

На правах рукописи

Скит

Михайлова Ольга Игоревна

**СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ ИЗОЦИАНО- И
ИЗО(ХАЛЬКОГЕН)ЦИАНАТОЦИКЛОПОЛИЕНОВ**

02.00.04 - физическая химия

02.00.03 - органическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



**Ростов-на-Дону
2010**

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физической и органической химии Южного федерального университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,
Миняев Руслан Михайлович

доктор химических наук,
Душенко Галина Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Харабаев Николай Николаевич

кандидат химических наук,
Милов Алексей Александрович

Ведущая организация: Институт органической химии имени
Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится «**26**» февраля 2010 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148.

Автореферат разослан «**21**» января 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Морковник А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Производные циклополиенов, в которых осуществляются круговые миграции органических, элементо- или металлоорганических групп, относятся к наиболее важному классу структурно нежестких соединений, и их изучение имеет большое теоретическое и практическое значение. В данных системах реализуются разнообразные механизмы перегруппировок: $1j$ -, ij -сигматропные и гаптотропные сдвиги, нуклеофильное или электрофильное замещения, гомо- и гетеролитические процессы диссоциации-рекомбинации. Исследование динамических процессов, протекающих в таких циклополиенах, вносит существенный вклад в понимание природы связи элемент-углерод и закономерностей протекания низкобарьерных реакций, в изучение строения интермедиатов и структур переходных состояний перегруппировок, в развитие теории сигматропных сдвигов, в исследование ключевых стадий сложных химических и биохимических реакций, в решение проблем таутомерии, металло- и элементотропии. Кроме того, циклополиены являются органическими лигандами, образующими с металлами многообразные π - и σ -комплексы, находящие широкое применение в катализе, при создании материалов для молекулярной электроники и фотоники, их используют в качестве высокоселективных переносчиков различных функциональных групп, а в последнее время они рассматриваются и как перспективные кандидаты на прототипы молекулярных моторов, где тип и скорость круговых перемещений можно регулировать выбором системы или мигранта. Исследования современными квантово-химическими методами внутренней динамики таких молекул в их различных конформационных, топомерных или изомерных состояниях позволяют получать информацию, недостижимую другими физико-химическими методами, и существенно прояснять природу их структурной нежесткости.

Цель работы. Работа посвящена теоретическому исследованию методом теории функционала плотности (DFT) механизмов перегруппировок систематических рядов изоциано- и изо(халькоген)цианатоциклополиенов. Целями работы являлись поиск ранее неизвестных путей миграций элемент-центрированных заместителей по периметру циклополиеновых колец, а также установление влияния на механизм и активационные параметры миграций природы центрального атома мигранта, размера карбоциклической системы, характера замещения в мигранте и карбоцикле, стерических эффектов заместителей, растворителя.

Научная новизна. Впервые с помощью современных квантово-химических методов изучены миграции изоциано, циано, изо(халькоген)цианато, (халькоген)цианато и фталимидо групп в системах циклопропена, трифенилциклопропена, циклопентадиена, пентафенилциклопентадиена, циклогептатриена и гептафенилциклогептатриена.

Впервые обнаружен механизм 2,5-сигматропного сдвига изоциано группы при перегруппировке циклогептатриенилизонитрила в соответствующий нитрил.

Выявлены закономерности устойчивости в рядах $-NCX$ и $-XCN$ производных циклополиенов: изо(тио)цианаты значительно устойчивей изомерных (тио)цианатов $R_nC_nNCX \gg R_nC_nXCN$ ($X=O,S$), а изоселено(теллуру)цианаты, напротив, близки по энергии изомерным селено(теллуру)цианатам $R_nC_nNCX \sim R_nC_nXCN$ ($X=Se,Te$) ($n=3,5,7$, $R=H,Ph$).

Впервые найдены структуры переходных состояний, предшествующих образованию тесных ионных пар, для механизмов диссоциации-рекомбинации изо(халькоген)цианато производных трифенилциклопропена и гептафенилциклогептатриена в газовой фазе и в растворителе.

Показано, что введение объемных заместителей в циклополиеновую систему способно приводить к изменению механизма миграций азот-центрированных групп.

Практическая значимость. Исследование квантово-химическими методами миграций изоциано-, изо(халькоген)цианато и фталимидо заместителей в циклополиеновых системах способствует более глубокому пониманию природы химической связи углерод-азот и углерод-халькоген, развитию теории сигматропных сдвигов в циклополиенах, изучению механизмов органических реакций, протекающих с участием изоциано-, изо(халькоген)цианато и фталимидо групп. Вычисленные новые механизмы миграций изоциано и изо(халькоген)цианато групп в циклополиенах позволяют прогнозировать подобные процессы и в более сложных системах, важных для синтетической органической химии.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на Международных конференциях по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2007, 2009 г.г.), “Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности” (Санкт-Петербург, 2006 г.), Международных семинарах по магнитному резонансу (спектроскопия и томография) (Ростов-на-Дону, 2006, 2008 г.г.) и Конференциях студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2006, 2009 г.г.).

Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях в центральной печати и 7 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), выводов и библиографии. Объем диссертации - 112 стр., включая 18 таблиц и 24 рисунка. Библиография насчитывает 105 ссылок.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР НИИ ФОХ ЮФУ, при поддержке Минобрнауки (РНП 2.1.1/2371), грантов Президента РФ (НШ-3233.2010.3) и РФФИ (№ 06-03-32158). Квантово-химические расчеты проводились с использованием суперкомпьютерного центра НИИ ФОХ ЮФУ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

С помощью современных квантово-химических методов проведено систематическое исследование миграций изоциано, циано,

изо(халькоген)цианато, (халькоген)цианато и фталимидо групп в системах циклопропена, трифенилциклопропена, циклопентадиена, пентафенилциклопентадиена, циклогептатриена и гептафенилциклогептатриена.



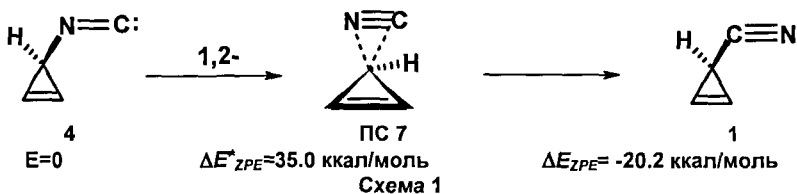
R = H, Ph; M = NC, CN, NCO, OCN, NCS, SCN, NCSe, SeCN, NCTe, TeCN, N(CO)₂C₆H₄ (фталимидо)

1. Исследование сигматропных сдвигов и изомеризаций в ряду изоциано- и цианоциклополиенов

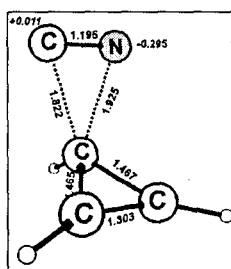
Методом DFT B3LYP/6-31G(d,p) изучены устойчивость и изомеризации циано- (1-3) и изоциано- (4-6) циклополиенов, которые существуют преимущественно в нитрильных формах. 3-Изоциано-1,2,3-трифенилциклопропен удалось экспериментально обнаружить в газовой фазе в следовых количествах при фрагментации 3-изотиоцианато производного в его масс-спектрах (Минкин В.И. и др. Изв. АН. Сер. Хим., 1998, 913). Изоцианоциклопентадиен ранее был получен путем фотолиза 6-азидофульвена в виде смеси изомеров, образующихся путем 1,5-сдвигов водорода (Banert K. et al. *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 3781).

Проведено теоретическое исследование электронной и пространственной структуры, относительной устойчивости соединений 1-6, их внутримолекулярных изомеризаций и сигматропных сдвигов. Показано, что структуры 1-6 отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). При этом циано изомеры устойчивее своих изоциано изомеров соответственно на ΔE_{ZPE} 20.2, 23.2 и 20.9 ккал/моль.

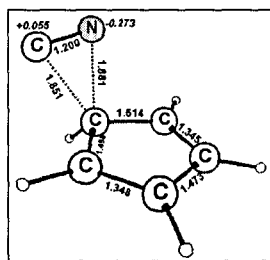
Расчеты показывают, что для превращения циклополиенилизонитрилов 4-6 в нитрилы 1-3 характерен механизм 1,2-сдвига через переходные состояния (ПС) 7, 8, 10 с энергетическими барьерами: $\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$ 35.0, 37.5 и 29.9 ккал/моль соответственно, близкими к экспериментально найденным для алкил- и арил-изонитрилов (Meier M. et al. *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 648) (схемы 1-3).



Для циклопентадиенил- и циклогептатриенилизонитрилов найден дополнительный, близкий по энергии активации конкурирующий механизм превращения в нитрилы – 2,5-сигматропный сдвиг (ПС 9, 11).



ПС 7, C_1 , $\omega_1 = -410 \text{ см}^{-1}$



ПС 8, C_1 , $\omega_1 = -374 \text{ см}^{-1}$

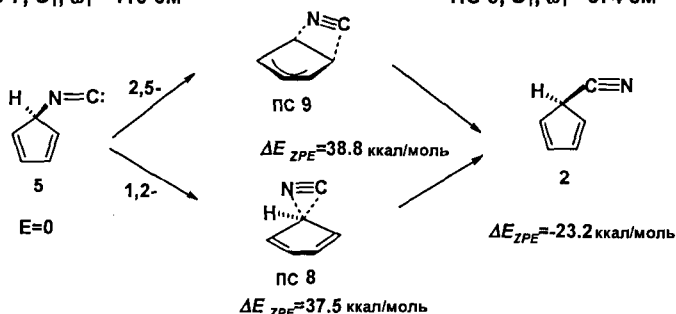


Схема 2

Подобные 2,5-сигматропные сдвиги не описаны в более ранних экспериментальных и теоретических работах. Величина барьера изомеризации $6 \rightarrow 3$ в газовой фазе (ΔE_{ZPE}° 26.4 ккал/моль) свидетельствует о возможности превращения изонитрила в нитрил при комнатной температуре за несколько часов.

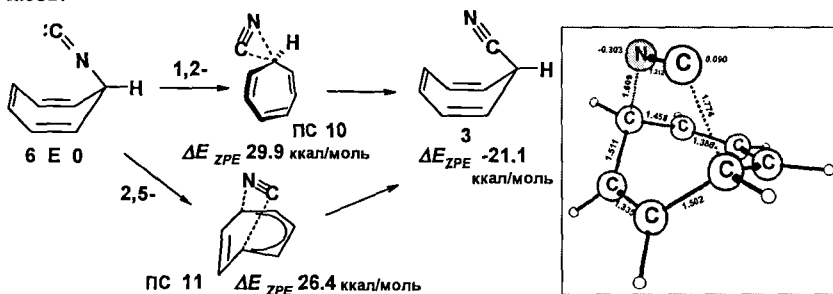


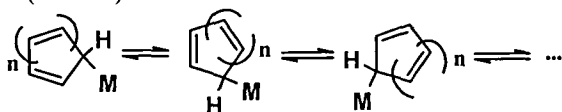
Схема 3

ПС 11, C_1 , $\omega_1 = -387 \text{ см}^{-1}$

Величины энергетических барьеров обратных переходов циклополиенилнитрил \rightarrow изонитрил показывают, что в условиях проведения химических реакций они не происходят.

В ряде производных циклополиенилнитрилов экспериментально найдены миграции циано групп. Для выявления механизмов подобных перегруппировок было проведено компьютерное сканирование различных путей миграций циано

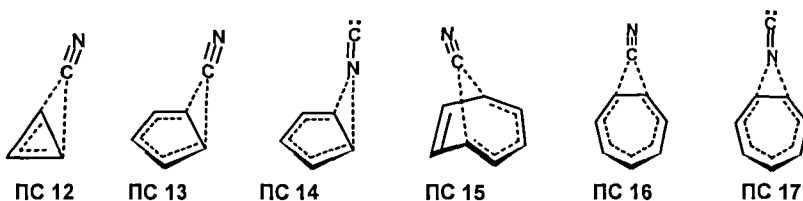
и изоциано заместителей по периметру колец трех-, пяти- и семичленных циклополиенов (схема 4).



$M=CN, NC$; $n=0$ (циклопропен), 1 (циклопентадиен), 2 (циклогептатриен)

Схема 4

На ППЭ цианциклопропена найдено ПС 12 для высокоэнергетических (ΔE_{ZPE}^\ddagger 72.2 ккал/моль) 1,3-сигматропных сдвигов циано группы. Структуры вычисленных ПС 13, 14 для 1,5-сигматропных сдвигов циано (ΔE_{ZPE}^\ddagger 34.4 ккал/моль) и изоциано (ΔE_{ZPE}^\ddagger 45.9 ккал/моль) групп в системе циклопентадиена типичны для сигматропных сдвигов. Рассчитанные энергии активации для миграций циано группы близки к экспериментальным значениям для таких миграций в инденовой системе (Batye P.J., Jones D.W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, 1986, 1479).



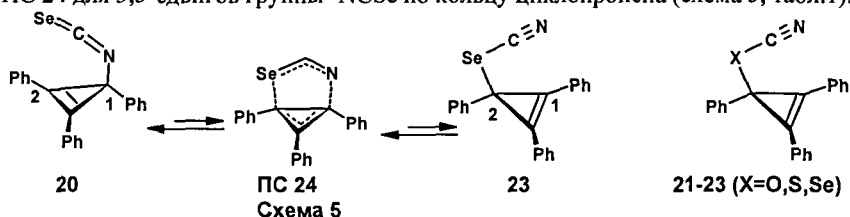
Для циано- и изоцианциклогептатриена локализованы структуры ПС 1,5-сигматропных сдвигов циано группы (15) (ΔE_{ZPE}^\ddagger 37.4 ккал/моль) и 1,7-сигматропных сдвигов циано (16) (ΔE_{ZPE}^\ddagger 49.9 ккал/моль) и изоциано (17) (ΔE_{ZPE}^\ddagger 31.3 ккал/моль) групп. Разрешенные по правилам сохранения орбитально симметрии Вудворда-Хоффманна 1,5-сигматропные сдвиги циано группы в системе циклогептатриена на 12.5 ккал/моль энергетически выгоднее, чем соответствующие 1,7-сигматропные сдвиги, что согласуется с экспериментальными данными, полученными для циано и дицианциклогептатриена (Spangler Ch.W. *Chem. Rev.*, 1976, 76, 187).

2. Миграции изоцианато, изотиоцианато и изоселеноцианато групп в циклополиеновых системах

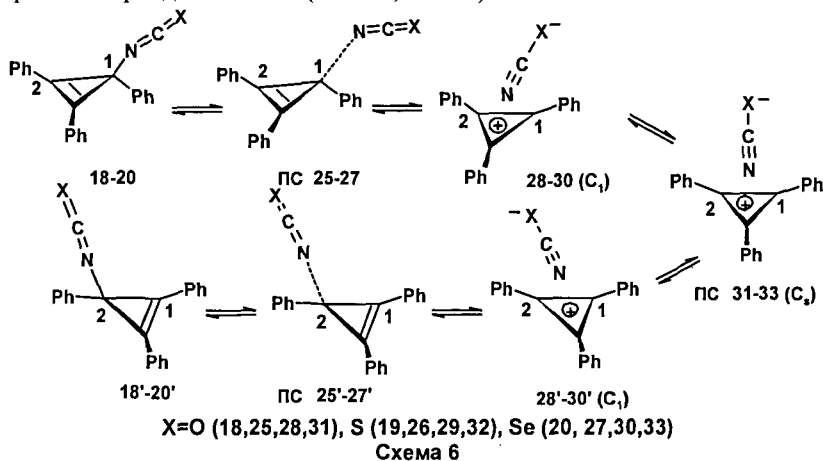
2.1. Перегруппировки 3-изо(тио,селено)цианато-1,2,3-трифенилциклопропенов

При помощи метода динамического ЯМР 1H , ^{13}C обнаружено, что в 3-изо(тио,селено)цианато-1,2,3-триарилциклопропенах происходят быстрые внутримолекулярные миграции групп $-NCX$ ($X=O,S,Se$) по периметру трехчленного кольца с энергетическими барьерами (ΔG_{298}^\ddagger , $CDCl_3$) 19.9, 14.5 и 13.4 ккал/моль соответственно.

Методом DFT B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны механизмы миграций изо(халькоген)цианато групп в кольце трифенилциклопропена. Согласно расчетам трифенилциклопропенизо(тио,селено)цианаты **18-20** (схема 6) устойчивей, чем цианаты **21-23** соответственно на ΔE_{ZPE} 24.5, 12.7 и 2.0 ккал/моль. На ППЭ изоселеноцианата **20** в газовой фазе локализована структура ПС **24** для 3,3-сдвигов группы -NCSe по кольцу циклопропена (схема 5, табл.1).

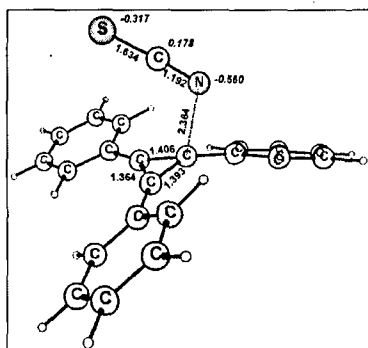


Для изо(тио)цианатов **18, 19** в газовой фазе и с учетом сольватации (CHCl_3 , модель поляризационного континуума (PCM)), а для изоселеноцианата **20** только в присутствии полярного растворителя найдены структуры ПС **25-27**, отвечающие механизму диссоциации-рекомбинации с образованием ионно-парных интермеdiатов **28-30** (схема 6, табл. 1).

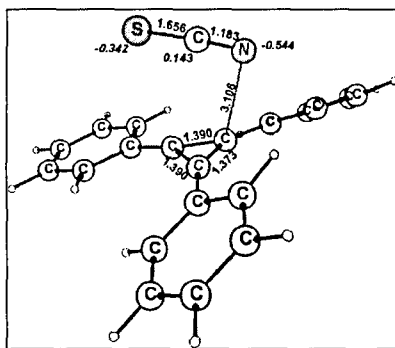


Ионно-парные интермеdiаты **28-30** симметрии C_1 подвергаются быстрой топомеризации (рассчитанные энергетические барьеры - ΔE_{ZPE}^\ddagger 0.5-1.3 ккал/моль) вследствие скольжения аниона NCX^- над плоскостью трехчленного кольца через ПС **31-33** со структурой C_s -симметрии. Структуры ПС, отвечающие 1,3-сигматропным сдвигам групп -NCX (X=O,S,Se) и 3,3-сдвигам групп -NCX (X=O,S) не найдены на ППЭ молекул **18-20**. Как следует из таблицы 1 в полярном растворителе (хлороформ, PCM) барьер миграций групп -NCX понижается на ~6 ккал/моль по сравнению с рассчитанным в газовой фазе, а для изоселеноцианата **20** механизм сигматропных сдвигов заместителя -NCSe меняется на механизм диссоциации-рекомбинации. Энергия активации

диссоциации уменьшается в ряду: $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{NCO} > \text{Ph}_3\text{C}_3\text{NCS} > \text{Ph}_3\text{C}_3\text{NCSe}$, что находится в согласии с данными, полученными методом ДЯМР.



ПС 26, C_1 , $\omega_1 = -105 \text{ см}^{-1}$



29, C_1 , $\omega_1 = 12 \text{ см}^{-1}$

Таблица 1. Рассчитанные энергетические барьеры миграций групп $-\text{NCX}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) в системе трифенилциклопропена в газовой фазе и в хлороформе (B3LYP/6-31G(d,p), PCM)^a

№.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ω_1^b , см^{-1}	№	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ω_1 , см^{-1}
18	0	19	18 (CHCl_3)	0	18
ПС 25	26.9	-102	ПС 25 (CHCl_3)	20.3	-188
28	25.0	10	28 (CHCl_3)	18.8	19
ПС 31	26.1	-21	ПС 31 (CHCl_3)	19.7	-20
19	0	18	19 (CHCl_3)	0	17
ПС 26	22.1	-105	ПС 26 (CHCl_3)	16.3	-197
29	20.1	12	29 (CHCl_3)	13.8	19
ПС 32	21.3	-22	ПС 32 (CHCl_3)	15.0	-21
20	0	15	20 (CHCl_3)	0	15
ПС 24	18.8	-195	ПС 27 (CHCl_3)	12.6	-254
23	2.0	23	30 (CHCl_3)	8.3	16
			ПС 33 (CHCl_3)	8.8	-22

Примечания. ^a $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ – относительная энергия с учетом энергий нулевых гармонических колебаний; ^b ω_1 – наименьшая величина гармонической колебательной частоты или величина единственной мнимой гармонической колебательной частоты.

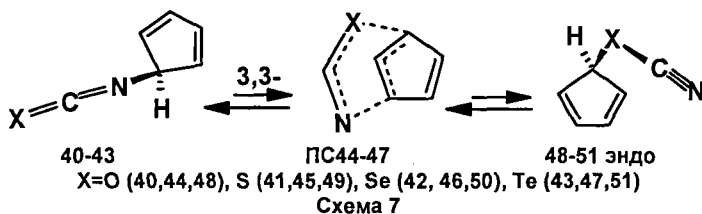
2.2. Перегруппировки циклопентадиенилцианатов, изоцианатов, их тио-, селено- и теллураналогов

Методом динамического ЯМР обнаружено, что пентафенилциклопентадиенилселеноцианат **34** претерпевает обратимую гетеро-перегруппировку Коупа (ΔG_{298}^\ddagger 20.9 ккал/моль, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) с образованием изомерного селеноцианата **35**, в котором происходят 1,5-сигматропные сдвиги $-\text{SeCN}$ группы по периметру пятичленного кольца (ΔG_{298}^\ddagger 16.7 ккал/моль, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$).

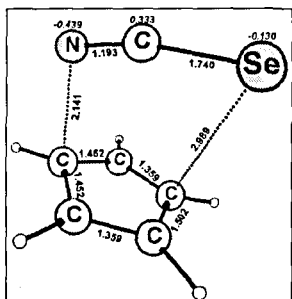
Пентафенилциклопентаденилизо(тио)цианаты ($\text{Ph}_5\text{C}_5\text{NCO}$ **36** и $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{NCS}$ **37**), напротив, являются структурно жесткими соединениями в шкале времени динамического ЯМР и не превращаются в изомерные (тио)цианаты ($\text{Ph}_5\text{C}_5\text{OCN}$ **38** и $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{SCN}$ **39**). (*Dushenko G.A. et al. Mendeleev Commun., 1995, 182*).

Для выявления причин различной устойчивости пентафенилциклопентаденилизо(халькоген)цианатов и их изомеров, а также механизмов миграций групп $-\text{NCX}$ и $-\text{XCN}$ в кольце циклопентадиена были проведены расчеты методом DFT B3LYP/6-31G(d,p) относительной устойчивости структур изомеров $\text{R}_5\text{C}_5\text{NCX}$ и $\text{R}_5\text{C}_5\text{XCN}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$; $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и энергетических барьеров возможных маршрутов миграций (для $\text{X}=\text{Te}$ использовался базис LanL2DZ). Согласно расчетам на соответствующих ППЭ находятся минимумы, отвечающие изоцианатным $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCX}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и цианатным изомерам $\text{H}_5\text{C}_5\text{XCN}$ (схема 7). Изоцианат **40** ($\text{X}=\text{O}$) и изотиоцианат **41** ($\text{X}=\text{S}$) устойчивее изомерных цианатов **48** и **49** на $\Delta E_{\text{ЗПЕ}}$ 28.6 и 9.1 ккал/моль соответственно. Подобным образом, изо(тио)цианаты $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{NCO}$ **36** и $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{NCS}$ **37** устойчивее изомеров $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{OCN}$ **38** и $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{SCN}$ **39** на $\Delta E_{\text{ЗПЕ}}$ 30.4 и 16.2 ккал/моль соответственно. Напротив, изоселеноцианат **42** и изотеллуруцианат **43** близки по энергии к изомерным селено(теллуру)цианатам **50** и **51** ($\Delta E_{\text{ЗПЕ}}$ -0.2 и 2.9 ккал/моль), так же как и замещенные аналоги **34**, **35** ($\Delta E_{\text{ЗПЕ}}$ 2.3 ккал/моль) (схемы 7, 8). Для выявления причин различной термодинамической устойчивости циклопентаденил(тио,селено,теллуру)цианатов был проведен анализ их молекулярных орбиталей. В цианате **48** и тиоцианате **49** ВЗМО состоят в основном из π -орбиталей циклопентадиенового фрагмента. В селено- и теллуруцианатах **50**, **51** ВЗМО делокализована как по Cp кольцу, так и на p_z -орбиталях атомов селена или теллура, что понижает энергию данных систем и, тем самым, стабилизирует селено- и теллуруцианатные изомеры.

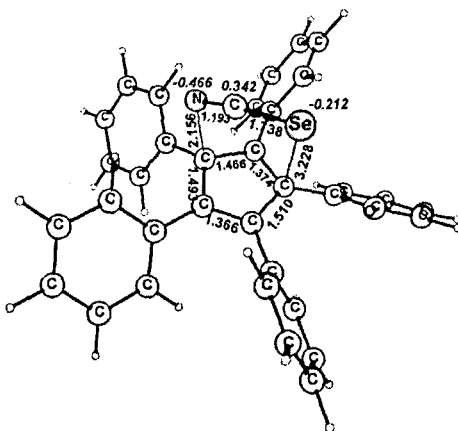
Были также рассчитаны энергетические барьеры взаимопревращения изоцианатов $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCX}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и соответствующих цианатов $\text{H}_5\text{C}_5\text{XCN}$ (схема 7).



Расчеты показывают, что данная перегруппировка в изоцианатах $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCX}$ **40-43** осуществляется по механизму 3,3-сдвига через ПС **44-47** с энергетическими барьерами существенно зависящими от типа атома X в мигранте. Энергия активации ($\Delta E_{\text{ЗПЕ}}^{\ddagger}$, ккал/моль) для 3,3-сдвига уменьшается в ряду: $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCO}$ (45.9) > $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCS}$ (30.5) > $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCTe}$ (26.5) > $\text{H}_5\text{C}_5\text{NCSe}$ (23.9), что подтверждает данные эксперимента о структурной жесткости соединений **36**, **37** и быстром взаимопревращении соединений **34** \rightleftharpoons **35**.

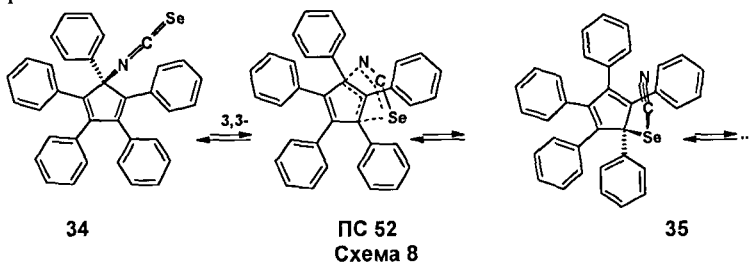


ПС 46 C_1 , $\omega_1 = -210 \text{ cm}^{-1}$



ПС 52 C_1 , $\omega_1 = -197 \text{ cm}^{-1}$

По данным расчетов энергия активации 3,3-сдвига группы -NCSe в пентафенилциклопентаденилизоселеноцианате **34** через ПС 52 (схема 8) составляет $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ 17.9 ккал/моль в газовой фазе, что согласуется с данными эксперимента.



34

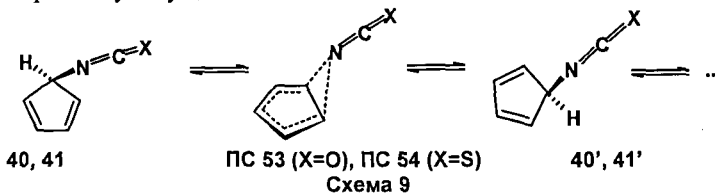
ПС 52

35

Схема 8

При сравнении расчетных данных для незамещенного (**42**, $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ 25.5 ккал/моль) и пентафенилциклопентаденилизоселеноцианата (**34**, $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ 17.9 ккал/моль) видно, что барьер 3,3-сдвига группы -NCSe снижается на 7.6 ккал/моль для последнего, что связано с лучшей делокализацией заряда в ПС 52, несущем пять фенильных заместителей по сравнению с ПС 46.

В циклопентадиеновой системе миграции групп -NCX и -XCN в каждом из изомеров могут осуществляться по нескольким механизмам.



40, 41

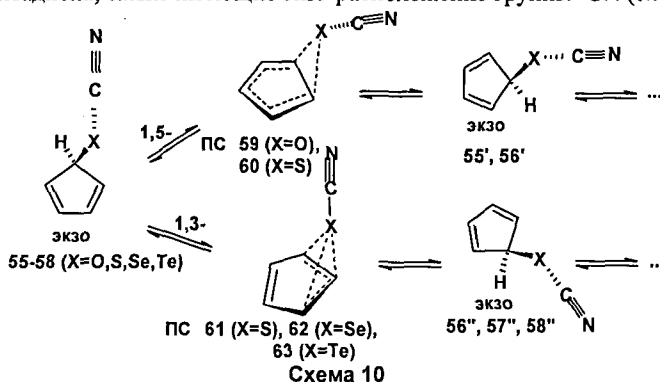
ПС 53 (X=O), ПС 54 (X=S)

40', 41'

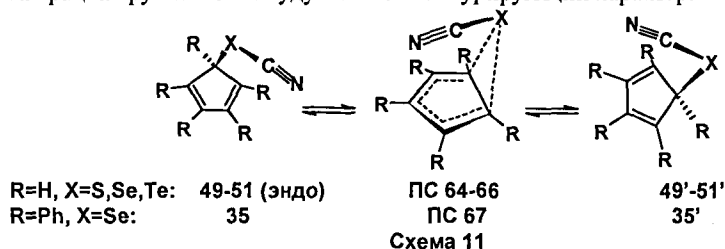
Схема 9

По данным расчетов в изо(тио)цианатах **40**, **41** ($X=O,S$) на ППЭ локализованы структуры ПС **53**, **54** для 1,5-сигматропных сдвигов групп $-NCO$ и $-NCS$ (ΔE_{ZPE}^\ddagger 42.9 и 40.0 ккал/моль соответственно, схема 9), причем для селено- и теллураналогов такие ПС не найдены.

На ППЭ экзо-конформеров цианата **55** и тиоцианата **56** найдены структуры ПС **59**, **60** для 1,5-сдвига мигранта $-XCN$ ($X=O,S$) по кольцу цикlopentадиена, также имеющие экзо-расположение группы $-CN$ (схема 10).

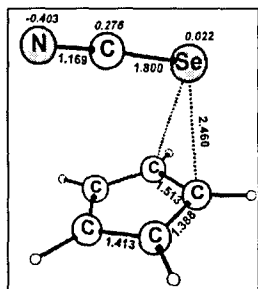


В эндо-конформерах **49-51** также возможен 1,5-сдвиг халькоген-центрированного заместителя $-XCN$ ($X=S,Se,Te$) в цикlopentадиеновой системе через ПС **64-66** (схема 11) с эндо-расположением группы $-CN$. Таким образом, в обоих конформерах цикlopentадиенилтиоцианата **50** и **56** могут осуществляться 1,5-сдвиги тиоцианатного мигранта с барьерами ΔE_{ZPE}^\ddagger 24.0 и 21.0 ккал/моль соответственно, однако с учетом того, что экзо-конформер **56** на 0.6 ккал/моль устойчивей эндо-конформера **50**, вероятнее всего, процессы миграции группы $-SCN$ будут носить конкурирующий характер.

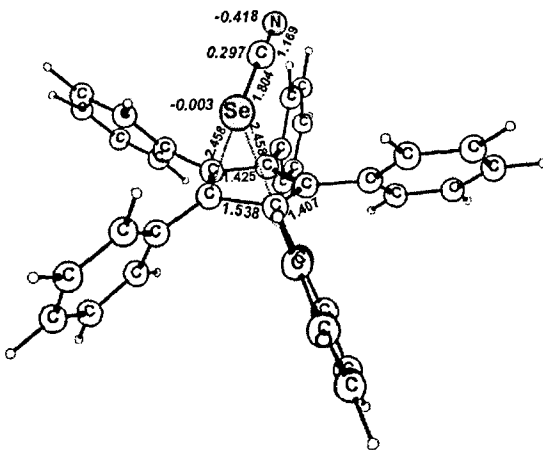


При рассмотрении энергетических барьеров 1,5-сдвигов мигрантов $-XCN$ в цикlopentадиенил(халькоген)цианатах видно, что барьеры (ΔE_{ZPE}^\ddagger , ккал/моль) уменьшаются в ряду: $H_5C_5OCN_{экзо}$ (31.7) > $H_5C_5SCN_{эндо}$ (21.0) > $H_5C_5SeCN_{эндо}$ (18.3) > $H_5C_5TeCN_{эндо}$ (15.2). Рассчитанные длины связей между атомом халькогена и атомами углерода кольца, вовлеченными в миграционный процесс, увеличиваются с ростом атомного радиуса халькогена в ПС **59**_{экзо}, **64-66**_{эндо}: (2.149, 2.412, 2.450, 2.683 Å соответственно). Суммарное разделение

зарядов между мигрантом и системой таково, что на мигранте сосредоточен небольшой отрицательный заряд, а в системе - положительный. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по снижению барьеров 1,5-сдвигов халькоген-центрированных групп при переходе от кислорода к теллуру в циклопентадиеновых системах (ΔG^\ddagger 33.0-13.4 ккал/моль).



ПС 66 C_s , $\omega_1 = -370 \text{ см}^{-1}$



ПС 67 C_s , $\omega_1 = -267 \text{ см}^{-1}$

Свободная энергия активации ($\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$) 1,5-сдвига группы -SeCN в пентафенилциклопентадиенилселеноцианате **35** (схема 11) через ПС 67 составляет 17.5 ккал/моль в газовой фазе (DFT), что хорошо согласуется с данными эксперимента (ΔG^\ddagger_{298} 16.7 ккал/моль, $C_6D_5CD_3$). В этом случае влияние пяти фенильных заместителей на рассчитанный барьер 1,5-сдвига существенно меньше (ПС 66 и ПС 67 $\Delta \Delta G^\ddagger_{298}$ 1.2 ккал/моль), чем для 3,3-сдвига, так как разделение зарядов в ПС 67 очень невелико.

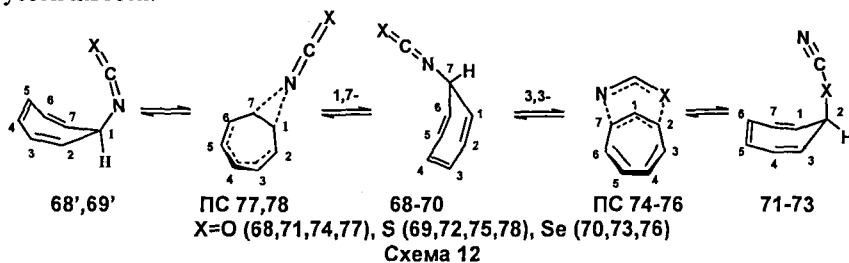
На ППЭ экзо-конформеров (тио,селено,теллуру)цианатов **56-58** локализованы также ПС 61-63, отвечающие 1,3-сдвигам тио(селен,теллуру)-центрированных групп (схема 10). ПС 61-63 имеют η^3 -структуру: расстояния между атомом халькогена и тремя атомами углерода кольца близки между собой, а линейный фрагмент -XCN расположен почти перпендикулярно кольцу (в ПС 61 длины связей S-C_{кольцо} составляют 2.827 и 2.806 Å). Рассчитанные энергетические барьеры 1,3-сдвигов групп -XCN уменьшаются при переходе от тио- к теллуру-центрированному мигранту: (ΔE^\ddagger_{ZPE} , ккал/моль: $H_5C_5SCN_{\text{экзо}}$ (40.9) > $H_5C_5SeCN_{\text{экзо}}$ (36.9) > $H_5C_5TeCN_{\text{экзо}}$ (32.1)). На ППЭ цианата **55** и замещенного селеноцианата **35** ПС, отвечающие 1,3-сдвигам группы -OCN или -SeCN не локализованы. Таким образом, в циклопентадиенилтио(селено,теллуру)цианатах барьер 1,5-сдвигов мигрантов -SCN, -SeCN, -TeCN ниже барьера 1,3-сдвигов на 19.9, 18.6 и 16.9 ккал/моль соответственно, что указывает на предпочтительность механизма 1,5-сдвигов и согласуется с данными эксперимента. Структуры ПС, соответствующие механизмам рандомизации для

миграций групп $-NCX$ и $-XCN$, не были найдены на ППЭ циклопентадиенилизо(халькоген)цианатов и (халькоген)цианатов.

2.3. Структурная нежесткость циклогептатриенилизо(тио,селено)цианата

Ранее при помощи метода ДЯМР в циклогептатриенилизоотиоцианате были обнаружены миграции изотиоцианато группы по периметру кольца циклогептатриена (ΔG^\ddagger 12-14 ккал/моль), протекающие по механизмам сигматропных сдвигов или через образование тесных ионных пар в зависимости от полярности растворителя (*Feigel M., Kessler H. Chem. Ber.*, 1978, *111*, 2947). Однако в системе гептафенилциклопентадиенила по данным ДЯМР миграции изо(тио,селено)цианато групп происходят по механизму диссоциации-рекомбинации с существенно более высокими активационными барьерами (ΔG^\ddagger 21-23 ккал/моль). С целью объяснения причин различных механизмов миграций групп $-NCX$ ($X=O, S, Se$) и высокой разницы в величинах их активационных барьеров в зависимости от замещения в кольце циклогептатриена были проведены расчеты соответствующих процессов.

Согласно расчетам циклогептатриенилизоцианат **68** и изотиоцианат **69** более устойчивы, чем цианат **71** и тиоцианат **72** соответственно на ΔE_{ZPE} 24.9 и 9.6 ккал/моль, а изоселеноцианат **70** и селеноцианат **73** одинаковы по устойчивости.



На ППЭ циклогептатриенилизо(тио,селено)цианатов **68-70** в газовой фазе локализованы структуры ПС 74-76 для 3,3-сдвигов групп $-NCX$ ($X=O, S, Se$) по кольцу циклогептатриена (схема 12, табл. 2). Для соединений **68**, **69** также обнаружены структуры ПС 77, 78 для 1,7-сдвигов групп $-NCO$ и $-NCS$.

На ППЭ селеноцианата **73** обнаружено ПС 79, соответствующее 1,7-сигматропным сдвигам группы $-SeCN$ по кольцу циклогептатриена, причем структуры ПС для 1,3- и 1,5-сдвигов не найдены (схема 13, табл. 2).

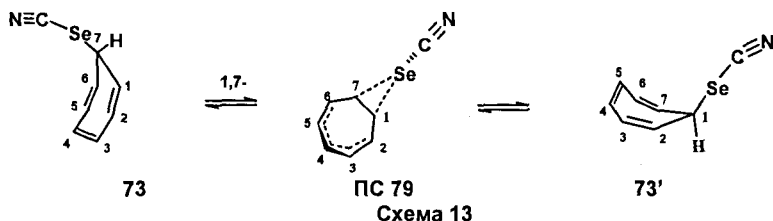
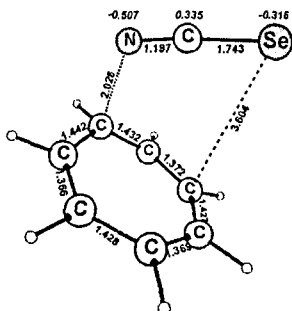


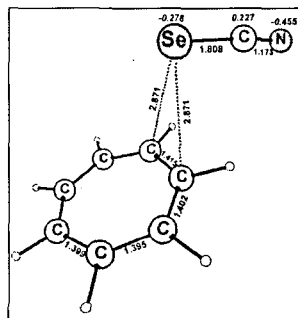
Таблица 2. Энергетические барьеры миграций групп -NCX (X=O,S,Se) и -SeCN в кольце циклогептатриена в газовой фазе (B3LYP/6-31G(d,p))

№	68	ПС74	ПС77	69	ПС75 ^a	ПС78	70	ПС76	73	ПС79
	NCO	3,3-	1,7-	NCS	3,3-	1,7-	NCSe	3,3-	SeCN	1,7-
$\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$ ккал/моль	0	26.8	24.2	0	13.2	17.6	0	11.0	0	9.3
ω_1, cm^{-1}	24	-145	-203	17	-146	-107	18	-252	24	-185

^a ПС75, $\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$, ккал/моль: 18.3 (MP2(full)/6-31g(d,p)), 12.5 (B3LYP/6-311++G(d,p))

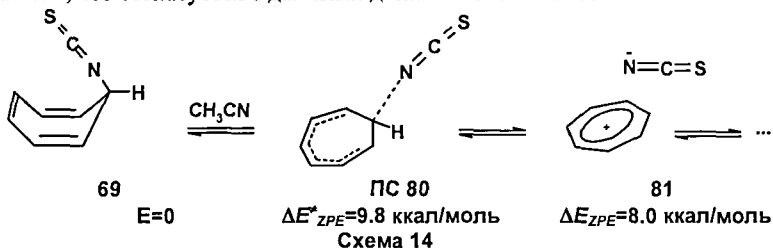


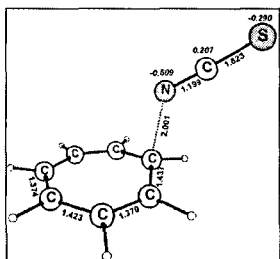
ПС 76, C_1 , $\omega_1 = -252 \text{ cm}^{-1}$



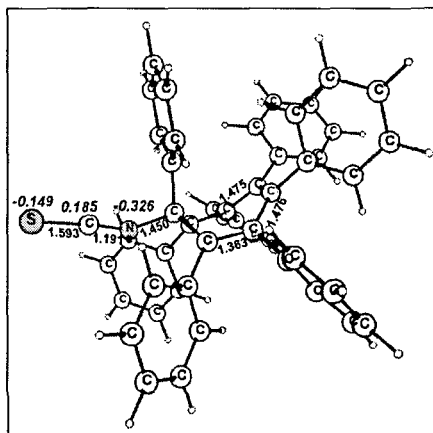
ПС 79, C_s , $\omega_1 = -185 \text{ cm}^{-1}$

Как видно из таблицы 2 наиболее низкоэнергетическими процессами в газовой фазе являются 1,7-сдвиги группы -NCO в изоцианате **68** и 3,3-сигматропные сдвиги мигрантов -NCX (X=S,Se) в изо(тио,селено)цианатах **69**, **70**. Одинаковые по устойчивости изомерные изоселеноцианаты **70** и селеноцианат **73** должны быстро взаимопревращаться по механизму 3,3-сдвига группы -NCSe через ПС 76, а в селеноцианате **73** в свою очередь могут происходить быстрые 1,7-сдвиги группы -SeCN через ПС 79 как и в случае соответствующих производных циклопентадиена. На примере изоцианата **69** было показано (B3LYP/6-31G(d,p), PCM), что в ацетонитриле механизм сигматропных сдвигов группы -NCS меняется на механизм диссоциации-рекомбинации через ПС 80 с образованием ионно-парного интермедиата **81** (схема 14) с понижением активационного барьера миграций на $\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$ 3.4 ккал/моль, что согласуется с данными динамического ЯМР.



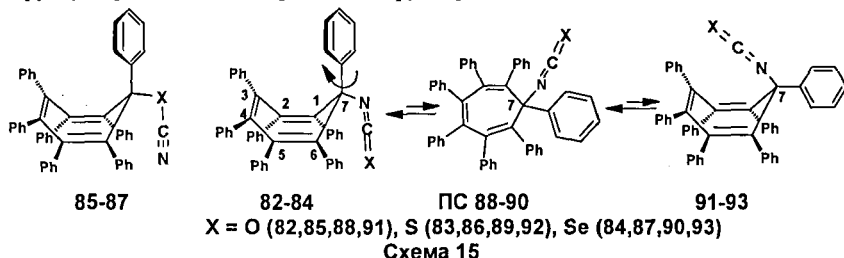


ПС 80 C_s, $\omega_1 = -276 \text{ cm}^{-1}$



83, C₁, $\omega_1 = 17 \text{ cm}^{-1}$

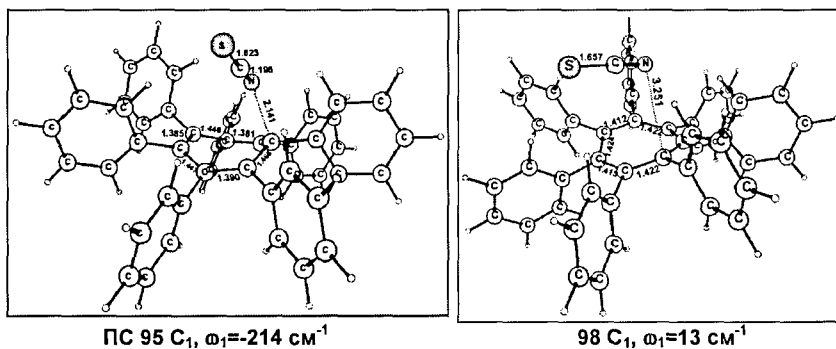
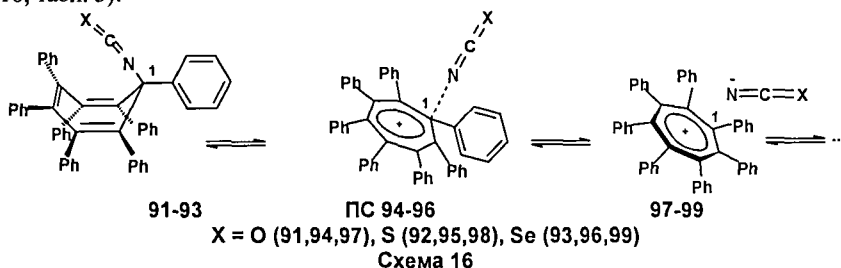
По данным расчетов в газовой фазе (гептафенилциклогептатриенил)-изоцианат, изотиоцианат и изоселеноцианат Ph₇C₇NCX (X=O,S,Se) **82-84** с группами -NCX в экваториальном положении и фенильным заместителем в аксиальном положении, развернутым ортогонально относительно Ph групп при C_{3,4}, устойчивее своих цианатных изомеров **85-87** Ph₇C₇XCN (X=O,S,Se) соответственно на ΔE_{ZPE} 29.8, 19.7 и 2.3 ккал/моль с разностью энергий максимальной для кислород-содержащих соединений. Для изотиоцианата **83** структура ранее доказана рентгеноструктурным анализом.



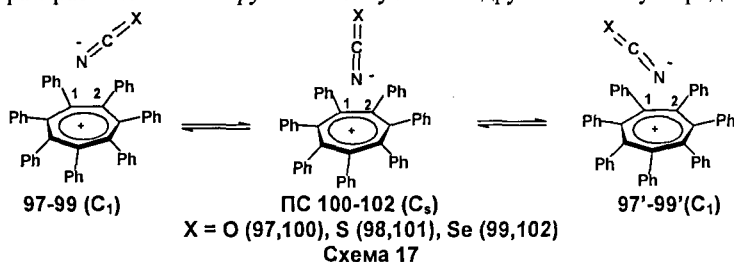
Для изо(тио,селено)цианатов **82-84** найдены ПС **88-90** инверсии семичленного кольца с образованием конформеров **91-93** с аксиальным расположением заместителя -NCX, причем процесс инверсии сопровождается ортогональным разворотом Ph заместителя при C₇ (схема 15, табл. 3). Вычисленные барьеры инверсии семичленного кольца для **82-84** достаточно высоки (17.4-19.1 ккал/моль) и подтверждают экспериментальные данные об увеличении барьеров инверсии при введении объемных заместителей в кольцо по сравнению с незамещенным циклогептатриеном C₇H₈, в котором барьер составляет 6.1 ккал/моль.

В структурах **91-93** могут иметь место 1,3-, 1,5- или 1,7-сигматропные сдвиги групп -NCX, однако на ППЭ молекул не были обнаружены ПС,

соответствующие этим сдвигам. На ППЭ конформеров **91-93** впервые найдены структуры ПС **94-96**, предшествующие образованию тесных ионных пар **97-99**, при этом вычисленные барьеры диссоциации ($\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$, ккал/моль) в **91-93** уменьшаются в ряду $\text{Ph}_7\text{C}_7\text{NCO}(22.3) > \text{Ph}_7\text{C}_7\text{NCS}(15.0) > \text{Ph}_7\text{C}_7\text{NCSe}(12.1)$ (схема 16, табл. 3).



В самих ионных парах **97-99** могут происходить очень низкобарьерные колебания группы $-\text{NCX}$ через ПС **100-102** симметрии C_s (схема 17). Таким образом, в новых ионных парах рекомбинация происходит с образованием изомера с расположением группы $-\text{NCX}$ у любого другого атома углерода.



На рисунке 1 показан энергетический профиль перегруппировки для изотиоцианата $83 \rightleftharpoons \text{PC}89 \rightleftharpoons 92 \rightleftharpoons \text{PC}95 \rightleftharpoons 98 \rightleftharpoons \text{PC}101 \rightleftharpoons 98' \rightleftharpoons \text{PC}95' \rightleftharpoons 92' \rightleftharpoons \text{PC}89' \rightleftharpoons 83'$, когда из изомера **83** образуется изомер **83'** с расположением группы $-\text{NCS}$ у другого атома углерода кольца циклогептатриена.

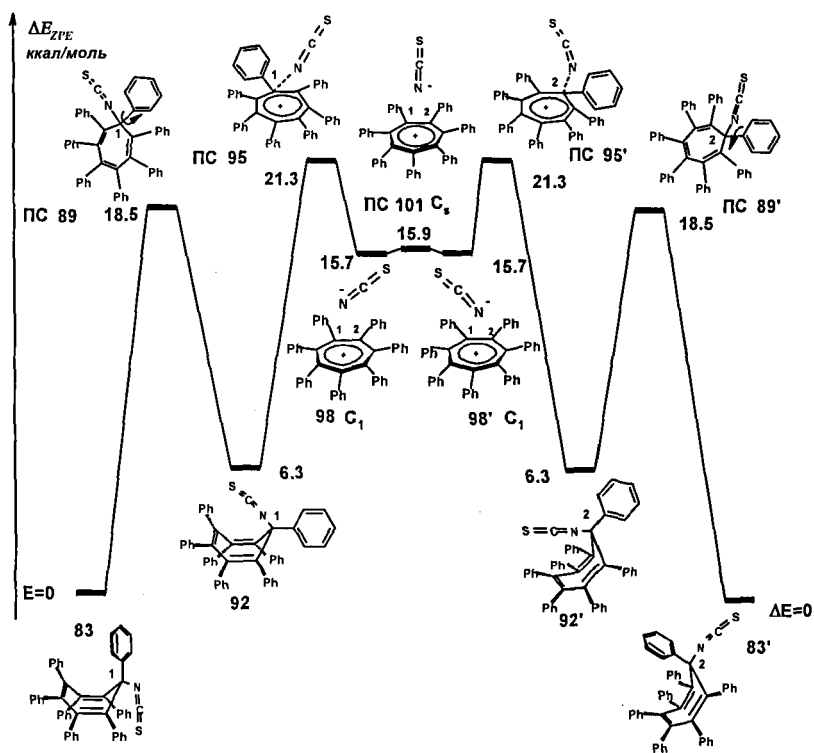


Рисунок 1. Энергетический профиль перегруппировки для изотиоцианата
 $83 \rightleftharpoons PC89 \rightleftharpoons 92 \rightleftharpoons PC95 \rightleftharpoons 98 \rightleftharpoons PC101 \rightleftharpoons 98' \rightleftharpoons PC95' \rightleftharpoons 92' \rightleftharpoons PC89' \rightleftharpoons 83'$

На ППЭ конформеров **82-84** в газовой фазе не было найдено диссоциативного пути $82-84 \rightleftharpoons 82'-84'$ без стадии вращения Ph заместителя с инверсией кольца циклогептатриена (в ПС диссоциации с плоским семичленным кольцом все семь Ph заместителей должны быть развернуты почти ортогонально его плоскости ввиду стерических затруднений). Наблюдаемые экспериментально температурно-зависимые спектры динамического ЯМР соединений **82-84** отражают суммарные процессы инверсии кольца с вращением Ph заместителя и миграции группы $-NCX$. Разность энергии основного состояния **83** ($X=S$) и ПС диссоциации **95** ΔE_{ZPE} 21.3 ккал/моль по данным расчетов согласуется с данными эксперимента.

В случае кислородного аналога **82** разность энергий основного состояния и ПС диссоциации **94** (ΔE_{ZPE} 27.2 ккал/моль) подтверждает отсутствие миграций группы $-NCO$ в этом соединении по данным ЯМР. Для селенового аналога **84** по данным расчетов барьер инверсии семичленного кольца (ΔE_{ZPE}^s 19.1 ккал/моль), сопровождаемый вращением Ph заместителя, превышает

барьер диссоциации ($\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$ 12.1 ккал/моль), что делает первую из упомянутых стадию определяющей скоростью перегруппировки $84 \rightleftharpoons 84'$ (табл. 3).

Таблица 3. Энергетические барьеры процессов структурной нежесткости в (гептафенилциклогептатриенил)изоцианате и изоселеноцианате в газовой фазе, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d,p)

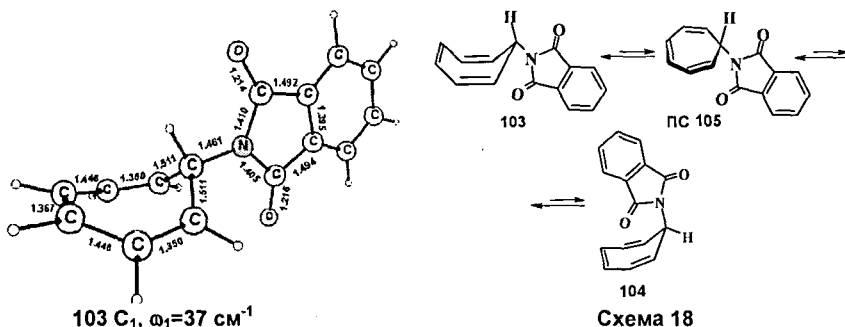
№	82 NCO	ПС 88	91	ПС 94	97	ПС 100	84 NCSe	ПС 90	93	ПС 96	99	ПС 102
$\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$, ккал/моль	0	17.4	4.9	27.2	26.3	26.6	0	19.1	2.8	14.9	5.7	5.9
ω_1 , cm^{-1}	16	-12	16	-115	15	-15	16	-15	13	-255	10	-15

Таким образом, при переходе от незамещенного кольца циклогептатриена к гептафенилзамещенному маршруты миграции групп $-NCX$ ($X=O,S,Se$) в газовой фазе изменяются от сигматропных сдвигов к диссоциации-рекомбинации, а существенная разница в величинах их активационных барьеров $\Delta E_{ZPE}^{\ddagger} \sim 7-10$ ккал/моль объясняется наличием устойчивых по стерическим требованиям конформаций соединений Ph_7C_7NCX с группами $-NCX$ в экваториальном положении и Ph заместителем при sp^3 -гибридизованном атоме углерода, развернутым ортогонально относительно других Ph заместителей.

3. Структурная нежесткость N-(циклогептатриенил)фталимида

Для подтверждения механизма структурной нежесткости N-(циклогептатриенил)фталимида **103**, активационные параметры которой лежат в верхних границах шкалы времени ДЯМР, было проведено теоретическое моделирование возможных путей перегруппировок при помощи метода B3LYP/6-31G(d,p).

Расчеты в согласии с экспериментальными данными указывают на то, что ваннообразная структура циклогептатриенилфталимида с расположением фталимидо группы в экваториальной позиции перпендикулярно плоскости семичленного кольца **103** является наиболее стабильной конформацией, энергетически предпочтительней по сравнению с конформацией с аксиальным положением фталимидо заместителя **104** на 3.5 ккал/моль.



Вычисленный барьер инверсии ($\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$) семичленного кольца (**103**→**104**) через ПС **105** с практически плоским кольцом циклогептатриена очень невысок и составляет 5.5 ккал/моль, что соответствует литературным данным для незамещенного циклогептатриена (схема 18). Такая величина барьера инверсии указывает на возможность быстрого перехода молекулы из формы **103** в **104**, на ППЭ которой в газовой фазе локализована структура ПС **106** для 1,7-сдвигов фталимидо группы по кольцу циклогептатриена с барьером $\Delta E_{ZPE}^{\ddagger}$ 30.2 ккал/моль (26.5 V3LYP/6-311++G(d,p)) (схема 19).

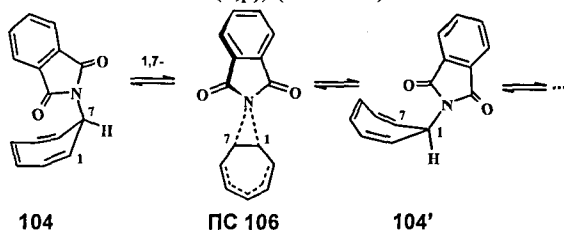
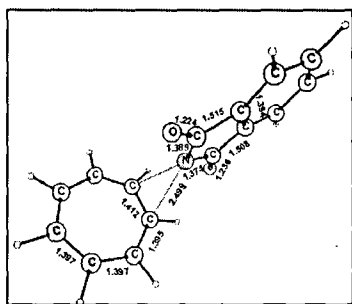


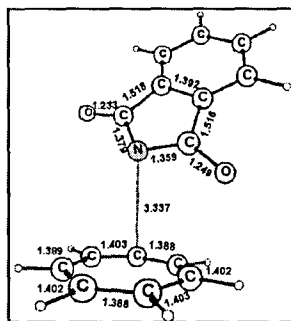
Схема 19

В структуре ПС **106** циклогептатриеновое кольцо практически плоское, атом азота мигранта удален от ближайших углеродов семичленного кольца на расстояния 2.499 Å, а суммарный заряд на мигранте составляет -0.69e (NBO). Структуры ПС, отвечающие 1,5-, 1,3-сигмагруппным сдвигам или механизму ионной диссоциации для миграций N-фталимидо группы в газовой фазе не найдены на ППЭ молекулы.

В полярных растворителях (PCM, нитрометан) перегруппировка происходит через образование интермедиата **108**, отвечающего строению тесной ионной пары. Его образованию из структуры основного состояния **104** предшествует ПС **107** (схема 20).



ПС **106** C_s , $\omega_1 = -155 \text{ cm}^{-1}$



108 C_1 , $\omega_1 = 15 \text{ cm}^{-1}$

Структура тесной ионной пары **108** характеризуется почти полным разделением заряда между семичленным кольцом и фталимидо фрагментом (суммарный заряд на последнем -0.87 e), высокими значениями длин связей между углеродами кольца и атомом азота фталимид-мигранта - 3.337Å.

Рассчитанная величина активационного барьера процесса **104**→**108** через ПС **107** в нитрометане составляет ΔE_{ZPE}^\ddagger 25.5 ккал/моль.

Ионно-парный интермедиаг **108** подвергается очень быстрой тополимеризации (рассчитанный энергетический барьер – ΔE_{ZPE}^\ddagger 0.6, ΔG_{298}^\ddagger 1.2 ккал/моль) вследствие скопления фталимид-аниона над плоскостью семичленного кольца через ПС **109** со структурой C_s -симметрии в результате чего миграции фталимидо группы по ионно-парному механизму должны носить рэндомный характер.

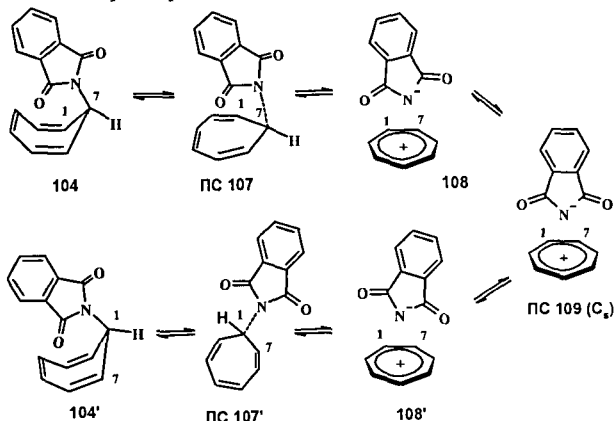


Схема 20

Величины рассчитанных энергетических барьеров миграций фталимидо группы в нитрометане хорошо согласуются с экспериментальным значением, полученным с помощью метода ДЯМР в дейтеронитробензоле (ΔG_{180C}^\ddagger 25.1 ккал/моль), что свидетельствует в пользу механизма диссоциации-рекомбинации с промежуточным образованием тесной ионной пары: тропилий катион - фталимид анион **108**.

ВЫВОДЫ

1. С помощью современных квантово-химических методов (DFT B3LYP/6-31G(d,p)) изучены миграции изоциано, циано, изо(халькоген)цианато, (халькоген)цианато и фталимидо групп в системах циклопропена, трифенилциклопропена, циклопентадиена, пентафенилциклопентадиена, циклогептатриена и гептафенилциклогептатриена и выявлены многообразные механизмы их миграций.

2. Показано, что циклополиенилизонитрилы значительно менее устойчивы, чем соответствующие нитрилы и способны к изомеризации $RNC \rightarrow RCN$ как по механизму 1,2-сдвига (циклопропенил- и циклопентаденилизонитрилы, ΔE_{ZPE}^\ddagger 35.0 и 37.5 ккал/моль), так и по ранее неизвестному механизму 2,5-сигматропного сдвига (циклогептатриенилизонитрил, ΔE_{ZPE}^\ddagger 26.4 ккал/моль).

3. Циклополиенизо(тио)цианаты R_3C_3NCX , R_5C_5NCX , R_7C_7NCX ($X=O,S$) значительно устойчивей изомерных (тио)цианатов R_3C_3XCN , R_5C_5XCN ,

R_7C_7XCN (на $\sim 9-30$ ккал/моль). В отличие от них изоселеноцианаты R_3C_3NCSe , R_5C_5NCSe , R_7C_7NCSe близки по энергии изомерным селеноцианатам R_3C_3SeCN , R_5C_5SeCN , R_7C_7SeCN ($R=H, Ph$).

4. Во всех сериях циклополиенизо(халькоген)цианатов миграционная способность растет в ряду групп $-NCO < -NCS < -NCSe$.

5. В системе цикlopentадиена 1,5- или 3,3-сигматропные сдвиги групп $-XCN$ и $-NCX$ ($X=O, S, Se, Te$) являются энергетически выгодными процессами. Вычисленные активационные барьеры 1,5-сдвигов групп $-XCN$ в цианатах H_5C_5XCN ($X=O, S, Se, Te$; 31.7-15.2 ккал/моль) уменьшаются при переходе от кислород- к теллур-центрированному мигранту. Введение пяти фенильных заместителей в систему цикlopentадиена ведет к уменьшению барьера 3,3-сдвигов группы $-NCSe$ (на 7.6 ккал/моль по сравнению с незамещенным аналогом H_5C_5NCSe).

6. В системе незамещенного циклогептатриена по данным расчетов в газовой фазе механизмами миграций азот-центрированных групп являются 1,7-сдвиги (фталимидо и $-NCO$) или 3,3-сигматропные сдвиги ($-NCS$ и $-NCSe$). В полярных растворителях механизм сигматропных сдвигов меняется на механизм диссоциации-рекомбинации.

7. Введение объемных заместителей в циклополиеновую систему может изменять механизм миграций азот-центрированных групп. Для производных трифенилциклопропена и гептафенилциклогептатриена миграции изо(тио,селено)цианато групп уже в газовой фазе происходят через образование тесных ионных пар. Впервые вычислены структуры переходных состояний, предшествующих образованию таких ионных пар. Для гептафенилциклогептатриенизо(халькоген)цианатов стерические факторы являются определяющими при формировании активационных барьеров смещений заместителей $-NCX$ ($X=O, S, Se$, ΔE_{ZPE}^\ddagger 27.2, 21.3, 19.1 ккал/моль).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, **О.И. Михайлова**, В.И. Минкин. *Миграции фталимидо группы в системе циклогептатриена*. // ЖОрХ, 2002, т. 38, вып. 8, с. 1265-1266.
2. И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, G.Reck, B.Schulz, **О.И. Михайлова**, В.И. Минкин. *Строение и перегруппировки 3-изо(тио,селено)цианато-1,2,3-триарилциклопропенов*. // ЖОрХ, 2006, т.42, вып.11, с.1643-1648.
3. **О.И. Михайлова**, Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, Р.М. Миняев, В.И. Минкин. *Теоретическое и экспериментальное исследование строения и изомеризаций изоциано- и цианоциклополиенов*. // ЖОрХ, 2008, т. 44, вып. 10, с. 1475-1487.
4. Г.А. Душенко, **О.И. Михайлова**, И.Е. Михайлов, Р.М. Миняев, В.И. Минкин. *Перегруппировки цикlopentадиенилцианатов, изоцианатов, их тио-, селено- и теллураналогов*. // Изв. АН. Сер. Хим., 2009, № 8, стр.1661-1670.
5. И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, **О.И. Михайлова**, В.И. Минкин. *Круговые миграции азот-центрированных групп в циклополиенах*. // Вестник ЮНЦ РАН, 2009, т. 5, № 2, с. 17-33.

6. Г.А.Душенко, **О.Н.Михайлова**, И.Е.Михайлов, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Структурная нежесткость N-(циклогептатриенил)фталимида*. // Докл. АН, 2010, т. 430, № 2, с. 195-201.
- 7 **О.Н.Михайлова**. *Перегруппировки гептафенилциклогептатриенилизоцианата и его тиио- и селеноаналогов*. Тезисы II Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. Ростов-на-Дону, 2006, с. 91-92.
8. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, **О.Н.Михайлова**, В.И.Минкин. *Флуктуирующее поведение N,S-производных циклогептатриена*. Тезисы Международной конференции "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности". Санкт-Петербург, 2006, с. 698.
9. **О.Н.Михайлова**, Р.М.Миняев, Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, В.И.Минкин. *Строение и перегруппировки трех-, пяти- и семичленных цианоциклополиенов и их изомеров*. Тезисы VIII Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия и томография). Ростов-на-Дону, 2006, с. 42.
10. **О.И.Михайлова**, Г.А.Душенко, Р.М.Миняев. *Экспериментальное и теоретическое изучение стереохимической нежесткости N-(циклогептатриенил)фталимида*. Тезисы IV Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. Ростов-на-Дону, 2007, с. 111.
11. **О.Н.Михайлова**, Р.М.Миняев, Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, В.И.Минкин. *Перегруппировки циклопентадиенилцианатов, изоцианатов, их тиио-, селено- и теллураналогов*. Тезисы IX Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия и томография). Ростов-на-Дону, 2008, с. 156.
12. **О.Н.Михайлова**, Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Теоретическое и экспериментальное изучение структурной нежесткости гептафенилциклогептатриенилизоцианата, изотиоцианата и изоселеноцианата*. Тезисы V Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. Ростов-на-Дону, 2009, с. 229-230.
13. **О.Н.Михайлова**. *Перегруппировки гептафенилциклогептатриенилизоцианата и его тиио- и селеноаналогов*. Тезисы V Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. Ростов-на-Дону, 2009, с. 71-72.

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.

Заказ № 1563. Тираж 120 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88
