

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи



СЕМЕНОВА
Анна Леонидовна

**ПРОИЗВОДНЫЕ 3-БОРАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА:
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2006

Работа выполнена в лаборатории карбоциклических соединений
Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ
академик РАН

Юрий Николаевич Бубнов

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
доктор химических наук

Михаил Евгеньевич Гурский

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

профессор, доктор химических наук,
Владимир Всеволодович Веселовский
доктор химических наук,
Игорь Тимофеевич Чижевский

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:
им. М.В.Ломоносова

Химический факультет МГУ

Защита диссертации состоится 22 "декабря" 2006 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета К 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН по адресу: Москва, ГСП-1, 119991, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан "21" ноября 2006г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ИОХ
доктор химических наук



Юрий Васильевич Томилов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Настоящая работа является продолжением систематических исследований по химии аллильных, бициклических и каркасных соединений бора, проводимых в лаборатории карбоциклических соединений ИОХ РАН.

Одним из крупнейших достижений химии аллилборанов является открытие термической реакции триаллилборана с терминальными ацетиленами (аллилбор-ацетиленовая конденсация), приводящей к соединениям ряда 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена. Оказалось, что производные 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена и 3-борабицикло[3.3.1]нонана являются превосходными синтетическими блоками, и на их основе были созданы препаративные методы синтеза разнообразных карбо- и гетеросодержащих цикло- и полициклоалканов; они являются единственным источником получения соединений ряда 1-бораадамантана. Кроме того, указанные борабициклические соединения представляют собой уникальные модели для решения некоторых классических проблем стереохимии, а именно – изучения трансаннулярных взаимодействий и их влияния на конформационное поведение бицикло[3.3.1]нонанового скелета при введении в него атома бора.

Учитывая теоретическое значение и разнообразные сферы применения производных 3-борабицикло[3.3.1]нонана, представлялось важным дальнейшее систематическое исследование их стереохимии и использование в органическом синтезе для конструирования непредельных и циклических соединений, в том числе в оптически активной форме.

Цель работы. Разработка методов получения первых представителей ряда 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена в хиральной форме на основе аллилбор-ацетиленовой конденсации и их применение для синтеза оптически активных производных циклогексана и 3-гетеробицикло[3.3.1]нонана. Продолжение исследований в области конформационного анализа (кресло-ванна), молекулярной динамики (перманентной аллильной перегруппировки – [1,3]-сдвига бора и затрудненного вращения вокруг связи В-О, В-N) в 3-замещенных 3-борабицикло[3.3.1]нонанах, измерение активационных параметров этих процессов.

Научная новизна и практическая ценность работы.

— Впервые осуществлен синтез серии производных 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена в оптически активной форме и методом РСА определена их абсолютная конфигурация.

— На основе полученных хиральных борных структур разработаны эффективные препаративные методы синтеза труднодоступных оптически активных производных циклогексена.

— Энантиомерные производные 7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена применены в качестве стартовых веществ для получения оптически активных 3-тиа-, 3-селена- и 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-енов.

— Синтезирована серия новых аллилборирующих реагентов, содержащих бор-аллильный фрагмент в 3-м положении 3-борабицикло[3.3.1]нонанового каркаса и проведено исследование стереоселективности их реакций с производными циклогексана.

— С использованием метода двумерной ЯМР-спектроскопии химического обмена ($2D$ 1H - 1H EXSY) измерены активационные параметры [1,3]-сигматропного сдвига бора для серии 7 α -замещенных 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нонана, а также активационные параметры барьера внутреннего вращения метокси-группы в соответствующих 3-метокси-3-борабицикло[3.3.1]нонанах.

— Впервые проведено комплексное исследование (в растворе – методом ЯМР; в кристалле – РСА и в изолированном состоянии – ВЗРW91/6-31G* расчеты) конформационного поведения в производных 7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана, и получены доказательства участия вакантной 2p-орбитали атома бора в стабилизации конформации двойного кресла (трансаннулярное взаимодействие с 7 α -фенильной группой).

Апробация работы. Основные результаты докладывались на: 11-ой Международной конференции по химии бора (IMEBORON - XI), Москва, 2002; Международной научно-технической конференции "Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений", Alicycle, Самара, 2004; Международной конференции "Modern trends in organoelement and polymer chemistry", Москва, 2004; 3-м Европейском симпозиуме по химии бора (EUROBORON - 3), Прага, 2004; Молодежной научной школе-конференции по органической химии, Екатеринбург, 2004; I Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, 2005. 12-ой Международной конференции по химии бора (IMEBORON - XII), Сендай, Япония, 2005.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 5 статей и 12 тезисов докладов.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из трех глав: обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части. В приложении приведены данные физико-химических методов исследования полученных соединений. Работа изложена на 156 страницах и содержит схем рисунков и таблиц. Список литературы содержит ссылки на 30 научных публикаций.

Все рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС РАН членом-корреспондентом РАН М.Ю. Антипиным и к.х.н. К.А. Лысенко. Квантово-химические расчеты конформаций и топологический анализ функции распределения электронной плотности выполнены к.х.н. К.А. Лысенко (ИНЭОС РАН). Исследования динамических процессов методом ЯМР проводилось в рамках гранта ИОХ РАН к.х.н. П.А. Беляковым.

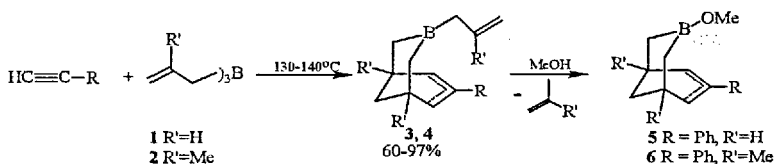
Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (НП-2878.2006.03), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-32465, 05-03-32953 и 05-03-33268), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 1).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

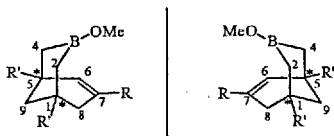
1. Хиральные производные 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена.

1.1. Синтез хиральных производных 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена.

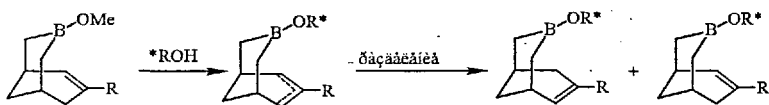
3-Борабицикло[3.3.1]нон-6-ены легко доступны на основе аллилбор-ацетиленовой конденсации – термической реакции триаллил- (1) или триметаллилборана (2) с терминальными ацетиленами. Ранее (в основном в ИОХ РАН) было продемонстрировано, что 7-замещенные 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ены (3 и 4, 5 и 6) — превосходные синтетические блоки для получения разнообразных циклических и каркасных систем. Дальнейшее применение такого рода бициклических боранов связано с их использованием для синтеза хиральных борорганических и органических соединений.



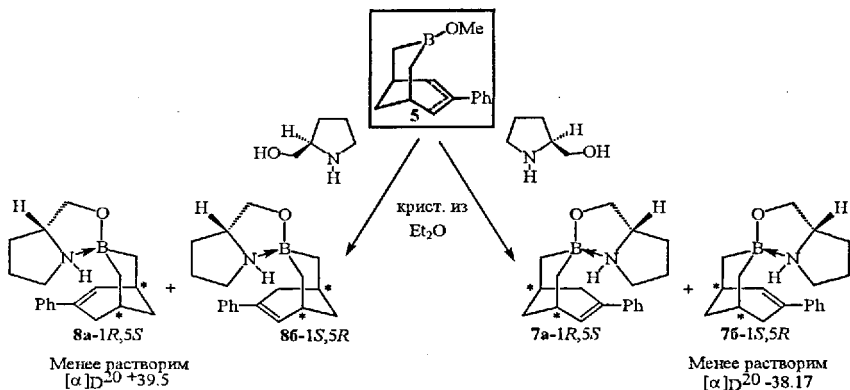
Бибциклические соединения (3 и 4, 5 и 6) отвечают точечной группе симметрии C_1 , имеют два асимметрических атома углерода в узлах жесткого каркаса и, следовательно, представляют собой пару зеркальных изомеров, отличающихся только расположением двойной связи.



Для расщепления этих соединений на оптические изомеры был применен классический метод, основанный на различной растворимости диастереомеров с оптически активными лигандами по следующей схеме:



Действием (*S*)-(+)- и (*R*)-(-)-пролинола на 3-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен 5 была получена смесь устойчивых на воздухе диастереомерных внутримолекулярных комплексов. Последующая четырехкратная перекристаллизация из диэтилового эфира дает соответствующие (1*S*,5*R*) и (1*R*,5*S*) – производные с диастереомерной чистотой 97% de и 98% de и удельным вращением $[\alpha]_D^{20}$ -38,17 и +39,5 (MeOH) соответственно. Полученная диастереомерная чистота (98%) (1*R*,5*S*)-диастереомера равна энантиомерной чистоте (*R*)-(-)-пролинола, использованного для диастереомерного расщепления.



Оптическую чистоту полученных комплексов контролировали с помощью спектроскопии ЯМР. Количественно диастереомерный избыток определяли интегрированием соответствующих сигналов (H-C=) в спектрах ЯМР ^1H (см. Рис. 1).

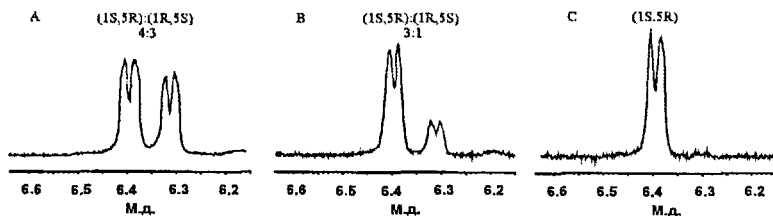
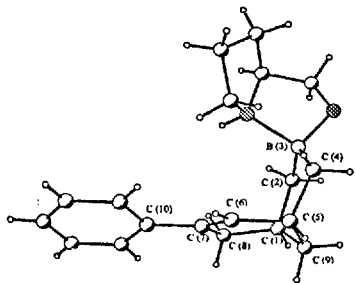


Рис.1. Фрагменты спектров ^1H ЯМР 2(*S*)-2[7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]тетрагидропиррола **7** с разным содержанием диастереомерных форм (200.13 МГц, CDCl_3 , область сигналов двойной связи): а) смесь диастереомеров (~1:1); б) смесь после первой перекристаллизации (*1S,5R*):(*1R,5S*) — 3:1; в) выделенная (*1S,5R*) -диастереомерная форма.

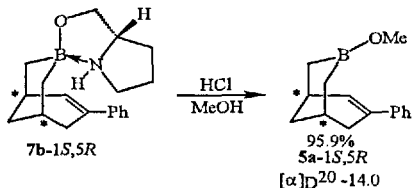
Такая же степень разделения достигается за 2 кристаллизации при использовании диастереомерно чистого **7b**-(*1S,5R*) в качестве затравки. Абсолютная конфигурация 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-енового фрагмента была установлена методом рентгеноструктурного анализа по известной конфигурации хирального лиганда (*S*)-(+)-пролинола (Рис.2).



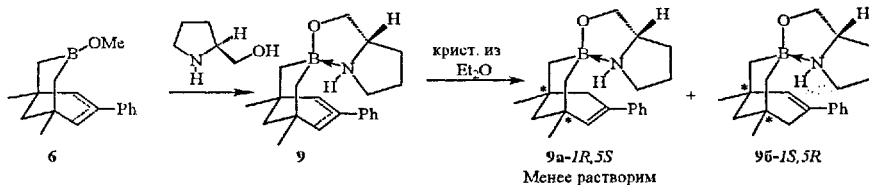
Основные длины связей (Å): O-B 1.490(5), N-B 1.698(6), C(2)-B 1.618(6), B-C(4) 1.616(6). Валентные углы ($^\circ$): O-B-C(2) 109.2(4), O-B-C(4) 111.8(4), C(2)-B-C(4) 114.4(4), O-B-N 98.4(3), C(2)-B-N 114.3(4), C(4)-B-N 07.7(4).

Рис.2. Молекулярная структура 2(*S*)-2[(*1S,5R*)-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]тетрагидропиррола **7b**.

Обработкой диастереомерно чистого комплекса **7b** метанольным раствором HCl был получен хиральный (*1S,5R*)-3-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен (**5a**), $[\alpha]_D^{20} -14$ (MeOH).



В результате реакции рацемического 1,5-диметил-3-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена **6** с (*S*)-(+)-пролинолом (ее 98%) и серии перекристаллизаций из смеси ТГФ/Et₂O (1:1) нам удалось выделить 2(*S*)-2[(*1R,5S*)-1,5-диметил-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]тетрагидро-пиррол (**9a**) с диастереомерной чистотой 98% и удельным вращением $[\alpha]_D^{18} +21.89$ (с = 1, MeOH).



Интересно отметить, что в этом случае менее растворимым оказывается диастереомер с конфигурацией (*1R,5S*) (Рис. 3), противоположной **7б**.

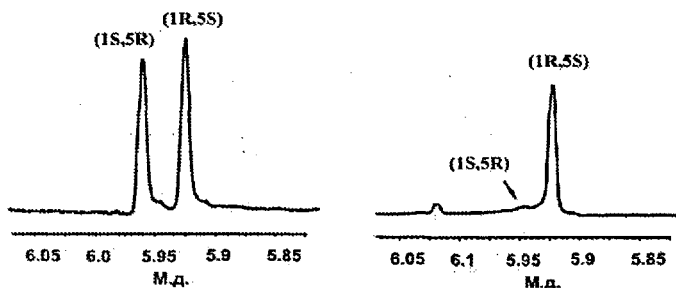
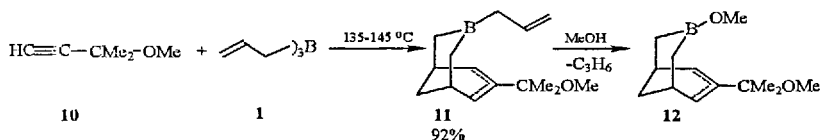
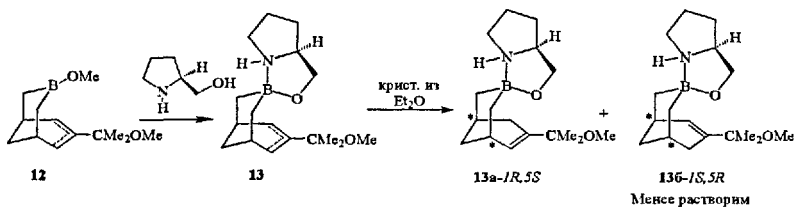


Рис 3. Фрагменты спектров ¹H ЯМР 2(*S*)-2[(*1S,5R*)-7-(2-метил-2-метоксиэтил)-3-борабицикло-[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]тетрагидропиррола **9** с разным содержанием диастереомерных форм: а) диастереомерная смесь **9a,б** (~ 1:1), б) индивидуальный *1R,5S*-диастереомер **9a** (de 98%) (200.13 МГц, CDCl₃, область сигналов двойной связи).

Оптически активный 2(*S*)-2[(*1S,5R*)-7-(2-метил-2-метоксиэтил)-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]тетрагидропиррол (**13б**) удалось выделить из смеси диастереомеров с (*S*)-(+)-пролинолом (с выходом 71% на один диастереомер) после первой же кристаллизации. Диастереомерная чистота этого соединения составила 98%, удельное вращение $[\alpha]_D^{25} -79.42$ (MeOH).





Абсолютная конфигурация 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-еновых фрагментов соединений **9a** и **13b** была установлена рентгеноструктурным анализом по известной конфигурации хирального лиганда (*S*)-(+)-пролинола (Рис. 4 и 5).

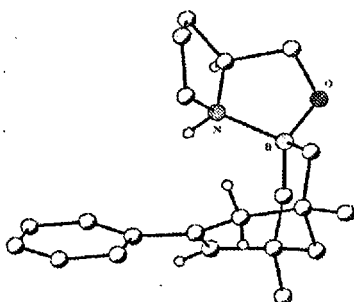


Рис. 4. Молекулярная структура 2(*S*)-2[(*IR,5S*)-1,5-диметил-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]-тетрагидропиррола **9a**.

Основные длины связей (Å): O-B 1.499(3), N-B 1.682(3), C(2)-B 1.618(4), B-C(4) 1.605(4). Валентные углы (°): O-B-C(2) 109.3(2), O-B-C 111.2(2), C(2)-B-C(4) 111.7(2), O-B-N 99.11(3), C(2)-B-N 110.19(19), C(4)-B-N 114.6(2).

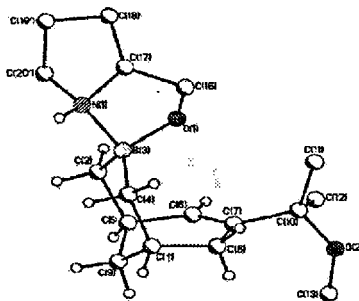
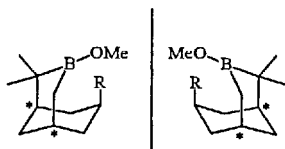


Рис. 5. Молекулярная структура 2(*S*)-2[(*IS,5R*)-7-(2-метил-2-метоксиэтил)-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ен-3-илоксиметил]-тетрагидропиррола **13b**.

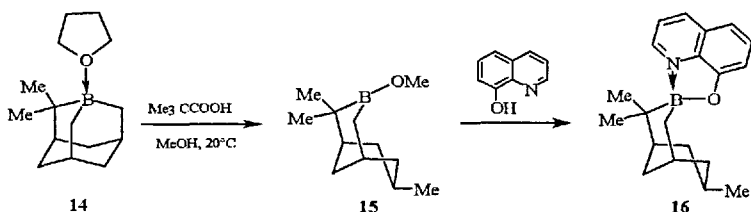
Основные длины связей (Å): O-B 1.498(3), N-B 1.652(4), B-C(2) 1.620(4), C(4)-B 1.609(4). Валентные углы (°): O-B-C(2) 116.2(2), O-B-C(4) 111.1(2), C(4)-B-C(2) 111.1(2), O-B-N 97.21(19), C(2)-B-N 106.62(19), C(4)-B-N 113.9(2).

В качестве другого ряда модельных объектов для получения хиральных борабициклических производных были выбраны 2,2-диалкил-3-борабицикло[3.3.1]нонаны.

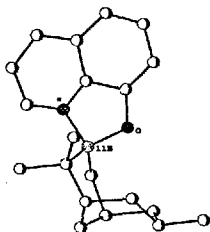


Единственным методом их синтеза является расщепление каркаса соответствующих 2,2-дизамещенных 1-бораадамантанов.

При действии метанола и каталитических количеств пивалиновой кислоты на 2,2-диметил-1-бораадамантан (14) происходит региоспецифическое расщепление незамещенной связи В-С с образованием 2,2,7 α -триметил-3-метокси-3-борабицикло[3.3.1]нонана (15) (согласно данным ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии), выход которого составил 83%, связь В-С_{трет.} при этом не затрагивается. Соединение 15 существует в конформации кресло-ванна (*кв*).



Обработка эфира 15 8-оксихинолином привела к внутримолекулярному комплексу 16, строение которого подтверждено рентгеноструктурным исследованием (Рис.6).



Основные длины связей (Å): N(1)-C(13) 1.320(2), N(1)-C(17) 1.359(2), O(1)-C(18) 1.335(2), O(1)-B(3) 1.544(2), N(1)-B(3) 1.637(2), B(3)-C(4) 1.605(2), C(2)-B(3) 1.628(2). Валентные углы (°): C(18)-O(1)-B(3) 111.1(1), O(1)-B(3)-C(4) 112.5(1), O(1)-B(3)-C(2) 111.3(1), C(4)-B(3)-C(2) 113.8(1), O(1)-B(3)-N(1) 97.3(1), C(4)-B(3)-N(1) 110.0(1), C(2)-B(3)-N(1) 110.8(1).

Рис. 6. Молекулярная структура (2,2,7 α -триметил-3-борабицикло[3.3.1]нонил-3)-8-оксихинолината (16).

К сожалению, нам не удалось найти условия расщепления на оптические изомеры 3-метокси-2,2,7 α -триметил-3-борабицикло[3.3.1]нонана (15), который предполагалось использовать для получения хирального аллилборирующего реагента. Вероятно, вследствие стерических факторов, данное соединение не образует достаточно устойчивых аддуктов с хиральными аминспиртами ((*S*)-(+)-пролинол, (*R*)-(-)-валинол, (*R*)-(+)-фенилalaniнол).

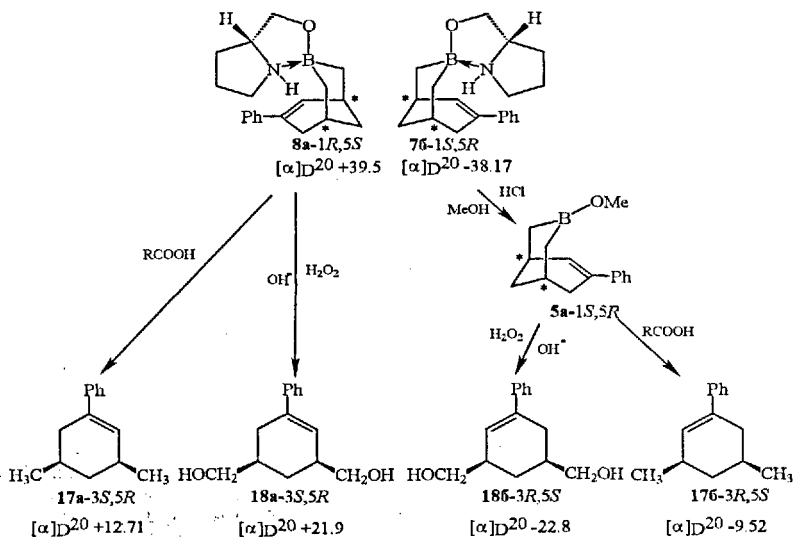
1.2. Синтез оптически активных производных циклогексена, 3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена, 3-тиабицикло[3.3.1]нон-6-ена и 3-селенабицикло[3.3.1]нон-6-ена.

Нагреванием (1*S*,5*R*)-3-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена (5а) с масляной кислотой синтезирован (3*R*,5*S*)-*цис*-3,5-диметил-1-фенилциклогексен (17б), $[\alpha]_D^{20} -9.52$ (MeOH).

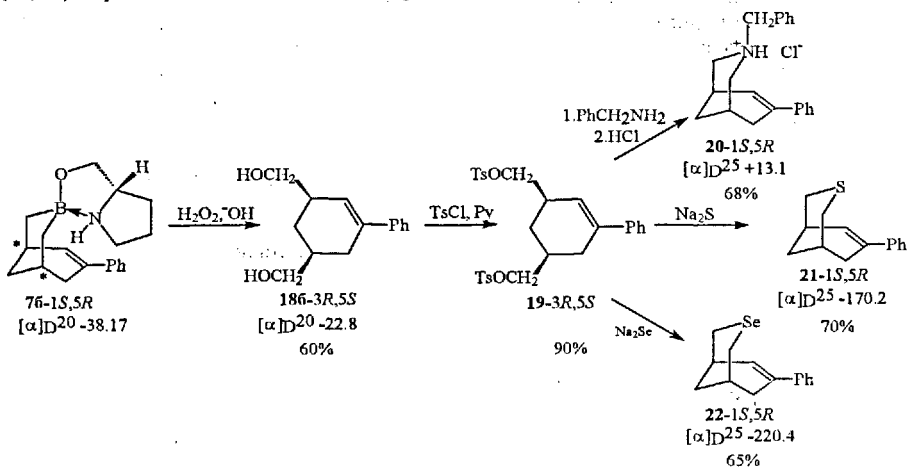
Бициклическое соединение 8а представляющее собой (1*R*,5*S*)-форму, было также использовано для получения соответствующего хирального производного циклогексана. Удельное вращение выделенного (3*S*,5*R*)-*цис*-3,5-диметил-1-фенилциклогексена (17а) составило $[\alpha]_D^{25} +12.71$ (MeOH).

При окислении оптически активных соединений 8а и 7б, а также 5а перекисью водорода в щелочной среде получают кристаллические диолы – (3*S*,5*R*)- (18а) и

(3*R*,5*S*)-*цис*-3,5-ди(гидроксиметил)-1-фенилциклогексен (186) с удельным вращением $[\alpha]_D^{20} +21.9$ (MeOH) и $[\alpha]_D^{20} -22.8$ (MeOH) соответственно.

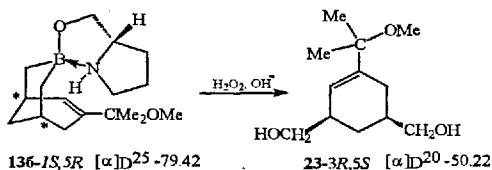


Диол 186 был переведен в *бис*-тозилат 19, который трансформировали действием бензиламина, сульфида или селенида натрия в производные (1*S*,5*R*)-7-фенил-3-азабицикло[3.3.1]нон-6-ена (20), (1*S*,5*R*)-7-фенил-3-тиабицикло[3.3.1]нон-6-ена (21) и (1*S*,5*R*)-7-фенил-3-селенабицикло[3.3.1]нон-6-ена (22) соответственно.



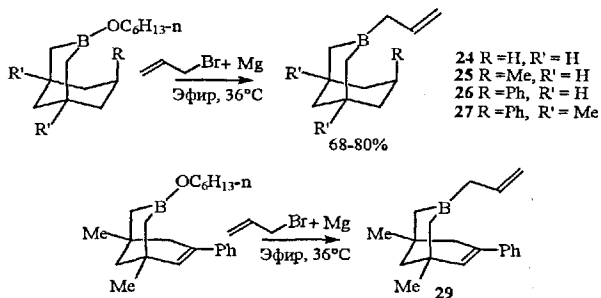
Следует отметить, что производные 3-аза-, 3-гиа- и 3-селенабицикло[3.3.1]нон-6-ена синтезированы в оптически активной форме впервые.

Полученный в результате окисления борабициклического производного **136** – (3*R*,5*S*)-*цис*-3,5-ди(гидроксиметил)-1-(2-метил-2-метоксизтил)циклогексен **23** представляет собой жидкость с удельным вращением $[\alpha]_D^{25} -50.22$ (MeOH).



2. Новые аллилборирующие реагенты.

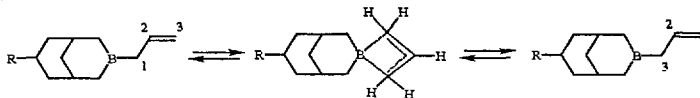
Реакцией обмена алкоксильной группы при атоме бора на аллильную нами синтезированы новые производные 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нонана и 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена.



Эти соединения крайне чувствительны к кислороду и влаге. Все они проявляют типичные свойства аллильных производных бора.

2.1. Перманентная аллильная перегруппировка.

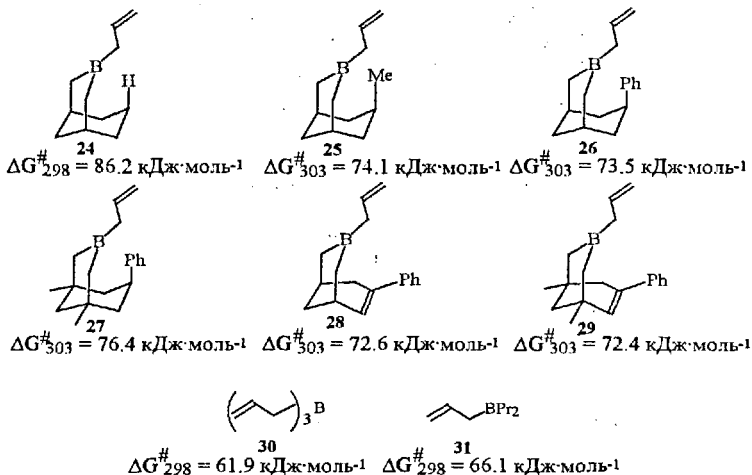
Как и в случае других аллилборанов, для 7 α -замещенных 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нонанов характерно состояние внутримолекулярной перманентной аллильной перегруппировки – [1,3]-сигматропного сдвига бора.



Методом двумерной ЯМР-спектроскопии химического обмена (2D 1H - 1H ESXY) были измерены активационные параметры для четырех 3-аллил-3-

борабицикло[3.3.1]нонанов (24-27) и двух 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-енов (28 и 29).

Как выяснилось, величины свободной энергии активации в бициклических соединениях 24-29 существенно выше (72-86 кДж/моль), чем в типичных аллилборанах 30 и 31 (61-66 кДж/моль). Высокие активационные барьеры перегруппировки можно объяснить тем, что основной фрагмент молекулы имеет бицикло[3.3.1]нонановую структуру, которая создает стерические препятствия в четырехчленном переходном состоянии аллильной перегруппировки.



2.2. Аллилборирование производных циклогексанола

Нами проведено исследование стереоселективности реакций 3-аллилированных бициклов на стандартных моделях – производных циклогексанола. Аллилборирование 2-метилциклогексанола как бициклическими производными, так и триаллилбораном приводит преимущественно к продуктам экваториальной атаки (Табл. 1). С 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нонаном получается 74-76% аксиального спирта, тогда как реакция с триаллилбораном протекает с большей селективностью, достигающей 94%, если она проводится в гексане. Эта же реакция в эфире приводит к смеси изомеров в соотношении 85:15.

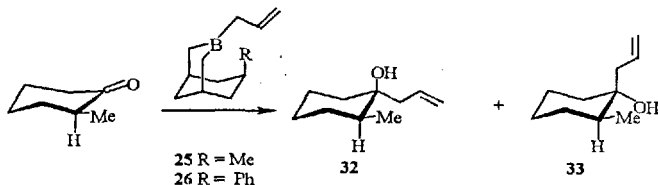
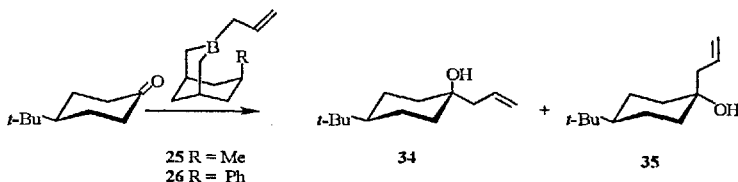


Таблица 1.

Аллилирующий агент	Растворитель	Соотношение спиртов по спектрам ^1H ЯМР (%)	
		Аксиальный спирт (32)	Экваториальный спирт (33)
	Et_2O	85	15
	Hexane	94	6
25	Et_2O	75	25
25	Hexane	74	26
26	Et_2O	76	24
26	Hexane	75	25

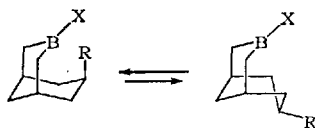
В тоже время, в реакции аллилборирования 4-трет-бутилциклогексанола бициклическими аллилборанами преобладает продукт с экваториальным расположением гидроксильной группы (Табл. 2).

**Таблица 2.**

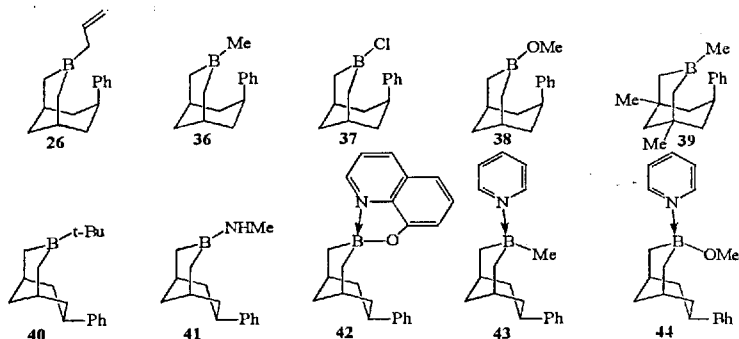
Аллилирующий агент	Растворитель	Соотношение спиртов по спектрам ^1H ЯМР (%) (ГЖХ)	
		Аксиальный спирт (34)	Экваториальный спирт (35)
25	Et_2O	23 (21)	77 (79)
25	Hexane	8 (5)	92 (95)
26	Et_2O	29 (31)	71 (69)
26	Hexane	16 (14)	84 (86)

3. Стереохимия производных 3-борабицикло[3.3.1]нонанна.

В последнее время, благодаря развитию динамической спектроскопии ЯМР и методов низкотемпературного рентгеноструктурного анализа, возникли более широкие возможности для детального изучения стереохимических свойств производных 3-борабицикло[3.3.1]нонанна. Так, уникальной структурной особенностью, выделяющей эти соединения среди прочих бицикло[3.3.1]нонанных производных, является преобладание в конформационном равновесии конформации кресло-кресло в с аксиальным заместителем в циклогексановом кольце.

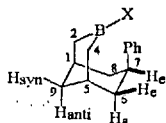


В ходе данного исследования мы синтезировали серию 7 α -фенил-3-борабиккло[3.3.1]нонанов (**26**, **36-44**) с различными заместителями при атоме бора и предприняли их комплексное исследование в растворе (ЯМР) и твердом состоянии (РСА), поскольку предполагалась возможность влияния агрегатного состояния соединений на их конформационное поведение. Мы ожидали получить дополнительные данные о строении бициклических органоборанов и выяснить причины стабилизации конформаций кресло-кресло. Мы предположили, что именно наличие у атома бора свободной орбитали обуславливает необычные стереохимические свойства 3-борабиккло[3.3.1]нонанов, в частности, трансаннулярные взаимодействия между атомом бора и заместителем в положении 7.

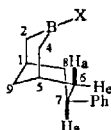


3.1. Анализ данных ЯМР.

В Таблице 3 приведены химические сдвиги ^1H ЯМР и константы спин-спинового взаимодействия соединений (**26**, **36-44**), которые могут быть разделены на две группы. Для соединений (**26**, **36-39**) сигнал атома водорода при C(7) представляет собой уширенный триплет с совпадающими КССВ ($^3J(7\beta) - (6\alpha(8\alpha)) \approx ^3J(7\beta) - (6\beta(8\beta))$), не превышающими 6.5 Гц).



кк



кв

Такие величины вицинальных констант соответствуют экваториальному расположению атомов H(7) и преобладающей аксиальной ориентации фенильной группы в кресловидной циклогексановой части бициклического каркаса и, следовательно, конформации двойного кресла для указанной серии 3-борабиккло[3.3.1]нонановых производных.

Таблица 3.

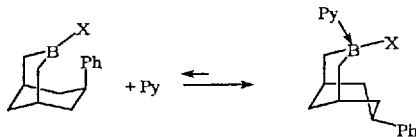
Химические сдвиги ^1H -ЯМР и абсолютные значения КССВ соединений 26, 36-44.

	26 ^a	36 ^b	37 ^b	38 ^b	39 ^b	40 ^a	4 ^a	42 ^b	43 ^c	44 ^c
$\delta\text{H-1,5}$	2.15	2.32	2.36	2.35	1.05	2.33	2.30 и 2.36	2.42	2.45	2.55
$\delta\text{H-4}\alpha, 2\alpha$	1.49	1.63	1.57	1.1	1.42	1.72	0.71 и 1.15-1.21	0.88	1.08	1.22
$\delta\text{H-4}\beta, 2\beta$	0.72	0.95	1.11	0.8	0.39	1.02	0.77 и 0.89	0.54	0.79	2.15
$\delta\text{H-6}\alpha, 8\alpha$	2.22	2.39	2.15	1.82	2.32	1.27	1.15-1.21	1.95-2.07	1.69	0.68
$\delta\text{H-6}\beta, 8\beta$	1.87	2.12	2.09	2.08	1.59	2.16	2.11	1.95-2.07	2.03	2.11
$\delta\text{H-7}$	2.84	3.10	3.03	2.88	3.15	2.83	2.77	2.87	2.89	2.99
$\delta\text{H-9anti}$	1.71	1.92	1.89	1.8	1.28	1.98	1.89	2.12	1.95	2.11
$\delta\text{H-9syn}$	1.41	1.58	1.47	1.4	1.16	1.23	1.26	1.32	1.15	1.39
$J^2(\text{H-2}\alpha, \text{H-2}\beta)$	-	-	-	-	-	-	15.62	-	-	-
$J^2(\text{H-4}\alpha, \text{H-4}\beta)$	17.41	17.67	18.02	17.32	17.15	18.03	15.22	13.21	13.07	16.78
$J^2(\text{H-6}\alpha, \text{H-6}\beta)$	13.98	14.25	14.42	13.8	13.97	14.05	-	13.62	13.51	13.7
$J^2(\text{H-9syn}, \text{H-9anti})$	12.37	12.6	13.01	12.76	12.35	12.95	12.82	12.81	12.73	12.6
$J^3(\text{H-6}\alpha, \text{H-7})$	5.96	5.4	5.61	6.5	5.4	9.9	11.61	12.82	13.1	11.8
$J^3(\text{H-6}\beta, \text{H-7})$	-	5.06	5.6	6.5	-	5.5	5.21	5.6	5.6	5.7
$J^3(\text{H-2}\beta, \text{H-1})$	5.5		6.01			5.61	6.01	4.8	5.65	2.09
$J^3(\text{H-6}\alpha, \text{H-5})$						3.52	-		3.54	3.2
$J^3(\text{H-6}\beta, \text{H-5})$						8.61	-		10.88	

^aC₆D₅CD₃, ^bCDCl₃, ^cPy-d₅

Преимущественная аксиальная ориентация фенильной группы в бициклах (26, 36-39) является наиболее удивительной структурной особенностью, отличающей эти соединения от их карбоаналогов, особенно если учесть величину конформационной энергии фенильной группы (для фенилциклогексана по разным оценкам от 11.29 до 12.29 кДж·моль⁻¹).

Действие на бициклические соединения комплексообразующего агента — пиридина вызывает образование в большей мере конформера с аксиальным Н(7), т.е. ваннообразной конформации циклогексанового кольца, о чем свидетельствует существенное увеличение $^3J(\text{H}6\alpha, \text{H}7)$ (от 6 Гц до 11 Гц) (Табл. 3).



Во вторую группу (40-44) входят соединения с преимущественной конформацией кресло-ванна, на что однозначно указывает значение КССВ (10-14 Гц) между Н(7) и Н(6 α) (диздральный угол близок к 180°).

Эта группа включает три соединения с четырехкоординированным атомом бора (с заполненной вакантной орбиталью), для которых наблюдается большое сходство в конформационных закономерностях с углеродными аналогами (3-метиламин-7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (41) представляет собой соединение с полностью заторможенной связью В-N). Единственным представителем производного 7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана с трехкоординированным атомом бора с преобладающей конформацией кресло-ванна является 3-*трет*-бутил-7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (40).

Химические сдвиги ЯМР ¹³С атомов С(9) для соединений 26, 36-39 лежат в интервале 34 – 37 м.д. Во второй группе, представленной соединениями (40-44), сигналы С(9) сдвинуты в сильное поле (31 – 33 м.д.). Естественно предположить, что, по аналогии с рядом бицикло[3.3.1]нонана, это связано с изменением конформации от *кк* к *кв*.

Предпочтительность конформации кресло-кресло в соединениях (26, 36-39) является энергетическим компромиссом между напряжением, связанным со стерическим 3,7-*эндо*-отталкиванием, и внутримолекулярным аттрактивным взаимодействием вакантной 2*p*-орбитали атома бора и 7-*эндо*-заместителя. Приведенные ниже данные РСА являются прямым свидетельством такого взаимодействия.

3.2. Рентгенодифракционные исследования и квантово-химические расчеты.

Для оценки влияния природы заместителя при атоме бора на конформацию 7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана в кристаллическом состоянии были проведены рентгенодифракционные исследования ряда соединений (26, 36, 37, 38, 41 и 42). Ранее методом РСА было установлено, что 3-метил-7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонан (36) имеет строение искаженного двойного кресла (M.E. Gurskii, A.V. Geiderikh, Yu.N. Bubnov, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko, I.D. Gridnev, R. Boese, D. Blaeser, *J. Organomet. Chem.* 2001, 636, 3).

В кристаллах соединений 36 (с Me группой при боре) и 37 (с группой Cl-V) реализуется конформация *кк*, стабилизированная за счет трансаннулярного

взаимодействия В...Ph. (Рис. 7) Вывод о наличии такого взаимодействия был сделан на основе анализа геометрии и исследования распределения электронной плотности.

Представлялось интересным проанализировать, как будет меняться характер и прочность взаимодействия В(3)...С(10) в случае заместителей при атоме бора, способных конкурировать с фенильной π-системой и "блокировать" вакантную орбиталь атома бора и, таким образом, ослаблять дативное В(3)...С(10) взаимодействие.

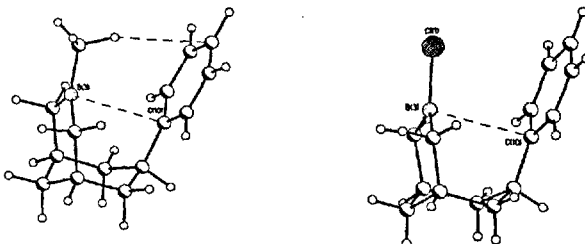


Рис. 7. Общий вид молекул 36 и 37 в кристалле.

Рентгенодифракционные исследования соединений 26, 38 и 41 показали, что только в случае 26 3-борабицикло[3.3.1]нонановый фрагмент имеет конформацию *кк* (Рис. 8), тогда как в 38 и 41, а также в 42, содержащем 4-координированный атом бора, реализуется конформация *кв* (Рис. 8,9).

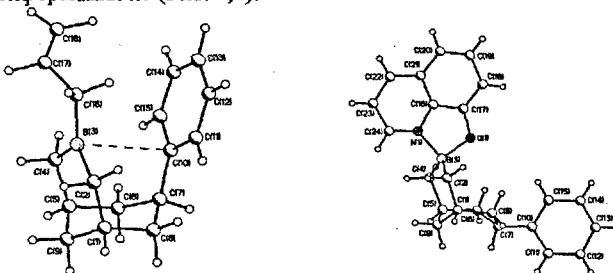


Рис. 8. Общий вид соединений 26 и 42.

Поскольку преобладание той или иной конформации в кристалле может быть обусловлено эффектами кристаллической упаковки, для соединений 36, 38 и 41 были дополнительно проведены квантово-химические расчеты (ВЗРW91/6-31G(d)) обеих конформаций.

Сравнение энергии конформаций *кк* и *кв*, показало, что наблюдаемые в кристаллическом состоянии конформации соединений 36, 38 и 41 отвечают минимумам энергии, хотя разница энергий *кк* и *кв* в 36 и 38 незначительна.

Как можно видеть из Таблицы 4, наиболее короткий контакт В...С (2.908(1)Å) реализуется в 37, тогда как в 38 и 41 контакты значительно длиннее (3.179 и 3.113Å). Некоторое удлинение В(3)...С(10) контакта в 26, по сравнению с 36, по-видимому, обусловлено увеличением стерического отталкивания в случае аллильного заместителя.

Топологический анализ $\rho(r)$ показал, что во всех соединениях, включая **38** и **41**, при конформации *кк* наблюдается перенос заряда с π -системы на вакантную орбиталь В(3), однако значения $\rho(r)$ ($0.047-0.075\text{e}\text{\AA}^{-3}$) в соответствующих критических точках (3,-1) в **38** и **41** несколько меньше. Оценка энергии внутримолекулярных взаимодействий на основе значений плотности потенциальной энергии в критических точках (3,-1) показывает, что при переходе от **26** к **38** энергия взаимодействий уменьшается практически в два раза: от 7,94 до 4,18 кДж / моль¹.

Таким образом, замена алкильного заместителя при атоме бора в 7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана на метокси или аминотетильную группы приводит к ослаблению дативного взаимодействия В...Ph, что оказывается достаточным для уменьшения доли конформации *кк* в равновесии $k\bar{k} \rightleftharpoons k\bar{v}$.

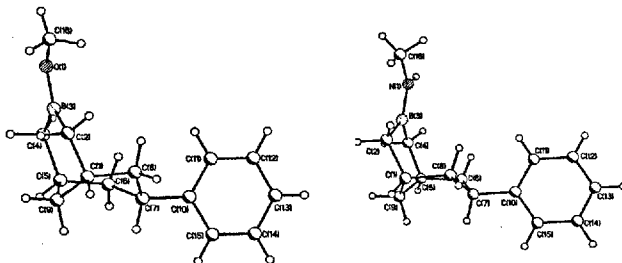


Рис. 9 Общий вид соединений **38** и **41**.

Проведенные рентгенодифракционные исследования и квантово-химические расчеты показали, что стабилизация конформации кресло-кресло в ряду производных 7- α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана достигается за счет слабых дативных взаимодействий В...Ph. Вклад таких взаимодействий определяется, в первую очередь, электрофильными характеристиками атома бора (заселенностью 2р-вакантной орбитали В), а не стерическими факторами.

3.3. Динамические процессы в производных 3-борабицикло[3.3.1]нонана.

Конформационные равновесия.

Особенностью бициклических боранов (**26**, **36-40**) является их высокая конформационная лабильность в растворе, которая проявляется в наличии равновесий, характерных для производных бицикло[3.3.1]нонана :

Таблица 4.

Основные геометрические параметры в кристалле и изолированных молекулах и разность энергий конформаций (ΔE) по данным ВЗРW91/6-31G(d) расчета.

Конформация	36 X=Me			26 X=AlI	37 X=Cl	38 X=OMe			41 X=NHMe			42 ^a X=hin ⁿ
	РСИ ^{а)}	ab ^{б)}	ab	РСИ	РСИ	РСИ	ab	ab	РСИ	ab	ab	РСИ
В(3)-С(2,4), Å	1.575(3)	1.581	1.581	1.598(4)	1.559(1)	1.574(2)	1.585	1.585	1.590(2)	1.591	1.593	1.598(3)
В(3)...С(10), Å	2.983(1)	3.026	n/a ^к	2.996(4)	2.908(1)	n/a	n/a	3.179	n/a	n/a	3.113	-
В-Х, Å	1.569(3)	1.576	1.576	1.594(5)	1.782(1)	1.358(2)	1.363	1.363	1.391(2)	1.409	1.409	1.619(3) N(1) 1.550(3) O(1)
С(7)-С(10), Å	1.538(3)	1.535	1.519	1.558(4)	1.5322(8)	1.514(2)	1.516	1.531	1.515(2)	1.519	1.538	1.505(3)
С(11)С(10)С(15)	116.9(2)	116.7	117.9	115.9(3)	116.95(5)	117.8(1)	117.9	117	117.9(1)	117.9	116.9	117.7(3)
С(2)В(3)С(4)	117.0(2)	117.4	117.8	116.8(3)	121.21(5)	120.3(1)	119	119.4	117.2(1)	117.2	118.4	113.6(2)
d _B ^{в)} , Å	0.076	0.0677	0.032	0.0684	0.0921	0.0425	0.0334	0.0627	0.0142	0.009	0.0478	-
d _C ^{в)} , Å	0.052	0.0521	0	0.0483	0.0473	0.0142	0	0.0432	0	0	0.0476	0.018
d ₁ ^{г)} , Å	0.299	0.273	0.3	0.29	0.27	0.245	0.38	0.26	0.45	0.48	0.3	0.51
d ₂ ^{ж)} , Å	-0.75	-0.75	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76	-0.75	-0.76	-0.76	-0.75
α ^{з)}	73	80.2	-	83	82	-	-	64.3	-	-	79	-
ΔE , кДж·моль ⁻¹		0	1.0385				0	2.4359			8.74	

а) Данные рентгенодифракционного исследования. б) Данные квантово-химического расчета.

в) Для соединения 42 представлены средние значения для трех независимых молекул г) Выход атома бора из плоскости атомов С(2), С(4) и Х.

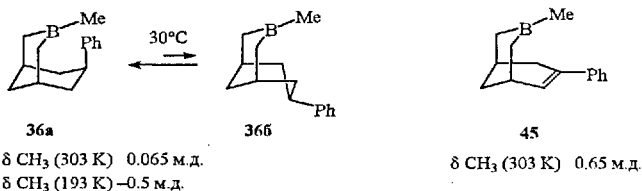
д) Выход атома С(10) из плоскости атомов С(11), С(7), С(15). е) Отклонение атома В(3) из плоскости атомов С(1)С(2)С(4)С(5).

ж) Отклонение атома С(9) из плоскости атомов С(1)С(2)С(4)С(5).

з) Угол между линией В(3)...С(10) и плоскостью фенильного кольца.

и) hin - 8-гидроксиинолиновый фрагмент.

к) n/a - нет attractive взаимодействия В(3)...С(10)



Так, в спектре ПМР **26** (303 К) сигнал атома водорода при С(7) представляет собой уширенный триплет триплетов с совпадающими константами ${}^3J(\gamma, 6\alpha) \approx {}^3J(\gamma, 6\beta) \approx 6$ Гц, тогда как расчетные значения констант для геометрии, полученной из данных РСА в конформации кресло-кресло, составляют ${}^3J(\gamma)-(6\alpha) (72^\circ) = 1.56$ Гц и ${}^3J(\gamma)-(6\beta) (42^\circ) = 5.71$ Гц.

С другой стороны, для дейтеропиридинового аналога комплекса **43** имеющего конформацию кресло-ванна, экспериментально были получены значения соответствующих КССВ ${}^3J(\gamma, 6) = 13.1$ Гц и ${}^3J(\gamma, 6\beta) = 5.6$ Гц.

Используя эти данные в качестве опорных величин для конформаций *кк* и *кв*, можно оценить содержание каждого конформера в конформационном равновесии. При 303 К соединение **36** находится в конформации *кк* на 76% и *кв* на 24%, что соответствует значению $\Delta G^\circ 2,84$ ккал/моль.

Изучение спектров ЯМР ${}^{13}\text{C}$ и ${}^1\text{H}$ в широком интервале температур (163 – 373 К) показало, что понижение температуры приводит к смещению указанного равновесия в сторону конформации кресло-кресло. Весьма эффектно это проявляется в изменении химического сдвига сигнала метильной группы соединения **36** в спектре ПМР при изменении температуры. В конформации *кк* протоны метильной группы сближены с центром плоскости фенильного кольца и должны быть сильно экранированы благодаря магнитной анизотропии. Так, при 303 К хим. сдвиг δCH_3 составляет 0.065 м.д., а при понижении температуры до 193 К этот сигнал смещается до -0.5 м.д. Для 3-метил-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена (**45**), где метильная группа практически не подвержена влиянию кольцевых токов фенильной группы, хим. сдвиг δCH_3 равен 0.63 м.д.

Вид зависимости химического сдвига метильной группы от температуры достаточно сложен (Рис. 10), что согласуется с теоретически ожидаемой экспоненциальной зависимостью из-за смещения равновесия на фоне обратной пропорциональности от куба расстояния до плоскости фенильного кольца.

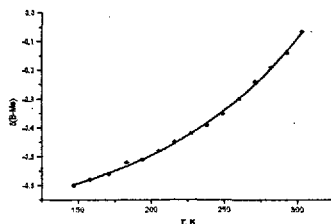


Рис.10. Температурная зависимость химического сдвига протонов метильной группы соединения **36** в спектре ПМР.

В спектрах ^{11}B ЯМР соединений при понижении температуры изменения химических сдвигов весьма незначительны. Так, при охлаждении раствора соединения **36** от 298 до 213 К $\Delta\delta$ составляет 1.3 м.д. (от 82.0 до 80.7 м.д.).

Затрудненное вращение вокруг связи В—О (N).

Исследование спектров ЯМР 3-метокси-7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нона **38** в широком диапазоне температур показало наличие молекулярной динамики, связанной с затруднением вращения метокси-группы вокруг связи В—О. Это наглядно проявляется в неэквивалентности атомов углерода С-1,5, С-2,4 и С-6,8 в спектрах ЯМР при понижении температуры (двойной набор сигналов с соотношением 1:1) (Рис. 11).

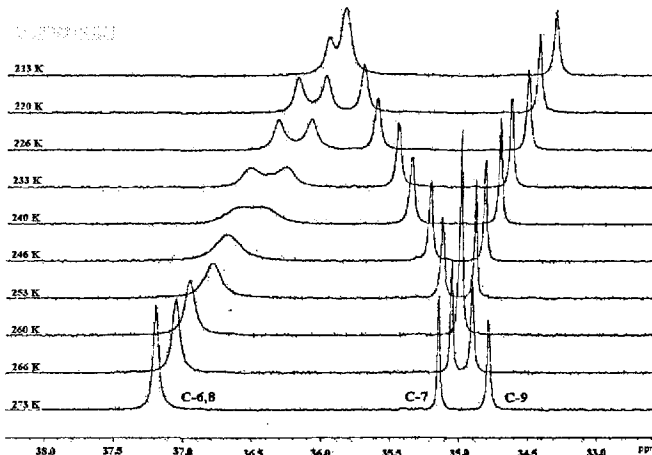
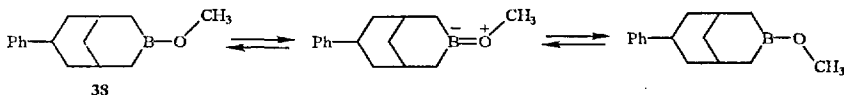
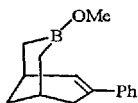


Рис. 11. Температурная зависимость спектров ЯМР ^{13}C 3-метокси-7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нона (**38**).



Наличие барьера вращения вокруг связи В—О объясняется π -связыванием вакантной $2p$ -орбитали атома бора и свободной электронной пары кислорода.

Активационные параметры для этого процесса были определены методом анализа формы линий и привели к следующим величинам: $\Delta H^\ddagger = 56.6 \pm 0.9$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = 19.7 \pm 4.3$ кДж/моль К; $\Delta G^\ddagger_{(298)} = 50.8 \pm 0.9$ кДж/моль. Интересно отметить, что для 3-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена (**46**), где *эндо*-циклические взаимодействия меньше, величина ΔH^\ddagger также существенно меньше.

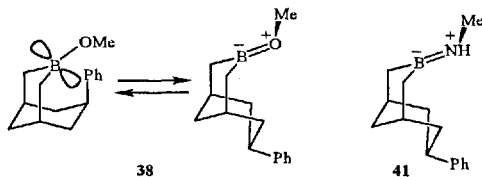


46

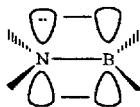
$$\Delta H^\ddagger = 48.5 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^\ddagger = -9.0 \pm 1.7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta G^\ddagger_{(298)} = 51.1 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$$



Для 3-метиламино-7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана (41) полное ингибирование свободного вращения вокруг связи B-N наблюдается уже при комнатной температуре. Это четко проявляется в неэквивалентности сигналов атомов углерода C-2,4, C-1,5 и C-6,8 в спектрах ЯМР ^{13}C и соответствующих атомов водорода в спектре ПМР (двойной набор сигналов с соотношением 1:1).



Полученные результаты позволяют объяснить данные РСА для соединений 38 и 41: перекрывание вакантной 2p-орбитали атома бора с электронной парой кислорода или азота приводит к исчезновению взаимодействия бора с 7 α -заместителем и к дестабилизации конформации кресло-кресло.

Таким образом, полученные нами результаты однозначно свидетельствуют, что пространственно затрудненные конформации кресло-кресло соединений ряда 7 α -фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана стабилизируются благодаря специфическому взаимодействию вакантной p-орбитали атома бора и π -электронов 7 α -фенильной группы.

Выводы

1. Получены первые хиральные производные 7-*R*-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена, отличающиеся только расположением двойной связи. Абсолютная конфигурация соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа.

а). Реализовано полное расщепление рацемического 7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена на оптические антиподы с удельным вращением $[\alpha]_D^{20}$ -38,17 (97% de) и $[\alpha]_D^{20}$ +39,5 (98% de) кристаллизацией его диастереомерных комплексов с (*S*)-(+)- и (*R*)-(-)-пролинолом.

б). Кристаллизацией диастереомерных аддуктов 1,5-диметил-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена, 7-метил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена и 7-(2-метил-2-метокси)этил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена с (*S*)-(+)-пролинолом получены энантимеры соответствующих борабициклических соединений с оптической чистотой 98%, 93% и 98% соответственно.

2. С использованием стандартных методов борорганической химии оптические антиподы 7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена трансформированы в оптически активные (*3R,5S*)- и (*3S,5R*)-*цис*-3,5-диметил-1-фенилциклогексены, а также (*3R,5S*)- и (*3S,5R*)-*цис*-3,5-дигидроксиметил-1-фенилциклогексены.

3. Бис-тозилат (*3R,5S*)-*цис*-3,5-дигидроксиметил-1-фенилциклогексена применен в качестве стартового вещества для получения первых оптически активных 3-аза-, 3-тиа- и 3-селенабицикло[3.3.1]нон-6-енов.

4. Синтезирована серия новых аллилборирующих реагентов, содержащих бораллильный фрагмент в 3-м положении 3-борабицикло[3.3.1]нонанового каркаса и исследована стереоселективность их реакций с производными циклогексанаона.

5. Методом двумерной ЯМР-спектроскопии химического обмена (2D ESXY) проведено измерение активационных параметров [1.3]-сигматропного сдвига бора для серии 7α-замещенных 3-аллил-3-борабицикло[3.3.1]нонанов. Полученные величины свободной энергии активации ΔG^\ddagger являются наибольшими из известных значений для аллильных производных бора.

6. Методом анализа формы линии определены активационные параметры (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , $\Delta G^\ddagger_{(298)}$) для барьера вращения вокруг связи В-О в 3-метокси-7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ене и 3-метокси-7α-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонане.

7. Исследования конформационного равновесия в растворе (ЯМР) и строения в кристалле (РСА) и изолированном состоянии (ВЗРВ91/6-31G* расчеты) серии бициклических соединений бора — 3-замещенных 7α-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нонана с различными группами в положении 3 показали, что трансаннулярные взаимодействия В...Ph, отвечающие переносу заряда от π-системы фенильной группы на вакантную р-орбиталь В, приводят к уникальной стабильности конформации кресло-ванна.

**Основное содержание диссертационной работы изложено
в следующих публикациях:**

1. M.E. Gurskii, A.L. Karionova, A.V. Ignatenko, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, Yu.N. Bubnov. The first preparation of (1*S*,5*R*)-(-)- and (1*R*,5*S*)-(+)-7-phenyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-enes and their application for synthesis of chiral cyclohexene derivatives. *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 2840-2846.
2. K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, M.E. Gurskii, Yu.N. Bubnov, A.L. Karionova, R. Boese. Characterisation of the B... π -system interaction *via* topology of the experimental charge density distribution in the crystal of 3-chloro-7 α -phenyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonane. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**, 40-44.
3. М.Е.Гурский, К.А. Лысенко, А.Л. Карионова, П.А.Беляков, Т.В.Потапова, М.Ю. Антипин, Ю.Н.Бубнов. Уникальная стереохимия производных 3-борабицикло[3.3.1]нонана. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2004 (9), 1884-1896.
4. Ю.Н.Бубнов, А.Л.Карионова, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин. Хиральные производные 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена. Получение, абсолютная конфигурация, применение в органическом синтезе. *Вестник Московского университета, Серия 2. Химия*, 2005, **46** (5), 292-299.
5. Yu. N. Bubnov, N.Yu. Kuznetsov, M. E. Gurskii, A. L. Semenova, G. D. Kolomnikova, and T. V. Potapova. Construction of nitrogen bicyclic and cage compounds with use of allylic organoboranes. *Pure Appl. Chem.*, 2006, **78**, 1357-1368.
6. A.L. Karionova, A.V. Geiderikh, S.Yu. Erdyakov, M.E. Gurskii, Yu.N. Bubnov. 3-Allyl-3-borabicyclo[3.3.1]nonanes. "*Eleventh international meeting of boron chemistry (IMEBORON-XI)*", July 28-August 2, 2002, Moscow, Russian Federation, Program and Abstracts, p.106.
7. А.Л.Карионова, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, М.Е.Гурский, Ю.Н.Бубнов. Исследование трансанулярных взаимодействий в производных 3-борабицикло[3.3.1]нонана. *Тезисы Международной научно-технической конференции "Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений" Alicycle 2004*, Самара, Россия, 25 – 30 мая, 2004, с. 285.
8. А.Л.Карионова, М.Е.Гурский, Ю.Н.Бубнов. Комплексы 2,2-диметил-1-борадамантана. Синтез, свойства, кристаллическая структура. *Тезисы Международной научно-технической конференции "Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений" Alicycle 2004*, Самара, Россия, 25 – 30 мая, 2004, с. 145.
9. А.Л.Карионова, М.Е.Гурский, Ю.Н.Бубнов. Оптически активные (1*S*,1*R*), (5*R*,5*S*) 7-фенил-3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ены, их применение для синтеза производных циклогексена. *Тезисы Международной научно-технической конференции "Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений" Alicycle 2004*, Самара, Россия, 25 – 30 мая, 2004, с. 146.
10. А.Л.Карионова, М.Е.Гурский, В.А.Пономарев, Ю.Н.Бубнов Каркасные и бициклические гидробораты. *Тезисы Международной научно-технической конференции "Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений" Alicycle 2004*, Самара, Россия, 25 – 30 мая, 2004, с. 147.
11. А.Л.Карионова, М.Е.Гурский, П.А.Беляков, Ю.Н.Бубнов. Динамические свойства производных 3-борабицикло[3.3.1]нонана. *Тезисы Международной научно-технической конференции Alicycle 2004*, Самара, Россия, 25 – 30 мая, 2004, с. 148.

12. A.L. Karionova, M.E. Gurskii, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, Yu.N. Bubnov. The first chiral 3-borabicyclo-[3.3.1]non-6-ene derivatives. *Abstracts of International conference "Modern trends in organoelement and polymer chemistry"*, Moscow, Russia, May 30 – June 4, 2004, P4.
13. A.L. Karionova, M.E. Gurskii, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, Yu.N. Bubnov. (1*R*,5*S*)-(+)- and (1*S*,5*R*)-(-)-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-ene. *Abstracts of The 3rd European Meeting on Boron Chemistry (Euroboron 3)*, Prahonice-by-Prague, Czech Republic, September 12-16, 2004, O51.
14. А.Л.Карионова, М.Е.Гурский, Ю.Н.Бубнов. Новые направления использования производных 3-борабицикло-[3.3.1]нонана в органическом синтезе. *Тезисы молодежной научной школы-конференции по органической химии*, Екатеринбург, Россия, 6 – 10 июня, 2004, с.32.
15. Yu.N. Bubnov, N.Yu.Kuznetsov, M.E. Gurskii A.L. Karionova, I. V. Zhun, A. F. Medvedev. Allylboranes: reactivity and recent results. *Abstracts of The 3rd European Meeting on Boron Chemistry Euroboron 3*, Prahonice-by-Prague, Czech Republic, September 12-16, 2004, L6.
16. Yu.N.Bubnov, M.E.Gurskii, A.L.Karionova, N.Yu.Kuznetsov, G.D.Kolomnikova, V.Potapova. Construction of Nitrogen Bicyclic and Cage Compounds with the Use of Allylic Organoboranes. *12th International Conference on Boron Chemistry*, Sendai, Japan, September 11-15, 2005, II-04.
17. А.Л.Карионова, М.Е.Гурский, Ю.Н.Бубнов, М.Ю.Антипин, К.А.Лысенко. Хиральные производные 3-борабицикло[3.3.1]нон-6-ена. Получение, абсолютная конфигурация, применение в органическом синтезе. *I Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва, 2005.

Подписано в печать 17 ноября 2006
Формат 60x90/16
Объем 1,5 п.л.
Тираж 100 экз.
Заказ № 20110627

Оттиражировано на ризографе в ООО «УниверПринт»
ИНН/КПП 7728572912\772801001
Адрес: 117292, г. Москва, ул. Дмитрия Ульянова, д. 8, кор. 2.
Тел. 740-76-47, 125-22-73.
<http://www.univerprint.ru>

