

УДК 547.133 : 547.301

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИЯХ С КИСЛОРОДОМ

В. В. Вороненков

В обзоре рассмотрены причины, вызывающие напряженность двойной связи, обсуждено влияние напряжения двойной связи на поведение углеводородов при жидкофазном окислении и окислительной полимеризации. Библиография — 39 наименований.

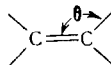
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	673
II. Окисление двойной связи с «цисоидным напряжением отталкивания»	673
III. Окисление двойной связи с «торзионным напряжением»	675
IV. Влияние склонности двойных связей к гомолизу на поведение углеводородов в реакциях с кислородом	678

I. ВВЕДЕНИЕ

Окисление углеводородов молекулярным кислородом в настоящее время привлекает к себе внимание большого числа исследователей. Из литературы¹⁻⁴, посвященной описанию этого процесса, следует, что научные проблемы окисления неразрывно связаны с общими вопросами строения и реакционной способности. В связи с этим нами рассмотрено влияние напряженной двойной связи на поведение углеводородов в реакциях с кислородом.

Известно⁵, что все заместители при двойной связи находятся в одной плоскости с олефиновыми углеродами и за нормальный угол



принимается угол в 120°. Отклонение от этого угла требует затраты энергии, т. е. ведет к повышению внутренней энергии системы. Таким образом, под напряженной двойной связью понимают такую двойную связь, которая, в отличие от «идеальной» геометрии двойной связи, имеет сильные угловые искажения, приводящие к повышенной энергии двойной связи системы. Такие системы обстоятельно были рассмотрены в обзоре Зефирова и Соколова⁶. Однако вопрос о влиянии напряженной двойной связи на реакционную способность углеводородов в реакции с кислородом авторы не затронули. Цель настоящего обзора — восполнить существующий пробел.

II. ОКИСЛЕНИЕ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ С «ЦИСОИДНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ ОТТАЛКИВАНИЯ»

Хечт и Виктор⁷, исследовав при помощи спектроскопии ПМР вращение метильных групп в *цис*-бутене-2, нашли, что оно затруднено сравнительно с аналогичным вращением в *транс*-бутене-2. Кроме того, они

доказали, что наиболее выгодной в энергетическом отношении конформацией *цис*-бутена-2 является скошенная конформация, которая полу-

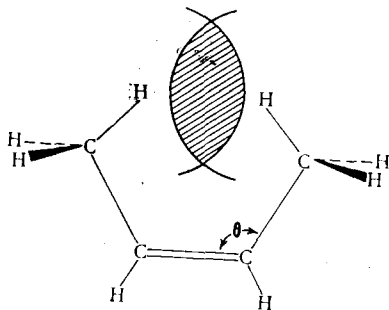


Рис. 1. Схема перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер в *цис*-бутене-2 (по данным ПМР⁷) расстояния C=C 1,38 Å; C—C 1,54 Å; C—H 1,06 Å ∠ CCC 120°; ∠ CCH 109,5°

чается из формы с заслоняющими двойную связь метильными протонами. В такой конформации *цис*-бутена-2 наблюдается довольно сильное перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер (рис. 1), ведущее к увеличению угла θ . Следует иметь в виду, что деформация угла θ между связями не локализуется, а распределяется по другим углам, в результате чего система в целом достигает минимума энергии. При этом происходит деформация остальных углов и увеличение напряженности двойной связи («цисонное напряжение отталкивания»). Экспериментально напряженность двойной связи можно оценить из термо-

химических данных, путем сравнения отрицательных теплот гидрирования олефинов (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что с увеличением объема алкильных групп в *цис*-положении олефина увеличивается отрицательная теплота гидриро-

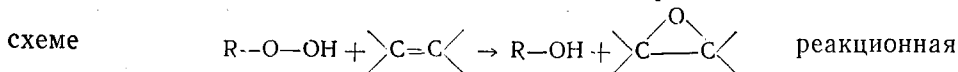
ТАБЛИЦА 1

Отрицательные теплоты гидрирования *цис-транс*-изомерных олефинов⁶

Соединение	$-\Delta H$ гидр., ккал/моль	Соединение	$-\Delta H$ гидр., ккал/моль
<i>цис</i> -Бутен-2	28,57	<i>цис</i> -Метил- <i>трет.</i> -бутилэтилен	30,8
<i>транс</i> -Бутен-2	27,62	<i>транс</i> -Метил- <i>трет.</i> -бутилэтилен	26,5
<i>цис</i> -Метилизопропилэтилен	28,60	<i>цис</i> -ди- <i>трет.</i> -Бутилэтилен	36,2
<i>транс</i> -Метилизопропилэтилен	27,76	<i>транс</i> -ди- <i>трет.</i> -Бутилэтилен	26,87

вания, что соответствует большей величине напряжения $\angle C=C \angle$ связи, а, значит, и большей величине отклонения валентного угла θ , который в *цис*-ди-*трет*-бутилэтилене составляет 136°. Основным следствием такого напряжения двойной связи является повышенная реакционная способность ее в реакциях.

Например, в реакции эпексидирования олефинов гидроперекисями в присутствии молибденового катализатора, протекающей по общей



способность *цис*-бутена-2 значительно выше реакционной способности *транс*-бутена-2 (табл. 2).

Аналогичная закономерность наблюдается и при эпексидировании циклоолефинов. Циклоолефины, имеющие напряженную двойную связь (норборнен, циклопентен), эпексидируются гораздо легче, чем циклоолефины, не имеющие напряженной двойной связи (циклогексен)⁹. *Цис*-полибутадиен окисляется кислородом более энергично, чем *транс*-полибутадиен¹⁰.

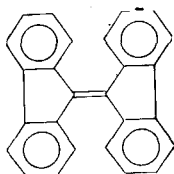
III. ОКИСЛЕНИЕ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ С «ТОРЗИОННЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ»

«Торзионное или крутильное напряжение» двойной связи возникает в результате поворота одного из фрагментов молекулы относительно двойной связи (рис. 2). Такой поворот влечет за собой уменьшение степени перекрывания p_z -атомных орбиталей.

Квантово-механические расчеты показывают, что энергия π -связи имеет наибольшее значение при максимальном перекрывании p_z -атомных орбиталей, что достигается при расположении их в одной плоскости. Отклонение осей p_z -атомных орбиталей от копланарности приводит к уменьшению степени перекрывания этих орбиталей и, в конечном счете, к возникновению бирадикального триплетного состояния. На графике (рис. 3) показано, как изменяется основной уровень N , первый триплетный уровень T и возбужденный уровень V в этилене при разной степени поворота половинок молекулы друг относительно друга^{11, 39}.

При увеличении угла поворота переходы $N \rightarrow V$ требуют меньшей энергии, то есть возбуждение идет при больших длинах волн, а триплетное состояние при угле поворота 90° становится энергетически более выгодным, чем синглетное.

Известно, что одним из путей гомолиза этиленовой связи, то есть сближения уровней основного N и триплетного T состояний, является уменьшение степени перекрывания p_z -атомных орбиталей π -связи (рис. 2). Такое состояние возникает в этиленовых связях с «торзионным напряжением», например, в 9,9'-дифлуоренилидене¹² (I):

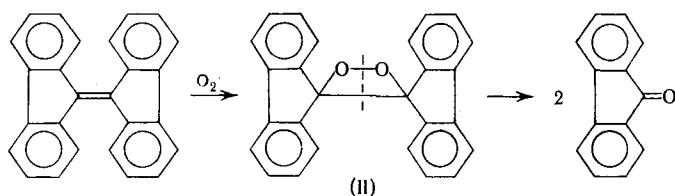


В молекуле этого соединения двойная связь напряжена за счет того, что левая и правая половинки молекулы повернуты друг относительно друга за счет отталкивания несвязанных атомов водорода в *пери*-положениях. Это приводит к уменьшению степени перекрывания p_z -атомных орбиталей, то есть к снижению спаривания (перекрывания) электронов π -связи и к увеличению степени гомолиза этой связи. Такие связи обладают повышенной склонностью к гомолитическим (радикальным) реакциям. Подтверждением этому может служить тот факт, что 9,9'-дифлуоренилиден легко обрывает реакционные цепи окисления бензальдегида, окисляясь при этом во флуоренон. Он также исключительно легко окисляется, во флуоренон кислородом воздуха в эфирном или в спиртовом растворе. Сенсибилизированное фотохимическое окисление 9,9'-дифлуоренилидена протекает с высокой селективностью и дает с выходом 91% флуоренон¹³. Окисление, вероятно, осуществляется через промежуточную стадию образования 1,2-диоксетанов по схеме (II):

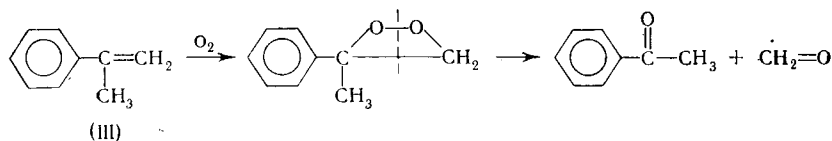
ТАБЛИЦА 2

Реакционная способность изомерных бутенов в реакции эпексидирования на молибденовом катализаторе⁸. Температура 50° , концентрация углеводорода $4,0 \text{ моль/л}$, концентрация катализатора $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Олефин	Константа скорости, $\text{л/моль} \cdot \text{сек}$	Относительная скорость
Бутен-1	$0,076 \cdot 10^{-3}$	1,00
<i>транс</i> -Бутен-2	$1,08 \cdot 10^{-3}$	14,2
<i>цис</i> -Бутен-2	$2,74 \cdot 10^{-3}$	36,0



Очевидно, по такой же схеме происходит окисление двойной связи α -метилстирола (III):



Интересно отметить, что скорость окисления двойной связи флуоренилидена в 720 раз больше скорости окисления двойной связи *транс*-4-

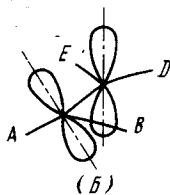
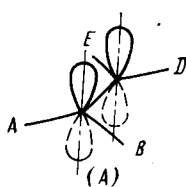


Рис. 2

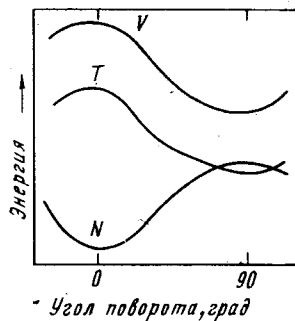


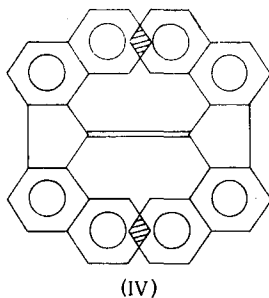
Рис. 3

Рис. 2. Схема перекрывания p_z -орбиталей: (А) — модель копланарного состояния; (Б) — модель напряженного состояния

Рис. 3. Изменение основного уровня N , первого триплетного уровня T и возбужденного уровня V этилена при вращении вокруг двойной связи¹¹

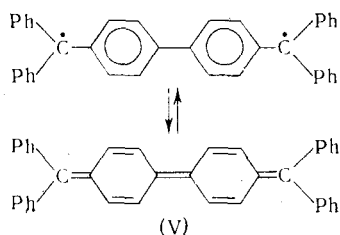
метил-пентена-2 — соединения, у которого полностью отсутствует торзионное напряжение двойной связи¹³.

Еще в большей степени гомолитические реакции характерны для двойной связи *бис*-дibenzo [α , i] флуоренилидена (IV):

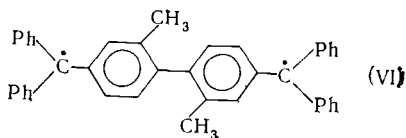


Этот углеводород обладает свойством ингибировать процессы автоокисления некоторых органических веществ, в частности бензальдегида, замедляет полимеризацию стирола, легко реагирует с кислородом в толуоле при освещении УФ-светом¹⁴.

К соединениям с торзионным напряжением двойных связей относится углеводород Чичибабина (V)¹⁵:



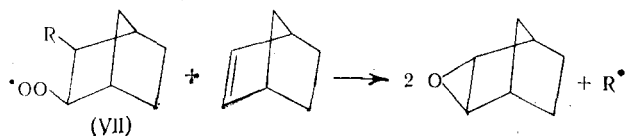
Этот углеводород довольно легко присоединяет кислород с образованием перекиси, но если в *o,o'*-положения бифенильной системы этого углеводорода ввести метильные группы (VI), он окисляется в перекись еще более энергично¹⁶:



За счет взаимодействия *o,o'*-метильных групп происходит полное распаривание *p*-электронов центральной π -связи бифенила¹⁷.

В циклоалкенах, особенно в бициклических, например в норборнене и его производных, благодаря условиям замыкания в цикл, возникают серьезные угловые деформации, которые приводят к напряжению двойной связи. «Несомненно,—пишут Зефилов и Соколов,—что изучение напряженных циклоолефинов может привести к открытию принципиально новых реакций»⁶. Этот прогноз в последнее время оправдался.

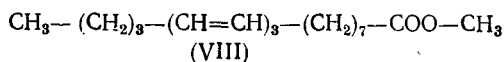
Окисление кислородом норборнена и его производных показало, что связь $C_{трет.}-H$ в них инертна¹⁸⁻²⁰. Однако в присутствии динитрила азо-изомасляной кислоты реакция окисления протекает довольно энергично. Продуктами окисления являются не гидроперекиси, как это имеет место при окислении циклоолефинов с ненапряженной двойной связью, а циклические окиси. Для объяснения этой реакции был предложен следующий механизм²⁰, согласно которому эпоксилирующим агентом является перекисный радикал, образовавшийся в результате присоединения свободного радикала R^{\bullet} к одному концу двойной связи и кислорода ко второму концу двойной связи. Такой перекисный радикал (VII) реагирует с исходным соединением с образованием двух молекул окиси.



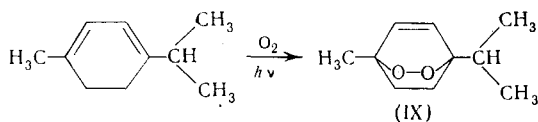
Взаимодействие радикала с напряженной двойной связью говорит о том, что она под действием напряжения склонна к радикальному распаду (частично гомолизована).

IV. ВЛИЯНИЕ СКЛОННОСТИ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ К ГОМОЛИЗУ НА ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИЯХ С КИСЛОРОДОМ

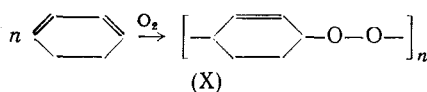
Весьма интересно рассмотреть с точки зрения гомолиза двойных связей реакции окисления сопряженных диеновых и полиеновых систем. Последние отличаются от моноолефинов и несопряженных полиенов тем, что они обычно не образуют гидроперекисей даже в тех случаях, когда метиленовая группа находится, на первый взгляд, в выгодном для окисления положении, как, например, в эфире элеостеариновой кислоты (VIII) ²¹.



Вместо этого наблюдается тенденция к присоединению кислорода к концам диенового участка с образованием кислородного мостика, как в трансаннулярных перекисях (IX) ²²:

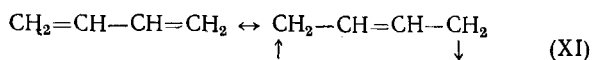


Может происходить также образование полимерных перекисей (X) ^{23, 24}:



Все вышеприведенные литературные данные наводят на мысль, что взаимодействие олефинов и полиолефинов с кислородом в значительной степени зависит от склонности связей окисляемого углеводорода к гомолизу.

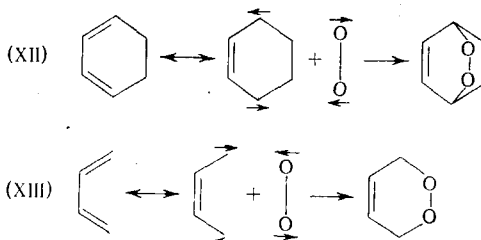
Известно, что в сопряженных диеновых системах, например, в дивиниле и циклогексадиене, соседние π -связи не остаются строго локализованными, а вступают друг с другом во взаимодействие, которое приводит к частичному перекрыванию p -электронов двойных связей в положении 2 и 3. В результате этого взаимодействия двойные связи 1—2 и 3—4 становятся частично распаренными (гомолизованными), что можно условно обозначить следующим образом:



В формуле справа (XI) стрелки под крайними углеродными атомами обозначают единичные электроны, а их противоположное направление — противоположный спин ^{25, 26}. Таким образом, распаривание электронов на концах диеновой системы приводит к ослаблению концевых связей, увеличивая их активность в радикальных реакциях. Очевидно, что правая формула соответствует возбужденному состоянию молекулы дивинила.

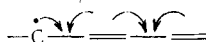
Из теории резонанса следует, что отдельные резонансные структуры не выражают физически реальных состояний молекулы²⁷. Признание частичного распаривания электронов двойных связей приводит к убеждению, что символами, которые использует теория резонанса, по-видимому, можно изображать возбужденное (реальное) состояние молекулы, и, что самое главное, предсказывать течение химических (гомолитических) реакций. Такой вывод подтверждают известные реакции окисления углеводородов, например бутадиена, циклогексадиена, циклогексена и эфира элеостеариновой кислоты.

Углеводороды — циклогексадиен (XII) и бутадиен (XIII) — дают с кислородом циклические перекиси, что можно представить следующей схемой:



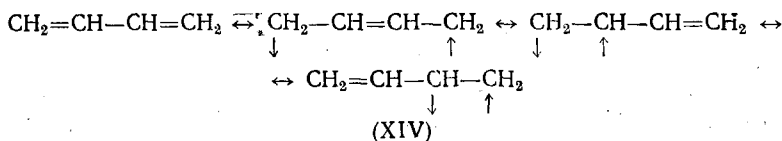
Правые граничные формулы для циклогексадиена и дивинила имеют большую энергию, чем обычные формулы, расположенные слева. При плоском расположении атомов в молекуле обе правые формулы отличаются различным распределением *p*-электронов и по своему характеру приближаются к триплетному бирадикальному состоянию, в котором этиленовые углеродные атомы не столь уже двоевязаны.

Идея распаривания электронов π -связи под действием свободного электрона в аллильных радикалах высказывалась еще в ранних работах Бэртона и Ингольда²⁸. В частности, процесс стабилизации радикала они рассматривали следующим образом: неспаренный электрон взаимодействует с электронным дублетом соседней π -связи, что приводит к частичному распариванию последней и к перераспределению электронов:



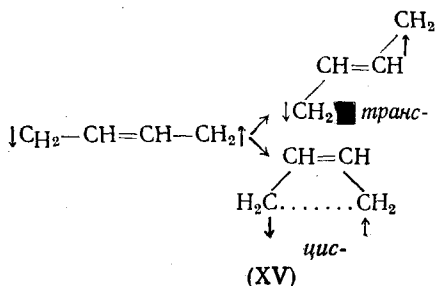
«В указанной работе, — пишет Ингольд, — основные выводы которой частично применимы ко всей теории органической химии, впервые было указано на связь мезомерии с принципом неопределенности и на тот факт, что движущей силой распределения электронов по цепи сопряжения является сила квантового происхождения»²⁹.

Из представлений о частичном распаривании электронов π -связи следует, что в дивиниле в возбужденном состоянии возможны следующие формы (XIV):



Очевидно, что 2—3 связь на $\frac{1}{2}$ имеет характер двойной связи, и вследствие этого маловероятно, чтобы вокруг этой связи могло происходить

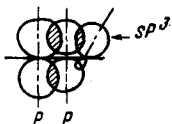
свободное вращение. В связи с этим возможно раздельное существование *цис*- и *транс*-систем дивинила (XV):



В *цис*-системе, ввиду того, что крайние группы подходят весьма близко, возможно образование гомокомплекса. По-видимому, увеличение содержания *цис*-формы дивинила при повышении температуры (например, в реакции диенового синтеза) происходит не в результате поворотной изомерии, а за счет увеличения веса *цис*-возбужденной формы.

Из приведенных фактов следует, что способность к гомолитическому распаду двойных связей в молекуле, пожалуй, играет не менее важную роль в реакции окисления углеводов, чем свойства радикала. Так, сопоставляя взаимодействие перокси-радикалов α -метилстирола, стирола и метилметакрилата с мономерами, Мэйо³⁰ пришел к выводу, что реакция окисления виниловых мономеров определяется в основном активностью двойной связи мономера.

Из высказанных выше соображений следует, что эффект сверхсопряжения α -СН-связей в олефиновых и алкилароматических углеводородах можно также объяснить способностью их к гомолизу (частичному распариванию электронов α -СН-связи). Известно, что при определенных допущениях взаимодействие α -СН-связей с π -электронами двойной связи, например в пропилене, оказывается аналогичным взаимодействию π -электронов в сопряженной системе. Это можно представить схемой³¹:



В схеме гибридные sp^3 -орбитали перекрываются с p_z -орбиталями двойной связи. Такое взаимодействие, по-видимому, должно приводить к частичному распариванию α -СН-связи, к ее частичному гомолизу. Способность к такому гомолизу наиболее эффективно будет проявляться в том случае, когда ось α -СН-связи и оси p -электронов будут полностью или почти параллельны, то есть в условиях, когда двойная связь не ослаблена влиянием стерических факторов. Частично распаренная (гомолизованная) α -СН-связь имеет гораздо большее сродство к электрону перокси-радикала, чем негомолитизованная α -СН-связь. Поэтому атака перокси-радикала в реакции автоокисления олефинов направлена на α -СН-связь. В моноолефинах двойная связь взаимодействует с α -СН-связями, гомолизуя их.

Следует отметить, что влияют друг на друга в схеме сверхсопряжения алкильная группа и двойная связь обоюдно. Например, замена в молекуле пропана этильного радикала на винильный приводит к тому, что метильная группа в пропилене значительно легче реагирует с кис-

лородом, чем метильная группа пропана. В то же время замена атома водорода в молекуле этилена на метильную группу приводит к тому, что двойная связь пропилена становится более реакционноспособной в реакции эпексидирования, чем двойная связь этилена. Так, отношения скоростей реакции эпексидирования для этилена, пропилена, изобутилена, триметилэтилена и тетраметилэтилена составляют следующий ряд: 1, 21, 30, 5600, 6000³².

Параллельно этому уменьшается потенциал ионизации, табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

 Потенциалы ионизации олефинов³³

Олефин	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Потенциал ионизации, эв	10,62	9,84	9,35	8,85	8,45

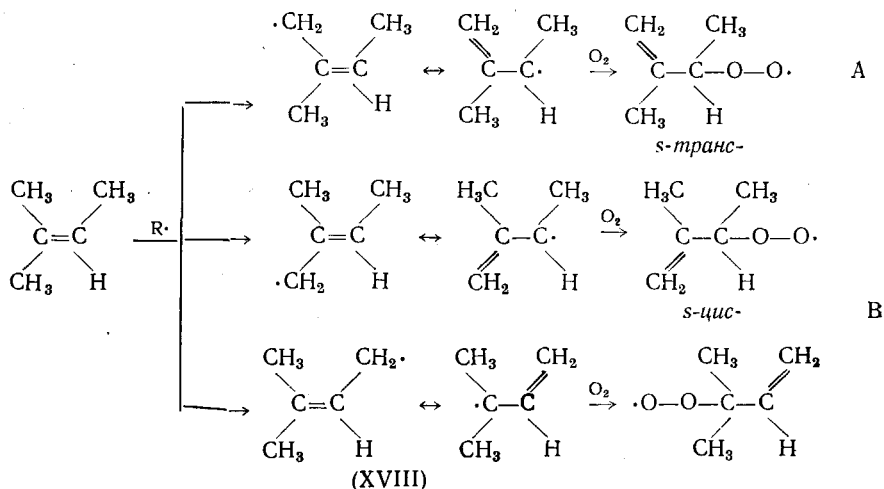
Увеличение количества метильных групп в молекуле приводит к падению ионизационного потенциала и к росту скорости эпексидирования.

Низкотемпературное автоокисление углеводородов типа триметилэтилена и тетраметилэтилена протекает через образование аллильного радикала.

Исследованием продуктов низкотемпературного окисления триметилэтилена при помощи спектроскопии ПМР было установлено, что при окислении триметилэтилена получаются две гидроперекиси — третичная (XVI) и вторичная (XVII)³⁴.



Образование двух типов гидроперекиси в продуктах окисления триметилэтилена можно объяснить на основе представлений о резонансе в углеводородных свободных радикалах изоолефина в формах (XVIII) А и В:



Возможность принять участие в реакции с кислородом равновероятна для каждого из указанных свободных радикалов, однако вероятность образования первичных гидроперекисей мала ввиду короткого времени жизни первичного аллильного углеводородного радикала. Из первичных радикалов образуются более стабильные — третичные и вторичные радикалы.

ТАБЛИЦА 4

Стехиометрический коэффициент* виниловых мономеров в полимеризации винилацетата при 50°C⁸⁶

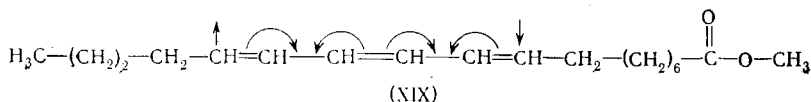
Мономер	$\mu_{\text{теор.}}$	$\mu_{\text{эксп.}}$	$\frac{\mu_{\text{эксп.}}}{\mu_{\text{теор.}}}$
Стирол	2,0	0,065	0,032
α -Метилстирол	2,0	0,65	0,32
1,1-Дифенилэтилен	2,0	1,77	0,88

* μ — стехиометрический коэффициент в уравнении $t_i = \mu \cdot z_0 / \omega_1$, где t_i — продолжительность периода ингибирования; z_0 — начальная концентрация ингибитора; ω_1 — скорость иницирования; μ — стехиометрический коэффициент.

Так как скорость радикального отрыва атома водорода от всех трех метильных групп триметилэтилена одинакова, то при всех прочих равных условиях число резонансных структур, образующихся для вторичного радикала, в два раза больше (*s-цис*-, *s-транс*-), чем для третичного. Поэтому статистическая вероятность принять участие в реакции с кислородом для вторичного радикала (форма А) значительно больше, чем для третичного (форма В). Этим, по-видимому, и объясняется образование в два раза большего количества вторичной гидроперекиси по сравнению с

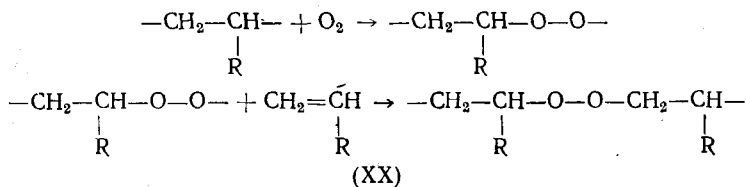
третичной. Таким образом, в рассматриваемом случае строение и соотношение гидроперекисей обуславливается только количеством резонансных структур углеводородных свободных радикалов.

Если имеется система сопряженных двойных связей, то взаимодействие π -электронов между собой, по-видимому, будет более сильным, чем взаимодействие двойной и α -СН-связей. Поэтому в диеновых системах гомолизируются (распариваются) в первую очередь π -связи, а не α -СН-связи. Примером этому может служить реакция окисления циклогексадиена. Так же, как циклогексадиен, окисляются эфиры элеостеариновой кислоты. Действительно, распаривание электронов в молекуле элеостеариновой кислоты может происходить следующим образом (XIX):



Радикальная ненасыщенность появляется преимущественно на концах диеновой системы, куда и направлено действие кислорода.

Интересно, что если к концам двойной связи присоединены фенильные кольца, то склонность к гомолизу растет и окисление двойной связи идет быстрее. Так, например, скорость окисления двойной связи кислородом при образовании полиперекисей увеличивается в следующем порядке: стиро́л, < α -метилстиро́л, < 1,1-дифенилэтилен³⁵. Полимеризация протекает по схеме (XX):



В табл. 4 представлены данные по кинетике радикальной полимеризации винилацетата с различными указанными выше мономерами ³⁶.

Радикальная полимеризация винилацетата с мономерами интересна тем, что с двойной связью различных по структуре мономеров взаимодействует один и тот же радикал. Поэтому различие в реакционной способности приведенных выше мономеров отражает прежде всего различие электронного состояния их двойных связей. У 1,1-дифенилэтилена двойная связь более ослаблена, чем у стирола. Это, вероятно, происходит под действием двух фенильных колец, которые оказывают более сильное гомолизирующее воздействие на π -связь. 1,1-Дифенилэтилен является структурным аналогом бензофенона, у которого π -связь карбонила значительно легче переходит в триплетное (бирадикальное) состояние, чем π -связь карбонила бензальдегида ³⁷.

Таким образом, гомолизу π -связи углеводородов способствуют стерические факторы (торзионное или угловое напряжение) и электронные факторы (влияние неполярных заместителей при двойных связях, способных к σ, π -или к π, π -сопряжению).

Следует отметить, что увеличение полярности этиленовой связи может даже привести к биполярному иону $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ - \text{C}^- \\ \diagdown \end{array}$, в котором враще-

ние вокруг центральной связи не приведет к уменьшению интеграла перекрывания между p -электронами, так как они сосредоточены в области одного атома углерода. В результате такого положения воздействие двойной связи на α -СН-связи уменьшается. Из этих представлений становится понятным, почему, например, скорость автоокисления 2-метилпентена-1 в 10 раз меньше скорости автоокисления 2-метилпентена-2 ³⁸: двойная связь поляризована только у первого из углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
2. С. Р. Сергиенко, В кн. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1954.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
4. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
5. Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, Теория валентности, «Мир», М., 1968.
6. Н. С. Зефирова, С. И. Соколов, Усп. химии, **36**, 243 (1967).
7. H. G. Hecht, B. L. Victor, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3333 (1968).
8. А. В. Бондаренко, Т. В. Циллюрик, М. И. Фарберов, И. И. Глазырина, Нефтехимия, **12**, 250 (1972).
9. В. А. Беляев, В. В. Вороненков, З. Н. Покровская, О. П. Яблонский, Там же, **14**, 439 (1974).
10. K. Gorke, K. Hesse, Chem. a. Ind., 1971, 596.
11. L. Burnell, Tetrahedron, **21**, 49 (1965).
12. Л. Ингрехем, В сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ., М., 1960, стр. 498.
13. W. H. Richardson, J. Org. Chem., **35**, 1216 (1970).
14. V. Franzen, H. Goschek, Lieb. Ann., **648**, 63 (1961).
15. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», М.—Л., 1968, стр. 900.
16. W. Theilacker, W. Ozegowski, Ber., **73**, 898 (1940).
17. В. В. Вороненков, Ю. Г. Осокин, Усп. химии, **41**, 1366 (1972).
18. В. В. Вороненков, Ю. Е. Шапиро, В. Д. Сухов, Е. А. Лазурин, ДАН, **215**, 101 (1974).
19. В. В. Вороненков, Л. Ю. Титова, Там же, **199**, 601 (1971).
20. Т. В. Филиппова, Э. А. Блюмберг, Л. И. Касьян, Там же, **210**, 644 (1973).
21. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ., М., стр. 132.
22. W. Bergmann, McLean. Chem. Revs, **28**, 367 (1947).

23. G. L. Bolland, Quart. Rev., 3, 1 (1949).
24. W. A. Waters, Ann. Rep. Chem. Soc., 1945, 142.
25. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начала органической химии, кн. 1, «Химия», М., 1969, стр. 254.
26. Е. Мюллер, Новейшие воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 279.
27. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
28. H. Burton, C. K. Ingold, Proc. Leeds Phil. Soc., 1, 421 (1929).
29. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 1023.
30. F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 80, 2465 (1965).
31. М. Дьюар, Сверхсопряжение, «Мир», М., 1965.
32. Р. Ландау, Нефтехимия, 7, 921 (1967).
33. И. В. Бодриков, З. С. Смолин, Усп. химии, 35, 816 (1966).
34. В. А. Беляев, О. П. Яблонский, В. В. Вороненков, З. Н. Покровская, Нефтехимия, 13, 715 (1973).
35. Г. Е. Могилевич, Ю. С. Мусабеков, Уч. зап. технолог. ин-та, г. Ярославль, 1971, т. 27, стр. 11.
36. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», М., 1966, стр. 30.
37. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, М., 1947.
38. М. И. Фарберов, Г. Д. Мантюков, С. И. Крюков, Нефтехимия, 4, 584 (1964).
39. Л. П. Залукаев, Обменные взаимодействия в органической химии, Воронеж, 1974.

Ярославский политехнический
институт