

УДК 547  
ББК 24.23  
М 62

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Южного федерального университета*

**Рецензент:**

доктор химических наук *Дубоносов А. Д.*

*Учебное пособие подготовлено и издано в рамках национального проекта «Образование»  
по «Программе развития федерального государственного  
образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Южный федеральный университет» на 2007–2010 гг.»*

**Минкин В. И., Душенко Г. А., Михайлов И. Е.**

**М 62** Флуктуирующие циклополиеновые соединения и их практическое использование: учебное пособие для магистрантов химического факультета / Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 144 с.

ISBN 978-5-9275-0615-6

В учебном пособии обобщены и систематизированы данные о круговых перегруппировках, связанных с быстрыми смещениями элемент-центрированных мигрантов главных групп 13–17 по периферии 3–9-членных циклополиенов. В зависимости от размера кольца, природы мигранта, заместителей в кольце и среды константы скорости круговых перегруппировок охватывают широкий диапазон частот: от  $10^6$  до  $10^{-8}$  с<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Особое внимание уделено экспериментальному и теоретическому анализу различных механизмов ( $[1,j]$ -,  $[2,3]$ - и  $[3,3]$ -сигматропные сдвиги, гаптотропные перегруппировки, ионизация-рекомбинация), обуславливающих эти перегруппировки и корреляции предпочтительных механизмов со структурными характеристиками перегруппировывающихся соединений. Намечены пути практического использования данного класса соединений.

Пособие рассчитано на магистрантов химического факультета, интересующихся областями таутомерии, стереодинамики и теоретического моделирования механизмов химических реакций. Оно будет полезно аспирантам, студентам старших курсов, изучающим молекулярную динамику и знакомящимся с главными проблемами физической и органической химии.

**ISBN 978-5-9275-0615-6**

**УДК 547  
ББК 24.23**

© Минкин В. И., 2009  
© Душенко Г. А., 2009  
© Михайлов И. Е., 2009  
© Южный федеральный университет, 2009  
© Оформление. Макет. Издательство  
Южного федерального университета, 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>I. Введение</b>	6
<i>Литература</i>	13
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	14
<b>II. Структурные типы монозамещенных циклополиенов</b>	15
<i>Литература</i>	19
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	19
<b>III. Механизмы круговых перегруппировок</b>	20
1. Механизм ионизации-рекомбинации	21
2. 1,2-Сдвиги мигрирующих групп	22
3. 1,3-Сдвиги	25
4. 1,4-Сдвиги и 1,5-сдвиги	26
5. $(\eta^2-\eta^3)$ -Сдвиги	26
6. $\sigma,\pi$ -Перегруппировки	28
7. $\pi,\pi$ -Перегруппировки	29
8. [3,3]-Сигматропные сдвиги	30
<i>Литература</i>	31
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	34
<b>IV. Круговые перегруппировки производных циклопропена</b>	36
1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации	37
2. Перегруппировки по механизму [3,3]-сигматропного сдвига	38
3. Перегруппировки по механизму [1,3]-сигматропного сдвига	43
4. Перегруппировки ацилциклопропенов, катализируемые протонированием	47
<i>Литература</i>	51
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	51
<b>V. Круговые перегруппировки в четырехчленном кольце</b>	53
<i>Литература</i>	59

<b>VI. Круговые перегруппировки мигрантов главных групп</b>	
<b>в кольце циклопентадиена</b> .....	60
1. Мигранты главной группы 13 .....	61
2. Мигранты главной группы 14 .....	63
<i>Литература</i> .....	69
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i> .....	70
3. Мигранты главной группы 15 .....	71
3.1. Азот-центрированные мигранты .....	71
3.1.1. Механизм ионизации-рекомбинации .....	71
3.1.2. 1,2-Сдвиги .....	73
3.1.3. [3,3]-Сигматропные сдвиги .....	74
3.2. Фосфор-центрированные мигранты .....	77
3.3. Мышьяк- и сурьма-центрированные мигранты .....	78
<i>Литература</i> .....	80
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i> .....	81
4. Мигранты главной группы 16 .....	83
4.1. Кислород-центрированные мигранты .....	83
4.2. Сера-центрированные мигранты .....	87
4.2.1. 1,2-Сдвиги .....	87
4.2.2. [3,3]-Сигматропные сдвиги .....	90
4.3. Селен- и теллур-центрированные мигранты .....	92
<i>Литература</i> .....	96
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i> .....	97
5. Мигранты главной группы 17 .....	98
<i>Литература</i> .....	100
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i> .....	100
<b>VII. Круговые перегруппировки в шестичленном кольце</b> .....	101
1. Перегруппировки посредством 1,2-сдвигов .....	102
2. ( $\eta^2$ - $\eta^3$ )-перегруппировки .....	104
<i>Литература</i> .....	105
<b>VIII. Круговые перегруппировки в семичленном кольце</b> .....	107
1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации .....	108

2. Гомолитический путь реакции .....	112
3. Перегруппировки посредством 1,2- (2,3-) сдвигов .....	113
4. Перегруппировки посредством 1,3-сдвигов .....	117
5. Перегруппировки посредством 1,4- ([1,5]-сигматропных) сдвигов ....	117
6. Перегруппировки посредством [3,3]-сигматропных сдвигов .....	118
<i>Литература</i> .....	119
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i> .....	120

<b>IX. Круговые миграции в многочленных кольцах</b> .....	122
<i>Литература</i> .....	125

<b>X. Флуктуирующие соединения как эффективные переносчики групп и предшественники структурно жестких хиральных лигандов</b> .....	126
<i>Литература</i> .....	134
<i>Вопросы самостоятельной работы</i> .....	135

<b>XI. Заключение</b> .....	137
-----------------------------	-----