

ТАУТОМЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СВЯЗАННЫЕ С МИГРАЦИЕЙ СЕРА- И СЕЛЕНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

© 2004 г. академик В.И. Миякин^{1,2}, И.Е. Михайлов¹, Г.А. Душенко¹

В обзоре обобщены и систематизированы данные о перегруппировках, связанных с быстрыми смещениями сера- и селенцентрированных мигрантов в аллильной, амидиновой и циклополиеновых системах. Подобные перегруппировки представляют собой простые и структурно переменные модели многих важных химических процессов, связанных с реакциями переноса групп. Поэтому установление их механизмов, движущих сил и факторов, определяющих энергетические барьеры смещений мигрантов в различных системах, способствует лучшему пониманию механизмов и стереоэлектронных требований ряда более сложных реакций. В зависимости от типа системы, природы мигранта, заместителей и среды константы скорости данных перегруппировок охватывают широкий диапазон частот: от 10^4 до 10^{12} с⁻¹ при комнатной температуре. Особое внимание уделено экспериментальному и теоретическому анализу различных механизмов ([1, j]-, [3,3]-сигматропные сдвиги, межмолекулярные переносы), обуславливающих эти перегруппировки и корреляции предпочтительных механизмов со структурными характеристиками перегруппировываемых соединений.

ВВЕДЕНИЕ

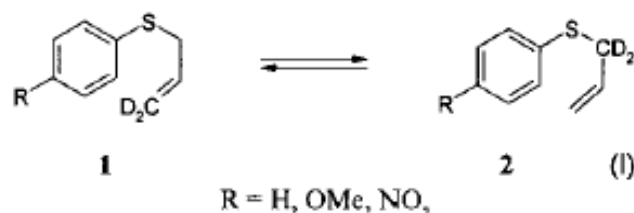
Органические соединения серы и селена играют большую роль в химии и биохимии, поскольку они широко используются для получения соединений с заданными полезными свойствами и участвуют в важнейших биохимических процессах, протекающих в клетке [1]. Например, тиолы нашли применение для защиты человека и живых организмов от радиации и как антиоксиданты для стабилизации каучуков и пластмасс. Фиксация конформации цистеинсодержащих белков и пептидов обеспечивается за счет образования дисульфидных мостиков, которые играют важную роль в процессах биохимического восстановления-окисления и «перехвата» свободных радикалов. Селенсодержащие аминокислоты обладают высокой биологической активностью, являясь эффективными антиоксидантами и противораковыми протекторами. В качестве селен протенинов они участвуют в каталитическом энзимном восстановлении гидропероксидов, препятствуя повреждению липидов, клеточных мембран и расщеплению ДНК [2].

Важное значение в химии сера- и селенорганических соединений имеет изучение механизмов образования, превращений и биохимической активно-

сти этих соединений. Внутримолекулярные низкоэнергетические таутомерные процессы, сопровождающиеся обратимым разрывом-образованием связей сера(селен) и протекающие как элементарные акты химических превращений хорошо моделируют механизмы этих реакций, что дает возможность не только понять и разобраться в них, но и в конечном итоге управлять этими сложными химическими и биохимическими процессами.

1. 1,3-СДВИГИ СУЛЬФЕНИЛЬНЫХ И СЕЛЕНИЛЬНЫХ ГРУПП В АЛЛИЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

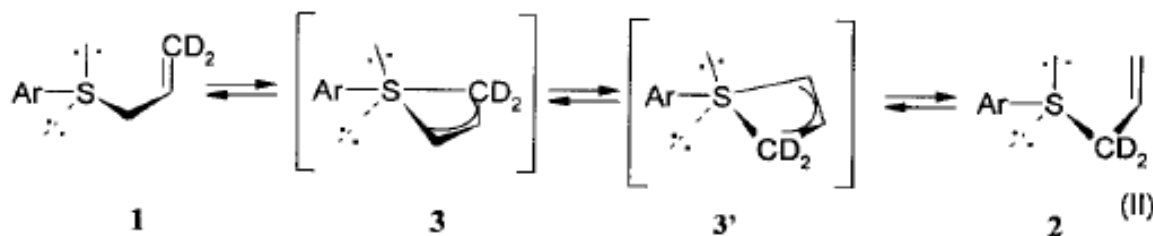
Подробно изучена термическая 1,3-перегруппировка аллилфенилсульфидов **1** [3] (схема I).



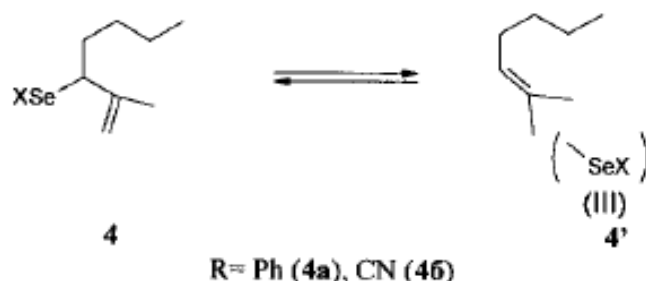
Найдено, что тиоаллильная перегруппировка происходит моно- и бимолекулярно через переходное состояние, возникающее в результате политоппной перегруппировки интермедиатов $3^{\ominus}3^{\oplus}$, обладающих структурой тригональной бипирамиды (схема II).

¹ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

² НИИ Физической и органической химии Ростовского государственного университета, г. Ростов-на-Дону



Разрыв и образование связи происходят при апикальной ориентации входящего и уходящего атомов. Энергия активации триаллильной перегруппировки I представляется в виде суммы энергии активации образования тригонально-бипирамидального интермедиата и активационного барьера политоппной перегруппировки. Перегруппировка типа триаллильной, протекающая по механизму 1,3-сдвига, обнаружена для аллилселенидов 4 а,б [4] (схема III).

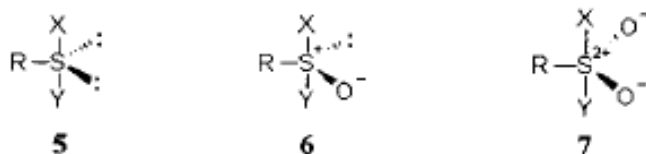


Равновесие $4a \rightleftharpoons 4'a$ (1:1) в хлороформе при 52°C устанавливается за 1.3 часа, а для селеноцианата 4б имеет место более быстрый необратимый 1,3-сдвиг селено группы, приводящий к изомеру 4'б.

2. МИГРАЦИИ СЕРАЦЕНТРИРОВАННЫХ ГРУПП В АМИДИНОВОЙ СИСТЕМЕ

2.1. 1,3-СДВИГИ СУЛЬФЕНИЛЬНЫХ ГРУПП

Из многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [5] следует, что нуклеофильные перегруппировки S(II), S(IV) и S(VI)-мигрантов идут с образованием тригонально-бипирамидальных переходных состояний или интермедиатов с диаксиальным расположением нуклеофильных центров X, Y для сульфенильной 5, сульфенильной 6 и сульфонильной 7 групп.

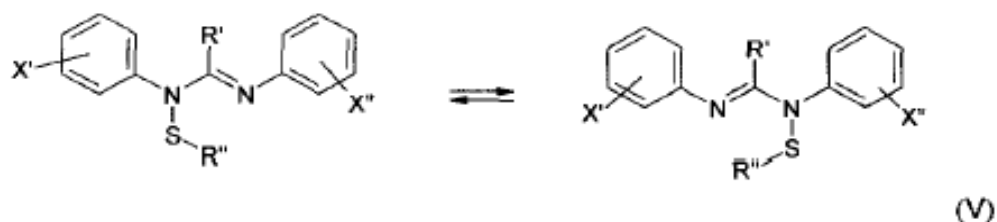
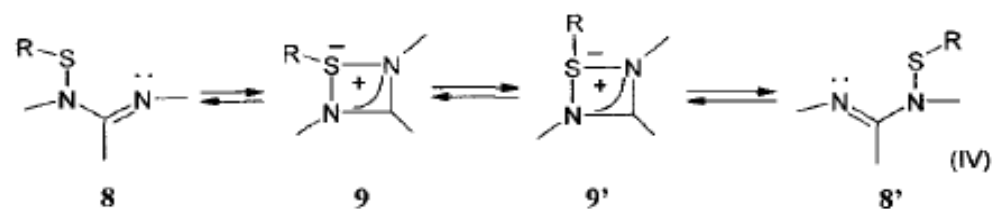


При осуществлении внутримолекулярных перегруппировок серасодержащих групп в амидинах в качестве нуклеофильных центров X, Y в структурах 5–7 выступают атомы азота амидинового триады, которые должны образовывать четырехчленные циклы с двумя аксиальными связями N-S-N, что по структурным соображениям невозможно. Однако, при осуществлении низкоэнергетических политоппных перегруппировок в интермедиатах 5–7 (что позволяет выполнить условие аксиальной атаки и аксиального отхода нуклеофилов) внутримолекулярные миграции серасодержащих групп могут протекать по неконцертному механизму *AdRE* (присоединение-перегруппировка-отщепление) [5, 6]. Поскольку для двух первых структур такие политоппные перегруппировки, осуществляющиеся по механизму псевдо вращения Бери, протекают достаточно легко [5, 7], то и миграции сульфенильных и сульфенильных групп должны идти в амидинах быстро. Для интермедиата 7 перемещение даже одной O⁻ группы требует значительных энергетических затрат [8], что должно затруднять миграцию сульфонильной группы. Как показано с помощью квантово-химических расчетов серии модельных соединений [9, 10] политоппная перегруппировка в T-образной структуре 5 заключается в простом планарном сдвиге одного из лигандов, что позволяет описать *AdRE* механизм 1,3-N,N'-сдвига сульфенильной группы в амидинах схемой IV.

В данной схеме выполняется необходимое условие аксиальной атаки нуклеофила и аксиального отхода отщепляющейся группы за счет включения в нее стадии образования интермедиата 9. Последний должен обладать достаточным временем жизни для политоппной перегруппировки в 9'.

Действительно, в серии N-сульфенил-N,N'-диарилбензамидинов 10а-п с помощью метода динамического ЯМР ¹H обнаружены и исследованы [11–14] быстрые, обратимые, внутримолекулярные 1,3-N,N'-миграции сульфенильных групп 10а-п 10'а-п (схема V).

Внутримолекулярный характер реакции V был доказан как кросс экспериментами (совместное выдерживание соединений 10б и 10ж в течение 0.5



$X', X'' = \text{H, Me, OMe}; R' = \text{H, 4-R}''\text{C}_6\text{H}_4 (R'' = \text{OMe, H, Cl, Br, NO}_2);$
 $R'' = 2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{CCl}_3$

10

10'

часа не приводит к продуктам перекрестного обмена **10e** и **10z**), а также отсутствием концентрационной зависимости скорости перегруппировки **V** в различных растворителях.

Из данных таблицы 1, в которой представлены кинетические и активационные параметры сульфенильных миграций в соответствующих амидиновых производных, вычисленные в результате анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах ДЯМР ^1H , следует:

1. Миграции сульфенильных групп в соединениях **10** наблюдаются с помощью ДЯМР ^1H только при наличии ароматического заместителя ($R' = \text{Ar}$) при углеродном атоме амидиновой триады. Ароматический заместитель R' способствует стабилизации биполярных интермедиатов **9, 9'**, в результате чего активационные параметры перегруппировки **V** попадают в таутомерную шкалу.

2. Электроноакцепторные группы в заместителе R' ускоряют (**10д**, $R' = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $k_{25^\circ\text{C}} = 3.09 \text{ с}^{-1}$), а

Таблица 1. Кинетические и активационные параметры сульфенильных перегруппировок **10a-п** \rightleftharpoons **10'a-п** в хлорбензоле

Соединение	R^1	R^2	X^1	X^2	$k_{25^\circ\text{C}} \times 10^2, \text{ с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ э.е.}$	$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger, \text{ ккал/моль}$
10a	4-MeOC ₆ H ₄	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-Me	1.7	15.4±0.5	-14.8±0.8	19.8
10б	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-Me	6.3	15.0±0.6	-13.6±0.9	19.0
10в	4-BrC ₆ H ₄	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-Me	12.2	13.3±0.5	-18.5±0.7	18.8
10г	4-ClC ₆ H ₄	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-Me	15.5	11.9±0.4	-22.2±0.6	18.5
10д	4-O ₂ NC ₆ H ₄	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-Me	309	9.8±0.6	-23.2±0.9	16.7
10е	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-OMe	4-OMe	10.0	13.4±0.7	-18.1±1.1	18.8
10ж	Ph	2-O ₂ NC ₆ H ₄	4-OMe	4-OMe	12.2	13.4±0.6	-17.7±0.9	18.7
10з	Ph	2-O ₂ NC ₆ H ₄	4-Me	4-Me	10.0	13.3±0.5	-18.5±0.7	18.8
10и	H	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-Me	-	-	-	27
10к	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	H	22.0	11.9±0.7	-21.6±1.0	18.3
10л	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	4-Me	4-OMe	62.0	10.7±0.4	-23.6±0.6	17.7
10м	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	2-OMe	2-OMe	-	-	-	27
10н	Ph	2-O ₂ NC ₆ H ₄	2-OMe	2-OMe	-	-	-	27
10о	Ph	CCl ₃	4-Me	4-Me	2.2	13.6±0.6	-20.1±1.1	19.6
10п	H	2-O ₂ NC ₆ H ₄	2-OMe	2-OMe	-	-	-	27

электронодонорные – замедляют (10а, $R^1=4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $k_{25C}=1.7 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) скорость миграций аренсульфенильных групп.

3. Высокие отрицательные значения энтропии активации (от -14 до -24 э.е.) согласуются с двухстадийным механизмом 1,3-миграций сульфенильных групп (уравнение IV) в соединениях 10, требующих существенной реорганизации и упорядочения молекулярной структуры в интермедиатах 9, 9' по сравнению с исходной формой 8.

4. Введение заместителей в *орто*-положения N,N' -арильных ядер бензамидинов (соединения 10м,п) ингибирует перенос сульфенильного остатка из-за возникающих при этом стерических затруднений.

2.2. 1,3-МИГРАЦИИ СУЛЬФИНИЛЬНЫХ ГРУПП

С помощью метода динамического ЯМР ^1H обнаружены быстрые, обратимые, внутримолекулярные 1,3- N,N' -миграции сульфенильных групп в арилсульфиниламидинах 11а-в [14,15] (схема VI).

Спектры ЯМР ^1H соединений 11а-б обнаруживают температурную зависимость: при комнатной температуре сигналы индикаторных *n*-толильных групп проявляются отдельно, при повышении температуры обратимо уширяются, а при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ коалесцируют в общий пик. Отсутствие концентрационной динамики спектров ЯМР ^1H соединений 11а-б



11а-в

$R^1=4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^2=\text{H(a)}$, Ph(b) ; $R^3=\text{CH}_2\text{Ph}$, $R^4=\text{H(в)}$

(VI)

11'а-в

указывает на внутримолекулярный характер процесса VI. В пользу этого говорит и слабая зависимость от полярности растворителя активационных и кинетических параметров миграций арилсульфинильной группы, вычисленных в результате анализа формы линий индикаторных *n*-толильных групп (табл. 2).

3. МИГРАЦИИ СЕРАЦЕНТРИРОВАННЫХ ГРУПП В ЦИКЛОПРОПЕНОВОЙ СИСТЕМЕ

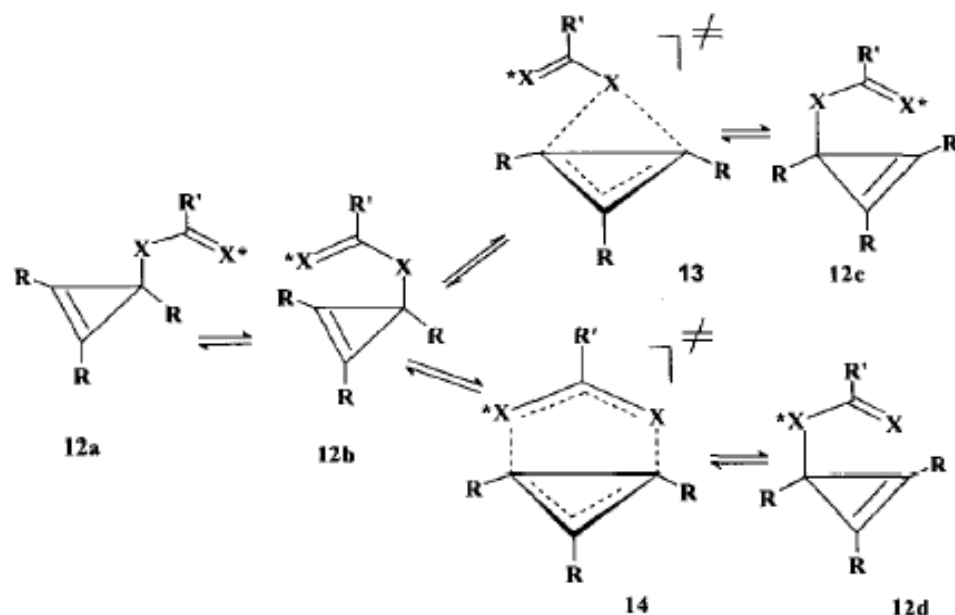
3.1. 3,3-СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ ДИТИОАЦИЛОКСИ ГРУПП

Первым примером быстрых круговых перегруппировок производных циклопропенов, проходящих через ряд последовательных 3,3-сигматропных сдвигов, стало обнаружение смещения дитиоацильной группы (S-C(OEt)=S) по трехчленному кольцу (1,2,3-трифенилциклопропенил)-*O*-этилдитиокарбоната 12а ($X=\text{S}$, $R^1=\text{OEt}$, $R=\text{Ph}$) [16].

По данным рентгеноструктурного анализа, молекула 12а ($X=\text{S}$, $R^1=\text{OEt}$, $R=\text{Ph}$) в кристалле имеет *экзо*-конформацию дитиоацилокси группы относительно трехчленного цикла. Согласно MNDO/PM3 расчетам эта конформация энергетически более выгодна (на 0.7 ккал/моль), чем *эндо*-форма 12б, переход в которую требуется для реализации акта миграции. Энергетический барьер взаимопревращения конформеров в растворах (согласно данным ЯМР) меньше 12 ккал/моль. Вычисленные в результате анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C кинетические и активационные параметры вырожденной перегруппировки, представленной на схеме VII, равны: $\Delta G_{25C}^{\ddagger}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) 17.8 ккал/моль, ΔH^{\ddagger} 14.8 ± 0.2 ккал/моль, ΔS^{\ddagger} -10.0 ± 0.3 э.е., k_{25C} 0.43 c^{-1} . Они практически не зависят от концентрации раствора, что указывает на внутримолекулярный характер перемещения дитиоацилокси группы по периметру циклопропенового кольца.

Таблица 2. Кинетические и активационные параметры сульфенильных перегруппировок 11а,б \rightleftharpoons 11'а,б

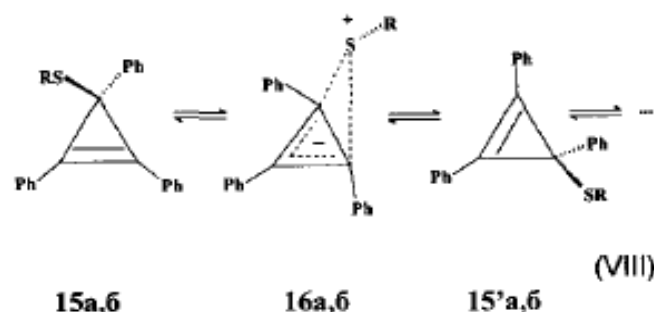
Соединение	Растворитель	$K_{25C} \times 10^3, \text{ c}^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S^{\ddagger}, \text{ э.е.}$	$\Delta G_{25C}^{\ddagger}, \text{ ккал/моль}$
11а	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1.0	21.5 ± 0.6	0.0 ± 0.9	21.5
11а	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-1,2}$	7.8	20.3 ± 0.5	0.0 ± 0.8	20.3
11а	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	6.6	24.0 ± 0.4	$+12.0 \pm 0.7$	20.4
11а	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6.6	20.9 ± 0.6	$+1.8 \pm 0.9$	20.4
11б	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	2.8	16.0 ± 0.7	-14.3 ± 1.0	20.9
11б	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	3.9	20.7 ± 0.6	0.0 ± 0.8	20.7
11б	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0.2	26.9 ± 0.5	$+15.0 \pm 0.7$	22.4



(VII)

Для выбора между двумя конкурентоспособными механизмами миграции: 3,3- и 1,3-сдвигами были проведены расчеты при помощи полуэмпирического MNDO/PM3 [16,17] и *ab initio* MP2/6-31G** [18] методов для модельных соединений **12** ($X=NH, O, S; R'=R=H$). Тогда как энергетические барьеры, предсказанные для 3,3-сигматропных сдвигов дитиоацилокси группы в **12a** ($X=S$), находятся в хорошем соответствии с барьерами, определенными экспериментально для производного **12a** ($X=S, R=Ph, R'=OEt$), величины, рассчитанные для механизма 1,3-сдвига (со структурой переходного состояния **13**), приблизительно на 30 ккал/моль выше и представляются несовместимыми с данными, полученными методом ДЯМР.

пы в циклопентадиеновой системе (раздел 4.1.1.). Это обстоятельство объясняется неблагоприятными условиями для делокализации отрицательного заряда в трехчленном фрагменте структуры переходного состояния **16a,б**. (схема VIII).



(VIII)

15a,б **16a,б** **15'a,б**
 $R=Ph(a), C_3Ph_3(б)$

3.2. 1,3-СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ ФЕНИЛТИО И ЦИКЛОПРОПЕНИЛТИО ГРУПП

3-Фенилтио-1,2,3-трифенилциклопропен **15a** ($R=Ph$) и ди(1,2,3-трифенилциклопропенил)сульфид **15б** ($R=C_3Ph_3$) проявляют динамическое поведение и характеризуются температурно (но не концентрационно) зависимыми спектрами ЯМР 1H и ^{13}C их растворов в $C_2D_4Cl_2$ [19].

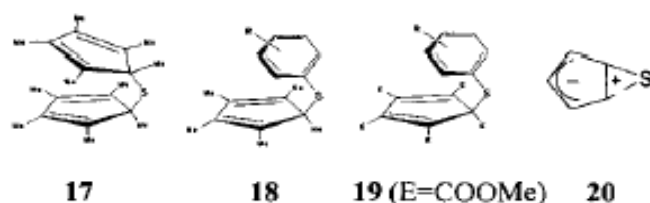
Энергетические барьеры (ΔG_{298}^\ddagger) миграций фенилтио и трифенилциклопропенилтио групп, рассчитанные по данным анализа формы линии индикаторных сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , равны 24.4 и 24.1 ккал/моль, соответственно, что на 5–10 ккал/моль выше величин барьеров миграции фенилтио груп-

4. МИГРАНТЫ ГЛАВНОЙ ГРУППЫ 16 В СИСТЕМЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

4.1. СЕРАЦЕНТРИРОВАННЫЕ МИГРАНТЫ 4.1.1. 1,5-СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ

Перегруппировка бис(пентаметилциклопентадиенил)сульфида **17** не наблюдается в шкале времени ЯМР [20], однако замена одного пентаметилциклопентадиенильного фрагмента в **18** на арильную группу приводит к флуктуирующим соединениям **19**, для которых энергетические барьеры миграций ти-

тиарильных групп находятся в пределах ΔG_{25}^{\ddagger} 22–24.5 ккал/моль [21,22].



При замещении метильных групп в циклопентадиенильном кольце **18** электроноакцепторными метоксикарбонильными группами достигается дальнейшее существенное ускорение перегруппировки [21–25]. Как видно из таблицы 3, энергетические барьеры вырожденных перегруппировок соединений **19** с теми же мигрирующими группами, что и в **18** – на 5–8 ккал/моль ниже, чем для последних. Это наблюдение и тот факт, что электронодонорные группы в арильных кольцах мигранта облегчают перегруппировку, находятся в соответствии с полярной структурой переходного состояния **20** для 1,5-сдвигов в системе циклопентадиена.

Таблица 3. Энергетические барьеры 1,5-сдвигов тиоарильных групп в циклопентадиеновом кольце соединений **18**, **19**

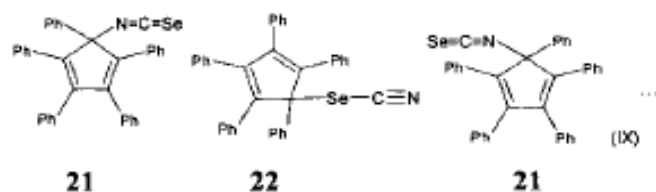
Соединение	R	Растворитель	ΔG_{25}^{\ddagger} , ккал/моль
18	4-OMe	о-дихлорбензол	24.5
18	H	о-дихлорбензол	23.0
18	3-NO ₂	о-дихлорбензол	22.1
18	2,3,4,5,6-F ₅	DMCO-d ₆	23.2
19	4-OMe	хлорбензол	16.1
19	H	хлорбензол	17.4
19	3-NO ₂	хлорбензол	17.6
19	2-NO ₂	хлорбензол	18.5
19	4-NO ₂	хлорбензол	17.8
19	2,4-(NO ₂) ₂	хлорбензол	19.0
19	4-CF ₃	хлорбензол	20.7

Анализ формы линии температурно зависимых спектров ЯМР **18**, **19** [26] и полуэмпирические (MINDO/3 и MNDO) расчеты путей реакции для этой перегруппировки [27] указывают на предпочтительность механизма 1,5-сигматропного сдвига для миграций тиоарильных групп.

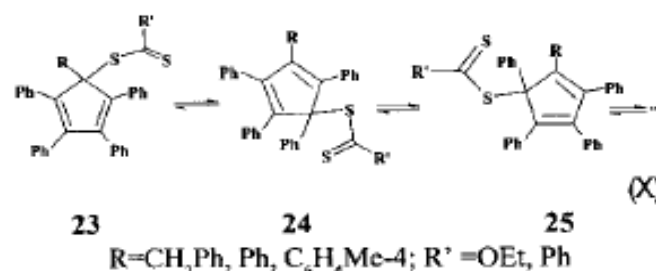
Интересная особенность соединений **18**, **19** – их полусэндвичевая «*slipped sandwich*» структура, то есть *s-cis* конформация относительно связи C_{sp}-S. Такая конформация благоприятна для **17** [20] и, как было доказано рентгеноструктурными исследованиями, также для тетра- и пентаметоксикарбонильных производных **19** [23,28]. Кроме обычной структуры переходного состояния η^2 -типа **20** для 1,2-сдвига, другая структура переходного состояния η^1 -типа была найдена при расчетах [27] для миграции тиофенильной группы. Эта структура на 10 ккал/моль менее энергетически благоприятна, чем структура переходного состояния для 1,2-сдвигов тиоарильных групп. Ситуация обращается в случае миграции дитиольной (-SSR) группы, когда переходное состояние, относящееся к 1,3-сдвигу на 7 ккал/моль энергетически более предпочтительно. Предложено объяснение этого результата в терминах орбитальных взаимодействий между мигрантом и циклической частью молекулы [27]. Экспериментальное исследование перегруппировки бис(пентаметоксикарбонилциклопентадиенил)дисульфида при помощи спектроскопии ЯМР показало, что она происходит в растворе с достаточно низким энергетическим барьером 15–17 ккал/моль, но не были представлены доказательства в пользу механизмов 1,2- или 1,3-сдвига для миграции группы RSS.

4.1.2. 3,3-СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ

Примером невырожденной круговой перегруппировки в системе циклопентадиена, происходящей по механизму 3,3-сигматропных сдвигов, является термическая перегруппировка 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенил)изоселеноцианата **21** [29]. Это соединение существует в растворе в равновесии с изомерным селеноцианатом **22** (в соотношениях 3:2 в CDCl₃ и 2:3 – C₆D₅CD₃). Тогда как изотиоцианато производное пентафенилциклопентадиена не проявляет флуктуирующего поведения в растворе (так же, как и 5-(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил)изотиоцианат [30]), равновесная смесь его селеноаналогов **21** и **22** обнаруживает температурную зависимость спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Это указывает на параллельное протекание двух различных круговых перегруппировок. Более быстрая вызвана 1,5-сигматропными сдвигами селеноцианато группы по периметру пятичленного кольца ($\Delta G_{135}^{\ddagger}$ 16.7 ккал/моль), а более медленная – ($\Delta G_{135}^{\ddagger}$ 22 ккал/моль) связана с взаимным превращением изомеров через серию последовательных 3,3-сигматропных сдвигов, затрагивающих все кольцевые углеродные центры (схема IX).



Для выбора между возможностями 1,5-сигматропного сдвига или 3,3-сигматропного сдвига как пути реакции для перемещения дитиоацилокси групп в кольце циклопентадиена использовался подход, включающий замещение кольцевого положения прохиральной группой. В процессе круговой перегруппировки S-(5-бензил-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиенил)этоксидитиокарбоната **23** ($R=CH_2Ph$, $R'=OEt$) образуются два дополнительных изомера **24** и **25**, принимая во внимание, что диастереотопное расщепление пиков метиленовых протонов в **25** должно быть большим, чем в **24**, вследствие близости прохиральных и стереогенного центров в **25**, была выявлена указанная ниже последовательность стадий перегруппировки [31] (схема X).

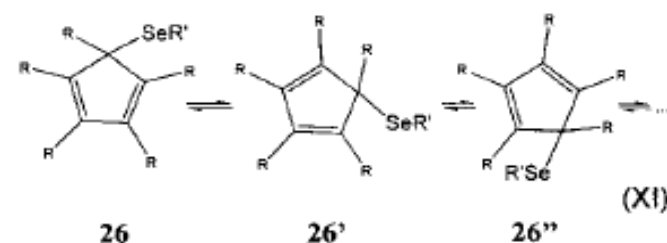


Свободная энергия активации ($\Delta G^*_{\text{св}}$) смещения о-этоксидитиокарбонатной группы в изомерах **23–25** ($R=CH_2Ph$, $R'=OEt$) лежит в пределах 23.9–24.3 ккал/моль. Усредненные константы скорости и активационные параметры для более медленного смещения дитиобензоатной группы в **23–25** ($R=C_6H_4Me-4$, $R'=Ph$) составили: $k_{130c} 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $\Delta G^*_{130c} 30.7$ ккал/моль, $\Delta H^* 28.9 \pm 0.7$ ккал/моль, $\Delta S^* -4.5 \pm 1.0$ э.е. ($C_6D_5NO_2$).

Энергетически благоприятный механизм для смещения $SC(OEt)=S$ группы в кольце циклопентадиена связан с 1,3- или с 3,3-, но не с 1,5-сдвигами, характерными для перемещения SAg групп (см. 4.1.1.). Хотя однозначный выбор между путями реакции 1,3- и 3,3-сдвигов требует введения одного меченого атома серы, последний механизм кажется наиболее вероятным по данным квантово-химических расчетов [32].

4.2. СЕЛЕН- И ТЕЛЛУРЦЕНТРИРОВАННЫЕ МИГРАНТЫ

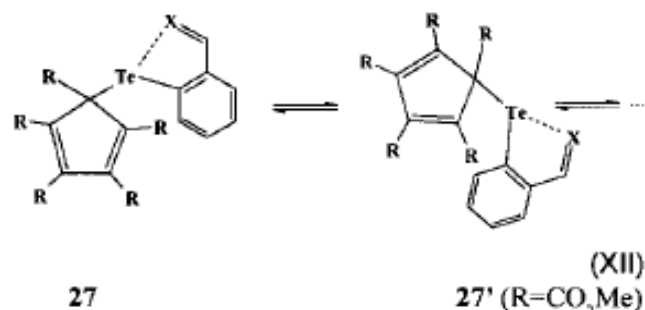
Как отмечено в разделе 4.1.2., 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенил)селеноцианат **22** в растворе подвергается двум взаимосвязанным перегруппировкам: невырожденной путем 3,3-сдвигов в изоселеноцианатный изомер **21** и быстрой вырожденной круговой перегруппировке вследствие 1,5-сигматропных сдвигов селеноцианатной группы по периметру циклопентадиенильного кольца [29]. Таблица 4 содержит активационные параметры для этой и другой вырожденной круговой перегруппировки селеноциклопентадиенов **26**, происходящей посредством 1,5-сдвигов селенцентрированных мигрантов (схема XI). Смещения селенцентрированных групп в тождественно замещенных циклопентадиеновых кольцах происходят более быстро ($\Delta(\Delta G^*)$ 3–4 ккал/моль), чем аналогичные миграции их тио аналогов (см. табл. 3). Электронодонорные заместители R' и электроноакцепторные заместители R ускоряют перегруппировку.



Высокая термическая чувствительность характерна для замещенных теллурициклопентадиенов. Единственные известные представители этого класса соединений – те, которые содержат внутримолекулярные $Te \leftarrow O$ или $Te \leftarrow N$ координационные связи, обеспечивающие значительные кинетический и термодинамический стабилизирующий эффекты в ряду теллуруорганических соединений, содержащих теллур в низкой степени окисления [33,34]. Изучено флуктуирующее поведение нескольких соединений этого типа **27**. Анализ формы линии спектров 1D и 2D (EXSY) ЯМР 1H , полученных для растворов соединений **27** в $CDCl_3$, позволяет однозначно отнести их динамическое поведение к быстрым внутримолекулярным перегруппировкам в результате 1,5-сигматропных сдвигов арилтеллурильных групп по периметру циклопентадиенового кольца. [25,27,33] (схема XII). Процесс миграций является быстрым в шкале времени ЯМР 1H , ^{13}C даже при $-90^\circ C$, протоны всех пяти CO_2Me групп проявляются как единственный слабо уширенный пик.

Таблица 4. Кинетические и активационные параметры круговой перегруппировки $26 \rightleftharpoons 26' \rightleftharpoons 26'' \rightleftharpoons 26$

R'	R	Растворитель	k_{25C} , с ⁻¹	ΔH^\ddagger ,	ΔS^\ddagger , э.е. ккал/моль	ΔG^\ddagger_{25C} , ккал/моль
CNPh	C ₆ D ₅ CD ₃	3.4	14.2±0.3	-8.4±0.4	16.7	
CF ₃	CO ₂ Me	C ₆ D ₄ Cl ₂ -1,2	1.8	11.1±0.8	-20.1±1.0	17.1
C ₆ H ₄ OMe-4	Me	C ₆ D ₄ Cl ₂ -1,2	1.5·10 ⁻¹	15.3±0.5	-10.8±0.8	18.5
Ph	Me	C ₆ D ₄ Cl ₂ -1,2	4.2·10 ⁻²	13.9±0.7	-18.4±0.9	19.4
C ₆ F ₅	Me	DMCO-d ₆	1.1·10 ⁻²	18.9±0.5	-3.6±0.7	20.0



$$X = O: k_{25C} = 890 \text{ с}^{-1},$$

$$\Delta H^\ddagger = 10.1 \pm 0.7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S^\ddagger = -11.1 \pm 1.0 \text{ э.е.},$$

$$\Delta G^\ddagger_{25C} = 13.4 \text{ ккал/моль};$$

$$X = \text{NPh}: \Delta G^\ddagger_{25C} \approx 7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

Таким образом, миграционная способность элемент-центрированных заместителей главной группы 16 в системе циклопентадиена увеличивается в порядке $O < S < Se < Te$.

5. КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В СЕМИЧЛЕННОМ КОЛЬЦЕ

7-Фенилтиоциклопентадиен **28** (M=SPh) [19,35] и 7-циклопентадиенилэтоксидитиокарбонат **28** (M=SC(OEt)=S) [36] претерпевают круговые перегруппировки со скоростями, сравнимыми с найденными для миграций бор-центрированных групп (M=BPr₂) в **28**. По данным 2D (EXSY) ЯМР ¹H и ¹³C экспериментов следует, что фенилтио и, возможно, этоксидитиокарбонатная группы мигрируют по периметру циклопентадиенового кольца в результате последовательных 1,7-сигматропных сдвигов. Кинетика обеих перегруппировок не зависит от концентрации раствора, что указывает на их внутримолекулярный характер. В таблице 5 суммированы кинетические и активационные параметры этих перегруппировок.

Так как исследования механизмов при помощи спектроскопии динамического ЯМР раскрывают толь-

ко тип пермутационного механизма, альтернативный механизм 2,3-сигматропного сдвига для перегруппировки 7-циклопентадиенилэтоксидитиокарбоната **28** (M=SC(OEt)=S) не может быть исключен.

Увеличенный по сравнению с низшими циклопентадиенами размер циклопентадиенового кольца, вообще, допускает большее разнообразие маршрутов круговых перегруппировок, предполагающее возможные переходные состояния типа **28a-f** (схема XIII).

Теоретическое моделирование механизма было проведено для модельной системы **28** (R=H, M=SCH(=S)) при помощи *ab initio* (MP2/6-31G**) расчетов [18]. Из них следует, что механизм 2,3-сдвига является энергетически наиболее предпочтительным каналом перегруппировки.

6. ФЛУКТУИРУЮЩИЕ АРЕНСУЛЬФЕНИЛЬНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕРЕНОСЧИКИ АРИЛТИО ГРУПП НА НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ ДРУГИХ МОЛЕКУЛ

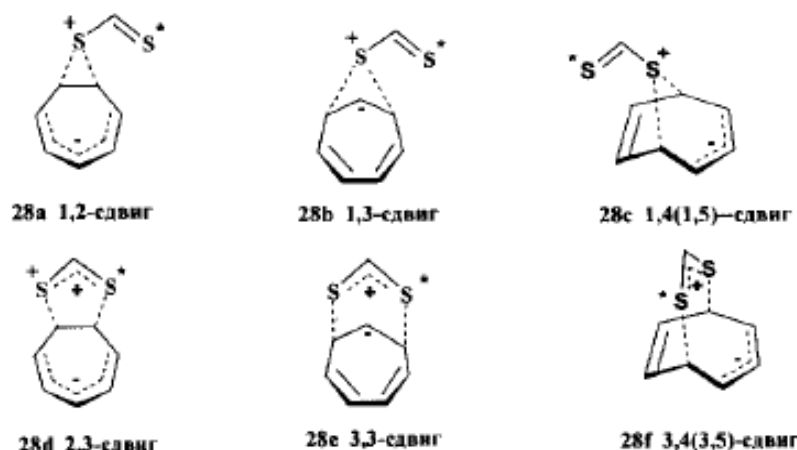
5-Арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены **29**, обладающие низким энергетическим барьером круговых миграций тиоарильных групп (см. раздел 4.1.1), ведут себя как эффективные реагенты-переносчики этих групп [37–39]. Схема XIV иллюстрирует реакции межмолекулярного переноса тиоарильных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

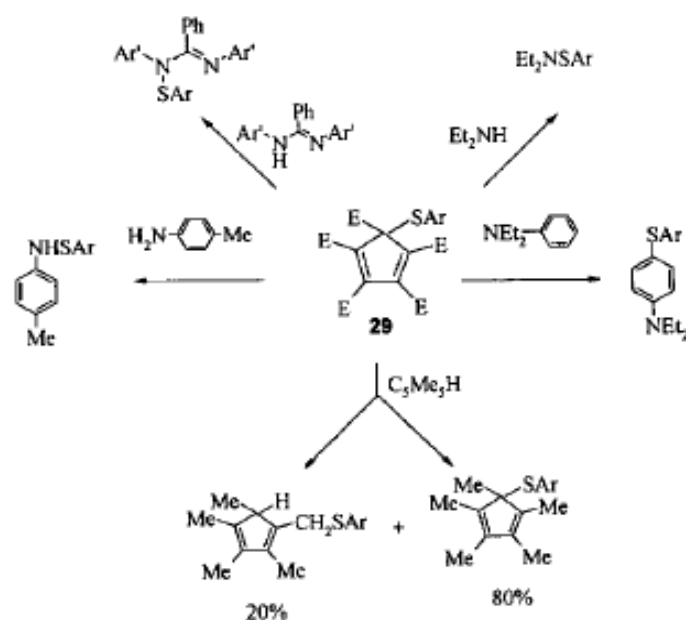
Перегруппировки сера- и селенцентрированных заместителей представляют собой простые и структурно переменные модели многих важных химических процессов, связанных с реакциями переноса групп. Поэтому установление их механизмов,

Таблица 5. Кинетические и активационные параметры круговых перегруппировок 7-фенилтиоциклопептатрисна 28 (M = SPh) и 7-циклопептатриенилэтоксидитиокарбоната 28 (M = SC(OEt)=S), рассчитанные по данным динамической спектроскопии ЯМР¹H и ¹³C

Соединение Растворитель	$\Delta G^{\ddagger}_{25C}$, ккал/моль	ΔH^{\ddagger} , ккал/моль	ΔS^{\ddagger} , э.е.	k_{25C} , с ⁻¹
M=SPh Бензол-d ₆	19.2	18.3±0.4	-4.0±0.4	2.9×10 ⁻²
M=SPh Нитробензол-d ₅	20.1	18.5±0.5	-5.5±0.4	1.1×10 ⁻²
M=SC(OEt)=S Бензол-d ₆	17.9	16.9±0.3	-3.3±0.4	4.5×10 ⁻¹
M=SC(OEt)=S Толуол-d ₈	17.4	15.4±0.2	-6.6±0.3	1.1



(XIII)



(XIV)

E=CO₂Me; Ar=C₆H₄NO₂-4, C₆H₄NO₂-2; Ar'=C₆H₄Me-4, C₆H₄OMe-4

движущих сил и факторов, определяющих энергетические барьеры смещений мигрантов в различных системах, способствует лучшему пониманию механизмов и стереоэлектронных требований ряда более сложных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-04-96806-р2004-юг), Минобразования и науки РФ (грант НШ-945.2003.3) и фонда CRDF (грант RO-004-XI)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия. М: Химия, 1984. Т. 6. 543 с.
2. Flohe L., Aumann K.-D., Sterinert P. // Phosphorus Sulfur and Silicon. 1998. V. 136–138. P. 25–42.
3. Kwart H., George T. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 5214–5215.
4. Sharpless K.B., Lauer R.F. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 24, P. 3973–3974.
5. Minkin V.I., Olekhnovich L.P., Zhdanov Yu.A. // Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. № 7. P. 210–217.
6. Westheimer F.H. // Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. № 3. P. 70–78.
7. Minkin V.I. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 4. P. 661–672.
8. McDowell R.S., Streitwieser A. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 21. P. 5849–5855.
9. Минкин В.И., Миняев Р.М. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. № 6. С. 1129–1137.
10. Hoffman R. IUPAC frontiers of chemistry (Ed. H.J.Laidler). Oxford, N.Y.: Pergamon Press, 1982. 247 p.
11. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А., Мюгге-К., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. № 5. С. 709–711.
12. Олехнович Л.П., Михайлов И.Е., Иванченко Н.М., Жданов Ю.А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. № 7. С. 1355–1360.
13. Олехнович Л.П., Минкин В.И., Михайлов И.Е., Иванченко Н.М., Жданов Ю.А. // ДАН СССР. 1977. Т. 233. № 5. С. 874–877.
14. Minkin V.I., Mikhailov I.E. The chemistry of amidines and imidates. (Eds. S.Pattai, Z.Rappoport). N.Y.: J.Wiley, 1991. Ch. 11. P. 527–622.
15. Михайлов И.Е., Иванченко Н.М., Олехнович Л.П., Минкин В.И., Жданов Ю.А. // ДАН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 366–369.
16. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Dorogan I.V., Mityaev R.M., Negrebetskii V.V., Zschunke A., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1994. P. 9–11.
17. Minkin V.I., Dorogan I.V., Mityaev R.M. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1997. V. 398–399. P. 237–253.
18. Minkin V.I., Dorogan I.V. // Proceedings of the 1st international organic chemistry meeting. Antakya-Turkey, 2002. SC-5.
19. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Кампан О.Е., Жунке А. // Изв. АН, Сер. Хим. 1998. Т.47. № 5. С. 913–923.
20. Bard A.J., Cowley A.H., LeI J.K., Thomas G.J.N., Norman N.C., Jutzi P., Morley C.P., Schluter E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. № 8. P. 1303–1307.
21. Бородин Г.И., Сушарин Е.Р., Шубин В.Г. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. № 5. С. 1125–1126.
22. Михайлов И.Е., Кленкин А.А., Минкин В.И., Олехнович Л.П. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. № 4. С. 865–867.
23. Михайлов И.Е., Минкин В.И., Кленкин А.А., Душенко Г.А., Кампан О.Е., Стручков Ю.Т., Олехнович Л.П., Борисенко Н.И. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. № 11. С. 2301–2309.
24. Михайлов И.Е., Минкин В.И., Кленкин А.А., Душенко Г.А., Олехнович Л.П., Жданов Ю.А. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. № 6. С. 1404–1406.
25. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Sadekov I.D., Zschunke A., Minkin V.I. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon (PSSi). 1998. V.136,137 &138. P. 541–544.
26. Михайлов И.Е., Минкин В.И., Кленкин А.А., Олехнович Л.П. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. № 6. С. 1331–1332.
27. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элемент-центрированные мигранты. // Усп. химии, 2003. Т. 72. № 10. С. 978–1010.
28. Михайлов И.Е., Минкин В.И., Кленкин А.А., Душенко Г.А., Кампан О.Е., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // ЖОрХ. 1990. Т. 26. № 1. С. 28–40.
29. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Skachkov R.V., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1995. P. 182–184.
30. Jutzi P., Schwartzen K.-H., Mix A. // Chem. Ber. 1990, Bd. 123, S. 837–840.
31. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kompan O.E., Struchkov Yu.T., Zschunke A., Mugge C., Drozd V.N., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1994. P. 120–122.
32. Юдильевич И.А., Миняев Р.М., Михайлов И.Е., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. № 9. С. 1805–1817.
33. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Садеков И.Д., Максименко А.А., Черныш Ю.Е. // ДАН. 1992. Т. 322. № 4. С. 706–711.
34. Minkin V.I., Mityaev R.M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1247–1266.
35. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1997. P. 50–51.
36. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1995. P. 133–134.
37. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Скачков Р.В., Жунке А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. № 7. С. 1003–1006.
38. Душенко Г.А., Скачков Р.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1997. Т. 33. № 3. С. 465–466.
39. Михайлов И.Е., Кленкин А.А., Душенко Г.А., Скачков Р.В., Жунке А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. № 7. С. 1074–1075.

TAUTOMERIC PROCESSES CONCERNED WITH MIGRATION OF SULFUR AND SELENIUM CENTERED SUBSTITUENTS

© academician V.I. Minkin, I.E. Mikhailov and G.A. Dushenko

In the review data on rearrangements related to rapid displacements of sulfur and selenium centered migrants in the allyl, amidine and cyclopolyene systems are generalised and systematised. These rearrangements are simple and highly versatile models for a number of important chemical processes relating to group-transfer reactions and proper understanding their mechanisms, driving forces and factors controlling energy barriers helps to gain a better insight into mechanisms and stereoelectronic requirements of more complex reactions. Depending on the system type, the nature of the migrating group, the substituents and the medium, the rate constants of the rearrangements vary over a wide range from 10^4 to 10^{-2} s⁻¹ at room temperature. Particular attention is given to analysis of the mechanisms of these rearrangements ([1j]-, [3,3]-sigmatropic shifts, intermolecular transfers) and to the correlation of the mechanisms with the structural characteristics of the compounds that undergo rearrangements.

REFERENCES

1. Barton D., Ollis Y.D. 1984. *Obshchaya organicheskaya khimiya*. [*Comprehensive organic chemistry*]. Vol. 6. Moscow, "Khimiya" Publ.: 543 p. (In Russian).
2. Flohe L., Aumann K.-D., Sterinert P. 1998. *Phosphorus Sulfur and Silicon*. 136–138: 25.
3. Kwart H., George T. 1977. Secondary deuterium isotope effects in the thioallylic rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (15): 5214–5215.
4. Sharpless K.B., Lauer R.F. 1972. Facile thermal rearrangements of allyl selenides and diselenides, [1,3]- and [2,3]-shifts. *J. Org. Chem.* 37(24): 3973–3974.
5. Minkin V.I., Olekhovich L.P., Zhdanov Yu.A. 1981. Molecular design of tautomeric compounds. *Acc. Chem. Res.* 14(7): 210–217.
6. Westheimer F.H. 1968. Pseudo-rotation in the hydrolysis of phosphate esters. *Acc. Chem. Res.* 1(3): 70–78.
7. Minkin V.I. 1989. Design of low-energy barrier intramolecular rearrangements by fitting stereoelectronic requirements of reaction paths. *Pure and Appl. Chem.* 61(4): 661–672.
8. McDowell R.S., Streitwieser A. 1985. A Theoretical study of model substituted phosphoranes, PH₄X: apicophilicities, geometries, and electron densities. *J. Am. Chem. Soc.* 107(21): 5849–5855.
9. Minkin V.I., Minyaev R.M. 1977. [Stereochemical and mechanistic consequences of the rule of polarity and polytopic rearrangements in tri-coordinated structures of the VI Group elements]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 13(6): 1129–1137. (In Russian).
10. Hoffman R. 1982. *IUPAC frontiers of chemistry*. (Ed. H.J. Laidler). Oxford; N.Y., Pergamon Press: 247 p.
11. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A., Mugge K., Minkin V.I. 1998. Rotation barriers about the N-S bond in N-arylsulfonyl-N,N'-dibenzylformamidine. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 34 (5): 709–711. (In English).
12. Olekhovich L.P., Mikhailov I.E., Ivanchenko N.M., Zhdanov Yu.A., Minkin V.I. 1979. [Acylootropic tautomerism. X. 1,3-Sulfinyl migration in amidine systems]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 15(7): 1355–1360. (In Russian).
13. Olekhovich L.P., Minkin V.I., Mikhailov I.E., Ivanchenko N.M., Zhdanov Yu.A. 1977. [Tautomeric N,N'-migrations of arenesulfonyl groups in amidine systems]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 233(5): 874–877. (In Russian).
14. Minkin V.I., Mikhailov I.E. 1991. *The chemistry of amidines and imidates*. (Eds. S. Pattai, Z. Rappoport). Ch. 11. N.Y., J. Wiley: 527–622.
15. Mikhailov I.E., Ivanchenko N.M., Olekhovich L.P., Minkin V.I., Zhdanov Yu.A. 1982. [Tautomeric 1,3-sulfinyl migration in amidine systems]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 263(2): 366–369. (In Russian).
16. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Dorogan I.V., Minyaev R.M., Negrebetskii V.V., Zschunke A., Minkin V.I. 1994. Hetero-cope rearrangement of S-(1,2,3 triphenylcyclopropenyl)-O-ethylthiocarbonate. *Mendeleev Commun.* 4(1): 9–11.
17. Minkin V.I., Dorogan I.V., Minyaev R.M. 1997. Computational modeling of the mechanisms of circumambulatory rearrangements of main-group migrants in the cyclopropene ring. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 398–399: 237–253. doi: 10.1016/S0166-1280(97)00042-0.
18. Minkin V.I., Dorogan I.V. 2002. *Proceedings of the 1st international organic chemistry meeting*. Antalya-Turkey: SC-5.
19. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kompan O.E., Zschunke A. 1998. Fast and reversible migrations of N,S-centered groups around the perimeter of cyclopropene and cycloheptatriene rings. *Russian Chemical Bulletin*. 47(5): 884–894. doi: 10.1007/BF02498157.
20. Bard A.J., Cowley A.H., Lel J.K., Thamas G.J.N., Norman N.C., Jutzi P., Morley C.P., Schluter E. 1985. Synthesis, structure and reactivities of some pentamethylcyclopentadienylsulphur compounds. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (8): 1303–1307.

21. Borodkin G.I., Susharin E.P., Shubin V.G. 1987. [Degenerate rearrangement of 5-arylsulphenyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienes]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 23 (5): 1125–1126. (In Russian).
22. Mikhailov I.E., Klenkin A.A., Minkin V.I., Olekhovich L.P. 1986. [Five-fold degenerate tautomeric migrations of the 4-methoxyphenylsulphenyl group in a cyclopentadiene ring]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 22(4): 865–867. (In Russian).
23. Mikhailov I.E., Minkin V.I., Klenkin A.A., Dushenko G.A., Kompan O.E., Struchkov Y.T., Yanovsky A.I., Olekhovich L.P., Borisenko N.I. 1988. [Structure and tautomerism of cyclopentadiene derivatives: IV. Tautomeric migrations of arylthio and trifluoromethylseleno groups in the pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene system]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 24(11): 2301–2309. (In Russian).
24. Mikhailov I.E., Minkin V.I., Klenkin A.A., Dushenko G.A., Olekhovich L.P., Zhdanov Yu.A. 1986. [Five-fold degenerate tautomeric migrations of arylsulphenyl groups in a cyclopentadiene ring]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 287(6): 1404–1406. (In Russian).
25. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Sadekov I.D., Zschunke A., Minkin V.I. 1998. Circumambulatory rearrangements of O-, S-, Se-, and Te-centred groups around the cyclopentadiene ring. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon (PSSi)*. 136–138: 541–544. doi: .
26. Mikhailov I.E., Minkin V.I., Klenkin A.A., Olekhovich L.P. 1986. [Migration of a phenylseleno group around the perimeter of a cyclopentadiene ring]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 22(6): 1331–1332. (In Russian).
27. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. 2003. Circumambulatory rearrangements of cyclopolynes containing element-centred migrants. *Russian Chemical Reviews*. 72(10): 867–897. doi: 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848.
28. Mikhailov I.E., Minkin V.I., Klenkin A.A., Dushenko G.A., Kompan O.E., Yanovskii A.I., Struchkov Y.T. 1990. [Structure and tautomerism in cyclopentadiene derivatives. V. 1,5-Sigmatropic migration of arylthio groups in tetrakis(methoxycarbonyl)methylcyclopentadiene derivatives]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 26(1): 28–40. (In Russian).
29. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Skachkov R.V., Minkin V.I. 1995. Synthesis and rearrangements of 5-(1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadienyl)isoselecyanate. *Mendeleev Communications*. 5(5): 182–184. doi: 10.1070/MC1995v005n05ABEH000514.
30. Jutzi P., Schwartzen K.-H., Mix A. 1990. Halogen und Pseudohalogen-substituierte Penta-Tetramethylcyclopentadiene. *Chem. Ber.* 123: 837–840. (In Germany).
31. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kompan O.E., Struchkov Yu.T., Zschunke A., Mugge C., Drozd V.N., Minkin V.I. 1994. Circumambulatory rearrangements of dithioacyloxy group around the cyclopentadiene ring. *Mendeleev Communications*. 4(4): 120–122. doi: 10.1070/MC1994v004n04ABEH000375.
32. Yudilevich I.A., Minkin V.I., Minyaev R.M., Mikhailov I.E. 1991. [Theoretical study of the mechanism of carousel migration of heteroallyl groups around the perimeter of a cyclopentadiene ring]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 27(9): 1805–1817. (In Russian).
33. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Sadekov I.D., Maksimenko A.A., Chernysh Y.E. 1992. [Rapid 1,5-sigmatropic shifts of aryltelluro groups on a cyclopentadiene ring]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 322(4): 706–711. (In Russian).
34. Minkin V.I., Minyaev R.M. 2001. Cyclic aromatic compounds with hypervalent centers. *Chem. Rev.* 101(5): 1247–1266.
35. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. 1997. 1,7-Sigmatropic shifts of phenylthio group along the perimeter of the cycloheptatriene ring. *Mendeleev Communications*. 7(2): 50–51. doi: 10.1070/MC1997v007n02ABEH000669.
36. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. 1995. Fluxional behaviour of 7-cyclohepta-1,2,3-trienylethoxydithiocarbonate. *Mendeleev Communications*. 5(4): 133–134. doi: 10.1070/MC1995v005n04ABEH000491.

37. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Skachkov R.V., Zhunke A., Minkin V.I. [Structure and tautomerism of cyclopentadiene derivatives. VII. Unusual reactions of 5-(arylo)- and 5-(arylthio)-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes with 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 1996. 32(7): 1003–1006. (In Russian).
38. Dushenko G.A., Skachkov R.V., Mikhailov I.E., Minkin V.I. 1997. Reactions of 5-(arylthio)-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene with amines. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 33(3): 414–415.
39. Mikhailov I.E., Klenkin A.A., Dushenko G.A., Skachkov R.V., Zhunke A., Minkin V.I. 1994. [5-(Arylthio)-1,2,3,4,5-pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienes – arylthio group carriers]. *Zhurnal Organicheskoy Khimii*. 30 (7): 1074–1075. (In Russian).