

Светлой памяти Якова Лазаревича Гольдфарба

Л. И. Беленький,* Н. Д. Чувылкин

**РАЗВИТИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ГЕТЕРОЦИКЛОВ В ИНСТИТУТЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

(ОБЗОР)

Суммированы и обсуждены квантово-химические исследования электронной структуры и реакционной способности пяти- и шестичленных гетероароматических соединений, проведенные в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, начиная с 70-х гг. XX столетия.

Ключевые слова: тиофен, фуран, пиррол, селенофен, тиенотиофены, селенофенотиофены, пиридин, пиримидин, азолы, направленность (позиционная селективность) атаки электрофила, относительная стабильность ониевых ионов, стабильные ионы тиофения и их превращения.

Настоящий обзор посвящен памяти выдающегося химика-органика, одного из "отцов-основателей" журнала "Химия гетероциклических соединений" профессора, доктора химических наук, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Я. Л. Гольдфарба. Профессора Гольдфарба как ученого неизменно отличал обостренный интерес ко всему новому и передовому в науке, а на это новое исключительно щедрыми были последние 30 лет жизни Якова Лазаревича, когда бурно развивались инструментальные методы и теоретические представления. Не приходится удивляться, что Я. Л. Гольдфарб еще в 1970–1971 гг. стал инициатором использования квантово-химических методов в практике работы синтетических лабораторий Института органической химии им. Н. Д. Зелинского. Конечно, за прошедшие 40 лет возможности квантово-химических методов существенно выросли, однако и пионерские работы сохраняют свое значение, поскольку в них тщательно подбирались адекватные модели, а результаты расчетов всегда сопоставлялись с данными экспериментов.

Характерно, что использование квантово-химических расчетов служило отнюдь не "украшением" проводимых в лаборатории работ, а было направлено на глубокое изучение реакционной способности гетероароматических и ароматических соединений, причем квантово-химические исследования проводились и до сего времени проводятся в тесном взаимодействии органиков-синтетиков и специалистов в области квантовой химии. Не случайно уже в 1972 г. на основе результатов выполненных

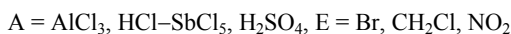
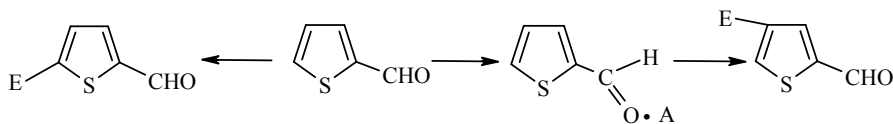
* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

в ИОХ АН СССР квантово-химических расчетов были обстоятельно проанализированы имевшиеся тогда экспериментальные данные о реакционной способности и строении соединений ряда тиофена и фурана, несущих электроноакцепторные заместители [1], а в 1977 г. результаты аналогичных исследований заняли заметное место в обзоре [2], обобщавшем данные об электронной структуре, физических свойствах и реакционной способности пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Параллельно с квантово-химическими исследованиями конкретных проблем химии гетероциклов велась большая работа по анализу и совершенствованию методов расчетов применительно к проблемам органической химии [3]. При этом особое внимание уделялось реакциям электрофильного замещения в ароматических и гетероароматических соединениях: роли состояний с переносом заряда (π -комплексов) в таких реакциях [4, 5], структурам арениевых ионов (катионных σ -комплексов) [6], влиянию протонирования ароматического кольца на реакционную способность и спектроскопические параметры [7] – химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C [8] и ^1H [9], используемых для обнаружения таких катионов, а также влиянию растворителя на электронную структуру и реакционную способность молекул [10–15]. Объектом квантово-химического исследования стала и реакционная способность ароматических и гетероароматических соединений в нижнем триплетном возбужденном состоянии [16], что может служить базой для развития некоторых фотохимических превращений.

Химия пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом

В соответствии с тематикой работ лаборатории Я. Л. Гольдфарба в 70–80-е гг. прошлого века, наибольшее развитие получили квантово-химические исследования пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом, прежде всего, тиофена.

Изменение направленности реакций электрофильного замещения производных тиофена и фурана, несущих электроноакцепторные заместители. Явление изменения направленности реакций электрофильного замещения производных тиофена как результат превращения 2-ацил-(формил)тиофена в комплекс с хлоридом алюминия по карбонильной группе было открыто в лаборатории Я. Л. Гольдфарба в начале 60-х гг. [17–19]. Несколько позднее было обнаружено сходное, в принципе, поведение карбонильных соединений ряда фурана [20, 21], а также аналогичный эффект протонирования по ацильной группе на направленность электрофильного замещения [22–24]. В целом, комплексообразование и протонирование стали новым эффективным методом синтеза ранее труднодоступных 2,4-дизамещенных тиофенов и фуранов (см. обзоры [25–28]).



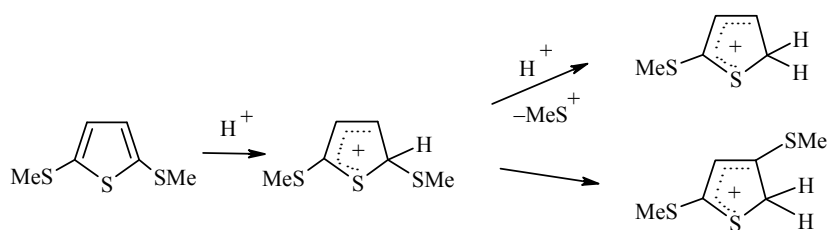
Первое систематическое квантово-химическое исследование реакций электрофильного замещения соединений тиофена и фурана, несущих электроноакцепторные заместители [1], включало расчеты методом CNDO/2 электронной структуры, дипольных моментов и КССВ в спектрах ЯМР ¹H для модельных систем – тиофен-2-карбальдегида и фурфурола и их протонированных по карбонильному атому кислорода форм. Сопоставление результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по дипольным моментам и КССВ позволило обсудить геометрическое строение рассмотренных соединений. Существенно также отметить, что рассчитанные методом CNDO/2 полные заряды на атомах, в отличие от зарядов, найденных в π-приближении, оказались достаточно эффективными индексами реакционной способности. Так, при переходе от нейтральной молекулы к протонированной по группе СО заселенность электронами положений 3 и 5 резко уменьшается, а положения 4 – не изменяется, что согласуется с направленностью электрофильной атаки по этому положению. Аналогичное изучение электронного строения и направленности электрофильного замещения в тиофен-3-карбальдегиде [29] показало, что в согласии с данными эксперимента местом наиболее вероятной атаки как в нейтральной молекуле, так и в протонированной форме остается положение 5.

Таким образом, карбонильная группа, модифицированная комплексобразованием с кислотой Льюиса или протонированием, способна преодолеть α-ориентирующий эффект гетероатома и направить электрофил в положение 4 тиофенового кольца. Сходный эффект могут проявлять ониевые заместители. Так, довольно эффективным *мета*-ориентантом является диалкилсульфониевая группа, и нитрование солей диметил(2-тиенил)-сульфония дает преимущественно 4-нитрозамещенное [30]. Иначе обстоит дело с триалкиламмониевой группой. Как показывают результаты расчета методом CNDO/2 [31], атомы C(3) и C(5) в молекуле 2-аминотиофена несут значительные отрицательные заряды, однако с учетом согласованного эффекта заместителя и гетероатома кольца следует отдать предпочтение положению 5 как "мишени" атаки электрофила. В ионе 2-тиениламмония атомы C(3), C(4) и C(5) несут положительные заряды, однако заряд последнего имеет наименьшее значение, что позволило предсказать преимущественную атаку положения 5 вопреки *мета*-ориентирующему эффекту аммониевой группы. Этот прогноз был подтвержден экспериментально. В этой связи следует указать также на расчет методом CNDO/2 распределения электронной плотности в ионе фенилоксония и энергий локализации для электрофильного замещения в *о*-, *м*- и *п*-положения бензольного кольца [32]. Показано, что в рассматриваемой системе можно пренебречь +M-эффектом оксониевого кислорода, а направленность электрофильной атаки, как и для иона анилина [31], определяется индуктивным эффектом ониевого заместителя, обуславливающего *мета-пара*-ориентацию.

Превращения ионов тиофения, несущих электронодонорные заме-

стителю. Квантово-химические исследования, рассматриваемые в данном разделе, тесно связаны с открытием необычной стабильности при комнатной температуре в инертных растворителях 2-Н-тиофениевых ионов, возникающих в условиях электрофильного замещения тиофена и его гомологов, прежде всего, ацилирования [33] и алкилирования [34] в присутствии хлорида алюминия за счет С-протонирования исходного тиофенового соединения галогеноводородом, который образуется при реакции Фриделя–Крафтса, но не выделяется из ее сферы. Упомянутая стабильность тиофениевых ионов, которые могут сохраняться в нейтральном растворителе (1,2-дихлорэтан, метилендихлорид) при комнатной температуре в течение нескольких суток или даже недель, позволяет не только регистрировать их образование методом ЯМР ^1H , но и использовать как реагенты в препаративных реакциях (см. обзоры [35, 36]).

Введение в молекулу гетероцикла сильных электронодонорных заместителей резко облегчает образование С-протонированных соединений, многие из которых удается наблюдать при комнатной температуре в трифторуксусной кислоте [37] или в системе HCl-SnCl_4 [38]. Стабильность рассматриваемых катионов существенно зависит от количества и взаимного расположения заместителей в молекуле тиофенового соединения. Так, 2-(метилмеркапто)тиофен и 2,4-бис(метилмеркапто)тиофен протонируются по свободному α -положению с образованием соответствующих катионных σ -комплексов, устойчивых при комнатной температуре. Напротив, 2,5-бис(метилмеркапто)тиофен удается протонировать по одному из α -положений, несущих заместитель, лишь при температуре $\sim -50^\circ\text{C}$, однако полученный σ -комплекс уже при температуре выше -40°C претерпевает ряд превращений, важнейшие из которых – отщепление группы MeS с образованием σ -комплекса, соответствующего протонированию моносульфида по свободному α -положению, и изомеризация, приводящая к σ -комплексу, идентичному образуемому при протонировании 2,4-бис(метилмеркапто)тиофена.



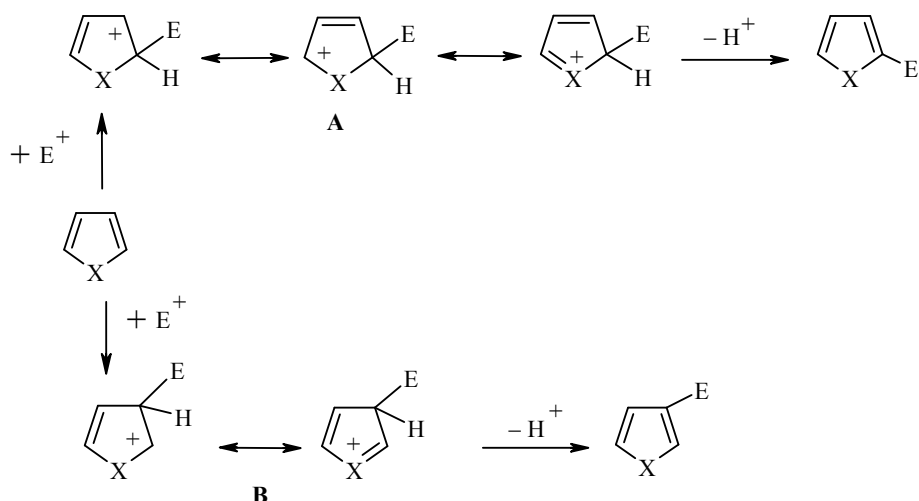
Квантово-химические расчеты (CNDO/2) энергий локализации, во-первых, подтвердили выгодность наблюдаемых направлений протонирования, во-вторых – показали термодинамическую невыгодность продукта протонирования 2,5-бис(метилмеркапто)тиофена по сравнению с его 2,4-изомером [39]. Близкие результаты дали расчеты и эксперимент при

изучении протонирования 5-метилмеркапто-2-метокситиофена: атаке протона подвергается атом С(5), а возникший σ -комплекс претерпевает от-

щепление и 1,2-сдвиг группы MeS с образованием ионов 5-метокси-2Н-тиофения и 5-метокси-3-метилмеркапто-2Н-тиофения соответственно [40].

Электронное строение, относительная стабильность интермедиа-тов, направления их превращений и факторы, влияющие на пози-ционную селективность электрофильного замещения в ряду пяти-членных гетероциклов с одним гетероатомом. С-Протонированные молекулы аренов и гетаренов широко используются как модели катион-ных σ -комплексов – ключевых интермедиа-тов реакций ароматического электрофильного замещения. В качестве индексов реакционной способ-ности удобно использовать энергии локализации, т. е. разности расчи-танных энергий σ -комплекса и нейтральной молекулы. Однако в ряде случаев соответствие результатов расчета и эксперимента оставляет желать лучшего. В работе [3] с использованием квантово-химических расчетов (метод CNDO/2) показана возможность реализации в реакциях ароматического электрофильного замещения одноэлектронного переноса с образованием π -комплекса (комплекса с переносом заряда) или ради-кальной пары как стадии, предшествующей формированию катионного σ -комплекса. Предложен обобщенный индекс реакционной способности, учитывающий возможность одноэлектронного переноса, который позво-лил существенно улучшить корреляцию расчетных данных с эксперимен-том и впервые количественно интерпретировать скорость протодейте-рирования в кислой среде пятичленных гетероциклов – тиофена, фурана, пиррола [3] и селенофена [41].

Для реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду известно, что селективность падает с увеличением скорости реакции и предложены количественные критерии соотношения активности и селективности, связанные с принципом линейности свободных энергий [42, 43]. Линейные корреляции между активностью (логарифмом фактора парциальной скорости) и селективностью (логарифмом α : β -соотношения или константой ρ для данной реакции) хорошо выполняются для тиофена, фурана и пиррола при рассмотрении изменения селективности реакций одного и того же субстрата в зависимости от активности электрофильного реагента [44, 45]. Учитывая условность понятий "субстрат" и "реагент", правомерно сопоставить селективность одних и тех же реакций с активностью различных гетероароматических субстратов. Такое рассмотрение показывает, что для любой реакции электрофильного замещения измене-ние активности (скорости реакции): пиррол > фуран > тиофен не согла-суется с изменением позиционной селективности (α : β -соотношения): фуран > тиофен > пиррол. В рамках общепринятого механизма электро-фильного ароматического замещения естественно считать, что различия между гетероциклами в их способности к образованию β -замещенных определяются различной термодинамической стабильностью σ -комплекс-ов, возникающих при получении β -замещенных, по сравнению с σ -ком-плексами, отвечающими α -замещению.



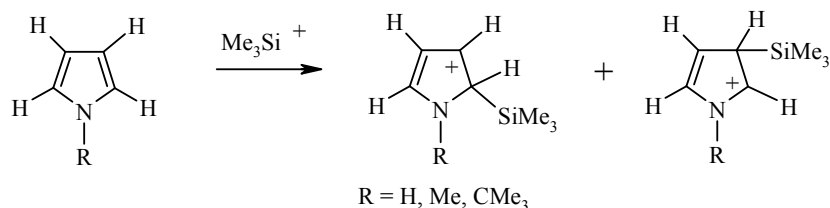
Было выдвинуто предположение [46, 47], что стабильность 3Н-гетарениевых ионов **B**, соответствующих β -замещению, в которых положительный заряд распределен между двумя атомами – гетероатомом и атомом C(2), в большей степени зависит от эффекта гетероатома, чем в случае α -замещения (катион **A**), когда в делокализации положительного заряда формально участвуют три атома цикла, и изменение относительной стабильности 3Н-гетарениевых ионов в зависимости от природы гетероатома должно быть аналогично изменениям, известным для ониевых соединений: $N^+ > S^+ > O^+$, и отвечать наблюдаемому понижению содержания β -изомеров в ряду: пиррол > тиофен > фуран.

В дальнейшем соотношение активности и селективности в реакциях электрофильного замещения пятичленных гетероароматических соединений было предметом обширных квантово-химических исследований, выполненных с использованием метода CNDO/2 [48–51], а в последующие годы – в рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31G(d) и неэмпирическими методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) [52–61]. Расчеты, проведенные полуэмпирическим методом CNDO/2 [48], дали значения разностей энергии катионов, образующихся при протонировании α - и β -положений ($\Delta E_{\alpha-\beta}$), которые соответствовали имевшимся экспериментальным данным о порядке изменения позиционной селективности: фуран > тиофен > пиррол, однако предсказанное этими расчетами место селенофена в указанном ряду между тиофеном и пирролом противоречило полученным позднее результатам [62]. Результаты расчетов полуэмпирическими методами MNDO и PM3 также не были полностью адекватны эксперименту, что, по-видимому, объясняется неудачной параметризацией, использованной в указанных методах для атома селена. Значения $\Delta E_{\alpha-\beta}$, полученные в работе [52] методами RHF/6-31G(d), MP2/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d), качественно верно отражают экспериментально наблюдаемые зависимости позиционной селективности при электрофильном замещении от структуры гетероароматического соединения: фуран > селенофен > тиофен > пиррол, а также бензо[*b*]фуран > бензо[*b*]селенофен > бензо[*b*]тиофен > индол.

Позиционная селективность реакций N-замещенных пирролов с электрофилами. Высокая активность пирролов в реакциях с электрофилами и, соответственно, низкая позиционная селективность этих реакций проявляются в том, что любые структурные изменения серьезно влияют на направленность электрофильного замещения в ряду пиррола. При этом особый интерес вызывает эффект изменения природы заместителя при гетероатоме цикла на соотношение образующихся α - и β -изомеров. На соотношение α - и β -изомеров могут влиять различные факторы: характер и объем заместителя при атоме азота, природа электрофила, а также изомеризация образующегося продукта в условиях реакции (подробнее см. в обзоре [63]).

Проведенные нами квантово-химические расчеты модельных N-R-пирролов ($R = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{Ph}, \text{PhSO}_2, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) и их α - и β -протонированных σ -комплексов методами RHF/6-31G(d), MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d) [53] показали во всех случаях предпочтительность α -протонирования, о чем свидетельствуют значения разностей энергий катионов, образующихся при протонировании α - и β -положений ($\Delta E_{\alpha-\beta}$), которые могут характеризовать позиционную селективность электрофильного замещения. Таким образом, результаты расчетов 2H- и 3H-пирролиевых ионов в общем случае не позволяют предвидеть направленность электрофильной атаки N-замещенных пирролов. Исключением является реакция изотопного обмена водорода, для которой изученные σ -комплексы являются достаточно близкими моделями интермедиатов, и результаты расчетов находятся в полном согласии с экспериментальными данными для ряда N-замещенных пирролов [64]. Следует заметить, что ранее выполненное полуэмпирическим методом CNDO/2 с использованием формализма так называемых псевдоатомов исследование [49] выявило зависимость направленности электрофильного замещения в ряду пятичленных гетероциклов от таких характеристик электрофила, как электроотрицательность, ионный и ковалентный радиусы. При этом в случае пиррола для электрофилов, близких по характеристикам к атому кремния, был сделан вывод о вероятности преимущественного β -замещения.

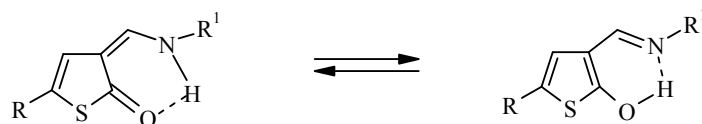
Как было нами установлено [55], современные квантово-химические расчеты для близкого к реальному модельного электрофила даже без учета эффекта растворителя позволяют предсказывать направленность электрофильного замещения в N-замещенных пирролах. Нами проведены расчеты катионных σ -комплексов – продуктов атаки триметилсилил-катиона по α - и β -положениям молекул пиррола, N-метилпиррола и N-(*трет*-бутил)пиррола. Все три указанные выше метода предсказывают преимущественную α -ориентацию для пиррола и β -ориентацию – для N-(*трет*-бутил)пиррола. В случае N-метилпиррола лишь результаты, полученные методами MP2/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d), дают результат, адекватный эксперименту.



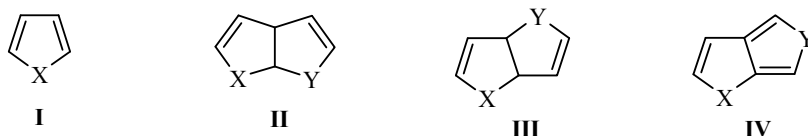
Результаты исследования методом B3LYP/6-31G(d) сульфирования пиррола [55–57], N-метил- и N-(*трет*-бутил)пиррола [55] триоксидом серы оказались не вполне однозначными: σ -комплексы, возникающие при атаке α -положений термодинамически предпочтительнее их β -изомеров, но β -сульфо кислоты термодинамически более выгодны, чем α -сульфо кислоты, причем термодинамическая выгодность β -сульфо кислот растет от пиррола к N-метилпирролу и далее к N-(*трет*-бутил)пирролу. Образование β -сульфо кислот можно объяснить с учетом обратимости первой стадии сульфирования и повышенной стабильности σ -комплексов типа возникающих при атаке α -положения [55]. В работе [56] показано, что, в отличие от сульфирования пиррола в газовой фазе, образование β -сульфо кислоты предпочтительно в метилендихлориде: энергия сольватации для α -изомера σ -комплекса больше, чем для переходного состояния его перегруппировки и для ее продукта – α -пирролсульфо кислоты. Обратное соотношение энергетических характеристик на пути к β -изомеру приводит при учете сольватации к согласию результатов расчета с наблюдаемым преимущественным образованием β -пирролсульфо кислоты.

Ряды относительной стабильности ониевых ионов. Поскольку используемые при рассмотрении позиционной селективности реакций пятичленных гетаренов ряды относительной стабильности ониевых соединений являются чисто качественными, были предприняты квантово-химические расчеты методами HF, MP2 и B3LYP в базисе 6-31+G(d) с учетом поправок на нулевые колебания энергетических характеристик для молекул пиррола, фурана, тиофена и селенофена, ряда простейших и более сложных производных N, O, S и Se с sp^3 - и sp^2 -гибридизованными атомами C и гетероатомами, а также продуктов присоединения к указанным молекулам протона и таких электрофилов, как Me^+ , SiH_3^+ , BH_3 [59–61]. Установлено, что значения сродства к электрофилам азотсодержащих систем существенно выше, чем для их аналогов – производных халькогенов, причем относительная стабильность ониевых состояний последних зависит как от гибридизации гетероатомов, так и от природы электрофилов. Анализ полученных результатов позволил построить ряды стабильности ониевых соединений и интерпретировать особенности позиционной селективности в реакциях электрофильного замещения пятичленных гетероароматических соединений с одним гетероатомом.

Другие исследования производных тиофена и селенофена. В проводившихся в лаборатории Я. Л. Гольдфарба систематических исследованиях синтеза и свойств новых комплексообразующих соединений ряда тиофена (см. обзоры [65, 66]) заметное место занимали квантово-химические расчеты. Так, с помощью квантово-химических расчетов была установлена предпочтительность 3-аминометилиден-4-тиолен-2-оной структуры перед таутомерной оксиальдиминовой формой для моно-N-замещенных 5-алкил-3-аминометилентиолен-4-онон-2 [67].



Одним из важных направлений работы лаборатории было изучение химии конденсированных гетероциклов – тиенотиофенов и родственных систем (см. обзоры [68–70]).

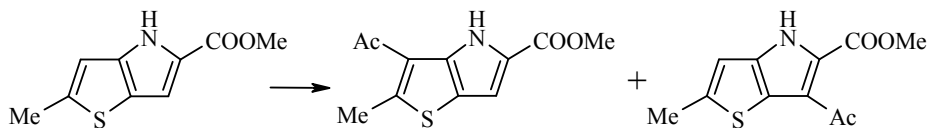


I X = S, тиофен, X = Se селенофен; **II** X = Y = S, тиено[2,3-*b*]тиофен; X = S, Y = Se, селенофено[2,3-*b*]тиофен; X = Y = Se, селенофено[2,3-*b*]селенофен; **III** X = Y = S, тиено[3,2-*b*]тиофен; X = S, Y = Se, селенофено[3,2-*b*]тиофен; X = Y = Se, селенофено[3,2-*b*]селенофен; **IV** X = Y = S, тиено[3,4-*b*]тиофен; X = S, Y = Se, селенофено[3,4-*b*]тиофен; X = Y = Se, селенофено[3,4-*b*]селенофен; X = Se, Y = S, селенофено[2,3-*c*]тиофен

Квантово-химические расчеты (полуэмпирический метод CNDO/2, учитывающий все валентные электроны) использованы для исследования как реакций электрофильного замещения изомерных тиенотиофенов, селенофенотиофенов и селенофеноселенофенов [71, 72], в частности, эффектов заместителей в сравнении с тиофеном и селенофеном [73], так и спектральных параметров [74, 75]. С использованием метода "псевдоатомов" исследовано влияние природы атакующего электрофила на направленность реакции и, в соответствии с результатами эксперимента, показано, что атаке α -положения селенофенового фрагмента в молекулах селенофено[2,3-*b*]тиофена и селенофено[3,2-*b*]тиофена благоприятствует увеличение размера электрофильного агента [72].

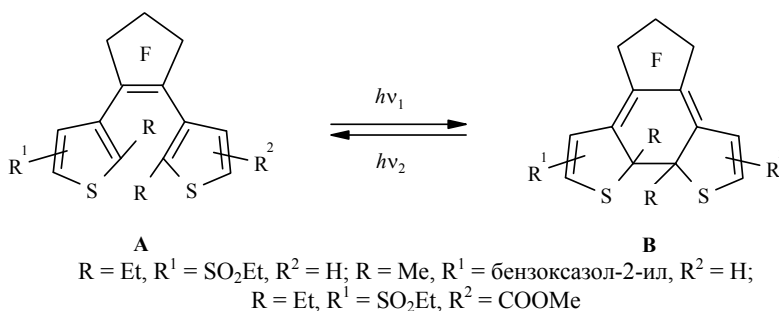
Квантово-химическое исследование электронного строения и реак-

ционной способности метилового эфира 2-метил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты [76] было предпринято для интерпретации обнаруженного ранее [77] изменения направленности ацелирования этого соединения: реакция с ацетилхлоридом в присутствии 2 экв. AlCl_3 приводит к 3-ацетилзамещенному, а с одним экв. AlCl_3 образуется смесь 3- и 6-изомеров с преобладанием последнего.



Расчеты методом MNDO показали, что направленность реакции в большей степени определяется распределением электронной плотности, а роль структурных параметров менее существенна. Электронное строение изолированной молекулы исходного эфира и его комплексов с AlCl_3 указывает на то, что использование избытка AlCl_3 благоприятно для региоселективного ацилирования в положение 3 тиенопиррола, а в случае эквимолярного количества AlCl_3 должна получаться смесь 3- и 6-ацилзамещенных.

В связи с проводимыми в последние годы в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН исследованиями по синтезу фотохромных дигетарилэтинов (см. обзор [78]) и заинтересованностью в разработке теоретических методов прогнозирования фотохромных свойств дитиенилэтинов, их основных физико-химических и эксплуатационных параметров, таких как термическая необратимость циклизации, положения полос поглощения открытых (**A**) и циклизованных (**B**) форм фотохромов, квантовые выходы реакций, стабильность дитиенилэтинов при облучении (цикличность), были проведены квантово-химические расчеты некоторых ранее синтезированных в лаборатории и изученных фотохромов [79].

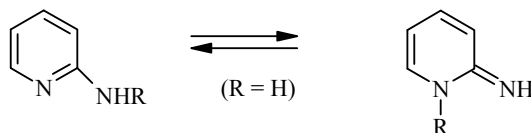


Найдено, что молекулярные структуры этих достаточно сложных дитиенилэтинов, установленные экспериментально методом РСА, вполне удовлетворительно описываются в приближении MNDO. В то же время энергетические характеристики основных состояний открытых и замкнутых форм изученных соединений, как правило, не позволяют судить о вероятности фотохромных превращений, в связи с чем необходимы квантово-химические оценки активационных барьеров, разделяющих открытую и замкнутую формы предполагаемых фотохромов. Установлена

возможность использования некоторых электронных характеристик в качестве индексов реакционной способности для прогноза фотохромного перехода: граничные молекулярные орбитали в замкнутых формах **B** дитиенилперфторциклопентенов, в отличие от открытых изомеров **A**, построены преимущественно не из атомных орбиталей заместителей, а из атомных орбиталей атомов C и S общего для всех структур фрагмента цис-1,2-ди(3-тиенил)этена. В связи с этим при изучении и прогнозировании фотохромизма таких соединений наиболее существенны экспериментальные и теоретические данные, относящиеся к замкнутым формам **B**. Отмечены также существенные изменения дипольных моментов при переходе от формы **A** к форме **B**, из чего следует, что при целенаправленном синтезе перспективных фотохромных дитиенилэтенатов следует стремиться вводить заместители, обеспечивающие наличие у синтезируемого соединения достаточно высокого дипольного момента, который к тому же должен сильно возрасти при переходе в замкнутую форму.

Химия шестичленных азотсодержащих гетероциклов

Относительная основность атомов азота и таутомерия аминопиридина и пиридонимина. Химия пиридина неизменно привлекает внимание лаборатории гетероциклических соединений ИОХ со времен ее основателя – А. Е. Чичибабина. В частности, Чичибабиным и сотр. было впервые показано, что α -аминопиридин образует два ряда замещенных, в одном из которых сохраняется ароматическая система, а в другом она преобразована в α -пиридониминную структуру [80].



Для интерпретации таких свойств α -аминопиридина было сделано предположение [80] о существовании таутомерного равновесия при $R = H$. Однако позднее Я. Л. Гольдфарбом и сотр., на основании данных УФ спектроскопии и отсутствия реакции α -аминопиридина с CO_2 , было высказано мнение, что упомянутое таутомерное равновесие не существует и оба ряда производных образуются из одной и той же α -аминопиридиновой структуры [81]. Эта точка зрения была подробно обоснована в ряде работ Я. Л. Гольдфарба и сотр. [82–85] и неоднократно использовалась как пример так называемых реакций с переносом реакционного центра [86–88].

В работе [89] на основании квантово-химических расчетов (CNDO/2) молекул α -, β - и γ -аминопиридинов, α - и γ -пиридониминатов, а также форм, протонированных по кольцевому или внекольцевому атомам N, установлено, что в молекулах пиридониминатов электронная заселенность на внекольцевом атоме N значительно больше, чем на кольцевом, что может объяснить факт протонирования пиридониминатов по внекольцевому атому азота. Напротив, в молекулах аминопиридинов избыточные заряды на кольцевом и внекольцевом атомах азота близки, и протонирование по

кольцевому атому азота полностью определяется различием в полных энергиях протонированных форм. В согласии с экспериментальными данными, из сравнения рассчитанных энергий молекул аминопиридинов и пиридониминов следует, что таутомерное равновесие должно быть практически полностью сдвинуто в сторону аминной формы.

Синтез пиридинов. С использованием квантово-химических расчетов получены интересные данные о соотношении двух конкурирующих реакций – циклотримеризации ацетилен и гетероциклизации ацетилен с нитрилами, приводящих к бензолу и производным пиридина соответственно [90]. Методом MINDO/3 показано, что циклотримеризация ацетилен энергетически менее благоприятна, чем гетероциклизация ацетилен с нитрилами. В той же работе экспериментально подтверждено, что при конкурирующем проведении двух указанных реакций в присутствии катализатора (дициклопентадиенилкобальта) из смеси ацетилен – ацетонитрил преимущественно образуется 2-пиколин, а не бензол.

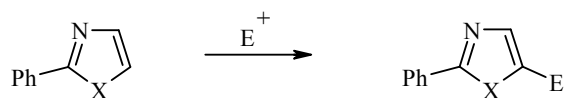
Исследование производных пиримидина. Квантово-химическое исследование методом РМЗ разнообразных 2-замещенных пиримидин-4-онов [91] позволило оценить стабильность в газовой фазе таутомеров пиримидин-2,4-диона, 2-тиоксо-, 2-селеноксо-, 2-амино- и 2-ацетиламинопиримидин-4-онов, их 6-метил- и 6-фенилзамещенных, а также направленность электрофильной атаки для этих соединений. Метод РМЗ был использован также при изучении аннелированных пиримидинов. Так, выявлены и интерпретированы конформации, энергетические и спектральные характеристики 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-она (дезоксивазицинона) и 2,3-пентаметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-онов [92], исследована природа π -электронных переходов в УФ спектрах дезоксивазицинона и его производных [93].

Некоторые вопросы химии азолов

Наличие в молекулах азолов гетероатомов двух типов – одного пиррольного и одного (нескольких) пиридинового – является причиной того, что они по свойствам не вписываются в предложенную Альбертом [94] классификацию гетероароматических соединений, которые подразделяются на π -избыточные (пятичленные гетероароматические соединения) и π -дефицитные (азины). Несомненная двойственность химического поведения азолов побудила А. Ф. Пожарского выделить их, несмотря на формальное сходство с π -избыточными системами (6 π -электронов на пяти центрах – атомах цикла) в отдельный класс π -амфотерных гетероциклов [95]. Действительно, в реакциях электрофильного замещения, которые проводят обычно в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса, азолы существуют в протонированной форме или в виде комплексов с кислотами Льюиса и по свойствам напоминают π -дефицитные системы, а в виде свободных оснований многие из них напоминают π -избыточные гетероциклы.

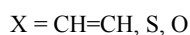
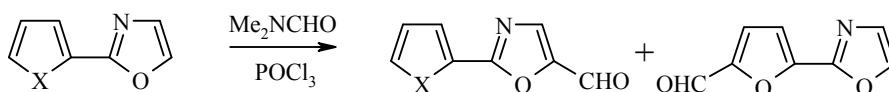
Для иллюстрации сказанного приведем результаты работ [96–98]. 2-Фенилоксазол и 2-фенилтиазол легко бромруются бромом в бензольном растворе и нитруются тетрафторборатом N-нитропиколина в ацето-

нитриле или азотной кислотой в уксусном ангидриде, 2-фенилоксазол даже формилируется по Вильсмайеру, причем все эти реакции направляются в положение 5 гетероцикла.

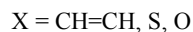


Проведение реакций в серной кислоте, т. е. в условиях протонирования гетероциклов по атому азота, приводит к введению заместителей (бром, нитрогруппа) в бензольное кольцо. Аналогичный результат дает и бромирование в присутствии хлорида алюминия. Эффект протонирования и комплексообразования с хлористым алюминием на реакции электрофильного замещения 2-фенил- и 2-метилзамещенных триазолов и оксазолов был интерпретирован на основе изучения электронной структуры указанных соединений с помощью квантово-химических расчетов и спектров ЯМР ¹³C [97].

Отмеченная выше высокая активность оксазольного цикла в реакциях с электрофилами была установлена также для 2-(2-тиенил)- и 2-(2-фурил)-оксазола, которые, как и 2-фенилоксазол, претерпевают формилирование по оксазольному фрагменту, причем в случае 2-(2-тиенил)оксазола такое направление реакции является единственным, а 2-(2-фурил)оксазол дает смесь изомерных альдегидов с формильной группой в оксазольном или фурановом кольце [99].



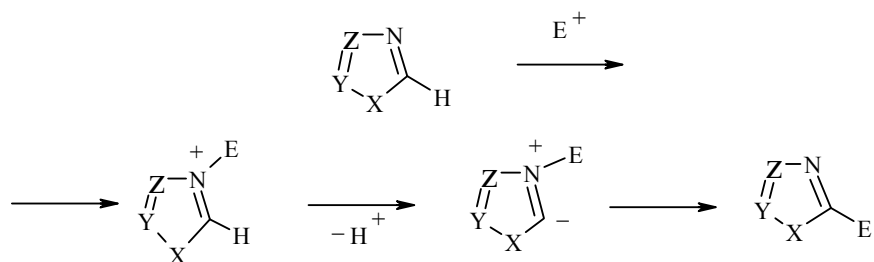
На основе приведенных выше альдегидов, а также терефталевой и тиофен-2,5-дикарбоновой кислот была получена серия новых неконденсированных трициклических систем, содержащих два оксазольных цикла, которые представляют интерес как потенциальные люминофоры и соединения с возможной лазерной активностью [99].



Спектры УФ поглощения и люминесценции данных систем интерпретированы с использованием квантово-химических расчетов в приближении ППП. Обсуждено влияние строения биоксазолов на значения стоксова сдвига и квантовых выходов люминесценции [99]. Расчеты по методу

ППП были применены также при обсуждении реакционной способности и электронного строения основного и возбужденных состояний оксазола, 2-фенил-, 2-фурил-, 2-тиенилоксазола и 2-фенилтиазола [100, 101].

В нашей работе [102] были проведены квантово-химические расчеты методом MNDO широкого ряда азолов с двумя, тремя и четырьмя гетероатомами, их продуктов N-, C-протонирования и C-депротонирования, моделирующих σ -комплексы и биполярные ионы, которые образуются при электрофильном замещении. Анализ результатов этих расчетов и обширных литературных и собственных экспериментальных данных позволил сформулировать закономерности и интерпретировать особенности реакций электрофильного замещения в ряду азолов. Наиболее принципиальной из этих особенностей является способность азолов подвергаться реакциям электрофильного замещения по необычному механизму отщепления–присоединения (илидному механизму). Этот механизм был первоначально предложен для реакций 1,3-азолов – тиазолов, оксазолов, имидазолов со свободным положением 2, причем именно в это положение, оцениваемое как наименее активное для реакций по традиционному механизму присоединения–отщепления, включающему образование катионного σ -комплекса, и направляется электрофил. По такому механизму идут реакции азолов со свободным положением между "пиррольным" и "пиридиновым" атомами, структура которых позволяет образоваться илиду.



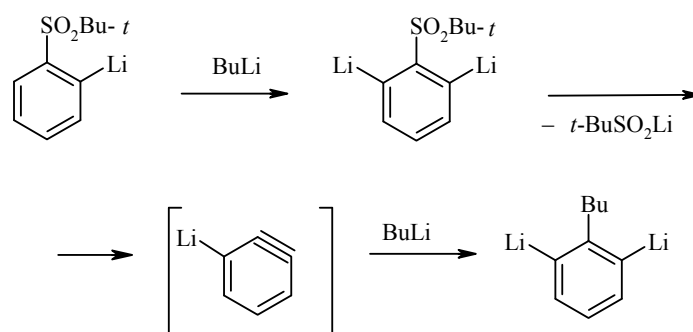
X = NR, O, S; Y и Z = CH, CR, N; E – электрофил

Исследования некоторых соединений ряда бензола и их превращений

В этом разделе рассмотрены квантово-химические исследования производных бензола, тесно связанные с работами лаборатории гетероциклических соединений ИОХ в области химии тиофена и инициированные последними.

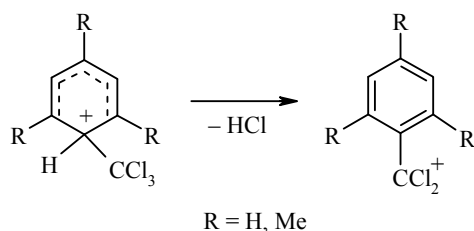
При изучении металлирования *трет*-бутилтиенилсульфонов действием бутиллития (см. обзор [103]) было обнаружено, что атом лития вступает в соседнее с алкилсульфонильной группой положение кольца независимо от того, является оно α - или β -положением гетероцикла. С избытком бутил-

лития образуются дилитийзамещенные тиенилсульфоны, причем, например, металлизирование *трет*-бутил(3-тиенил)сульфона при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ дает главным образом 2,4-дилитийсульфон со свободным α -положением [104]. Такой необычный активирующий эффект *трет*-бутилсульфонильной группы был отнесен за счет координации литийорганического реагента по сульфонильной группе [103]. В близких условиях (1 экв. BuLi при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ или избыток при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) бензольный аналог – *трет*-бутилфенилсульфон – превращается в *о*-литийпроизводное [105]. Продуктов, соответствующих дилитийсульфону, обнаружить не удалось, однако при повышении температуры и избытке BuLi наблюдалось отщепление *трет*-бутилсульфината лития и образование с высоким выходом *н*-бутил-2,6-дилитийбензола [106, 107]. Схема, которая объясняет рассматриваемое превращение, включает промежуточное образование интермедиата принципиально нового типа – 3-литий-1,2-дегидробензола – и по сути дела является описанием нового механизма нуклеофильного замещения.



Как показывают квантово-химические расчеты методом INDO, литий-дегидробензол должен обладать большей тенденцией к избирательному присоединению нуклеофила и меньшей активностью как диенофил в реакции Дильса–Альдера, чем дегидробензол [108].

В связи с изучением химии трихлорметиларенов и трихлорметилгетаренов (см. обзор [109]) нами было предпринято квантово-химическое исследование (методы MNDO, AM1, PM3, B3LYP) некоторых интермедиатов и продуктов электрофильного ароматического трихлорметилирования [110]. В качестве модельных соединений были рассмотрены σ -комплексы, возникающие при электрофильном трихлорметилировании (осуществляется, как правило, действием CCl_4 в присутствии AlCl_3) бензола и мезитилена. Было установлено, что указанные арениевые ионы не депротонируются, а дегидрохлорируются с образованием соответствующих арилдихлорметилкатионов (реакция экзотермическая в случае бензола и без теплового эффекта – в случае мезитилена).



Результаты расчетов объясняют причины того, что из бензола и незамещенных гетаренов не удается получить продукты трихлорметилирования (например, реакция с CCl_4 в присутствии AlCl_3 является стандартным способом получения дифенилдиохлорметана и далее – бензофенона [111]), а синтез трихлорметиларенов и -гетаренов удовлетворительно протекает лишь при наличии заместителя хотя бы в одном из соседних с местом вступления группы CCl_3 положений. Вместе с тем арилдиохлорметилкатионы, точнее, ионные пары $\text{ArCCl}_2^+\text{AlCl}_4^-$ являются существенно более активными электрофильными агентами, чем комплексы $\text{ArCOCl}\cdot\text{AlCl}_3$, и, в частности, успешно используются для введения ароильных остатков в дезактивированные производные тиафена и фурана – кетоны и сложные эфиры [112, 113].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. Л. Гольдфарб, Г. М. Жидомиров, Н. Д. Чувылкин, Л. И. Беленький, *ХГС*, 155 (1972). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **8**, 136 (1972)].
2. И. А. Абронин, Г. М. Жидомиров, *ХГС*, 3 (1977). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **13**, 1 (1977)].
3. Г. М. Жидомиров, А. А. Багатурьянц, И. А. Абронин, *Прикладная квантовая химия*, Химия, М., 1979, 295 с.
4. И. А. Абронин, Г. М. Жидомиров, Я. Л. Гольдфарб, *ДАН*, **218**, 363 (1974).
5. Л. Г. Горб, И. А. Абронин, В. А. Корсунов, Г. М. Жидомиров, В. П. Литвинов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1079 (1984).
6. И. А. Абронин, К. Я. Бурштейн, С. Г. Гагарин, Г. М. Жидомиров, *Журн. структур. химии*, **18**, 250 (1977).
7. И. А. Абронин, Н. Д. Чувылкин, Г. М. Жидомиров, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, № 3, 96 (1980).
8. И. А. Абронин, С. Г. Гагарин, Г. М. Жидомиров, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 906 (1974).
9. И. А. Абронин, С. Г. Гагарин, Г. М. Жидомиров, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 922 (1975).
10. И. А. Абронин, И. Д. Михайкин, Г. М. Жидомиров, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 48 (1976).
11. И. А. Абронин, А. В. Черкасов, Г. М. Жидомиров, *Журн. физ. химии*, **54**, 1888 (1980).
12. И. А. Абронин, К. Я. Бурштейн, Г. М. Жидомиров, *Журн. структур. химии*, **21**, 145 (1980).
13. И. А. Абронин, Г. М. Жидомиров, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1752 (1981).

14. Л. Г. Горб, Г. М. Жидомиров, И. А. Абронин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2647 (1982).
15. Л. Г. Горб, И. А. Абронин, Н. В. Харчевникова, Г. М. Жидомиров, *Журн. физ. химии*, **58**, 9 (1984).
16. И. А. Абронин, Л. И. Беленький, Г. М. Жидомиров, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 588 (1977).
17. Я. Л. Гольдфарб, Ю. Б. Волькенштейн, *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 2238 (1960).
18. Я. Л. Гольдфарб, Ю. Б. Волькенштейн, *ЖОХ*, **31**, 616 (1961).
19. Ю. Б. Волькенштейн, Я. Л. Гольдфарб, *ДАН*, **138**, 115 (1961).
20. Я. Л. Гольдфарб, Л. Д. Тарасова, *ДАН*, **163**, 1393 (1965).
21. Я. Л. Гольдфарб, Л. Д. Тарасова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1079 (1965).
22. Я. Л. Гольдфарб, Э. И. Новикова, Л. И. Беленький, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1233 (1971).
23. Л. И. Беленький, Э. И. Новикова, Я. Л. Гольдфарб, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1353 (1971).
24. Л. И. Беленький, Я. Л. Гольдфарб, Г. П. Громова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2733 (1973).
25. J. L. Gol'dfarb, Ju. B. Volkenstein, L. I. Belen'kij, *Angew. Chem.*, **80**, 547 (1968) [*Angew. Chem. Intern. Ed.*, **7**, 519 (1968)].
26. Л. И. Беленький, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 344 (1975).
27. Л. И. Беленький, гл. 1 в кн. *Новые направления химии тиофена*, под ред. Я. Л. Гольдфарба, Наука, Москва, 1976, с. 16.
28. Л. И. Беленький, *ХГС*, 749 (1986). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **22**, 587 (1986)].
29. Я. Л. Гольдфарб, Г. М. Жидомиров, И. А. Абронин, Л. И. Беленький, *ЖОрХ*, **10**, 846 (1974).
30. Л. И. Беленький, Н. С. Ксенжек, Я. Л. Гольдфарб, *ХГС*, 310 (1972). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **8**, 280 (1972)].
31. Я. Л. Гольдфарб, Г. М. Жидомиров, Н. Д. Чувылкин, Н. С. Ксенжек, Л. И. Беленький, *ЖОрХ*, **9**, 507 (1973).
32. Л. И. Беленький, Г. М. Жидомиров, И. А. Абронин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 36 (1974).
33. Л. И. Беленький, А. П. Якубов, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **11**, 424 (1975).
34. Л. И. Беленький, А. П. Якубов, И. А. Бессонова, *ЖОрХ*, **13**, 364 (1977).
35. Л. И. Беленький, *Рос. хим. журн.*, **49**, № 6, 59 (2005).
36. Л. И. Беленький, в кн. *Синтезы органических соединений*. Сб. 3, под ред. М. П. Егорова, МаксПресс, Москва, 2008, с. 18.
37. А. П. Якубов, Н. В. Григорьева, Л. И. Беленький, *ЖОрХ*, **14**, 641 (1978).
38. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, Н. А. Шульц, Л. И. Беленький, *ЖОрХ*, **15**, 1289 (1979).
39. И. А. Абронин, Л. И. Беленький, Г. М. Жидомиров, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **14**, 1305 (1978).
40. Я. Л. Гольдфарб, И. А. Абронин, М. А. Калик, В. К. Завьялова, *ХГС*, 1035 (1981). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **17**, 763 (1981)].
41. I. A. Abronin, L. I. Belen'kii, Ya. L. Gol'dfarb, in *New Trends in Heterocyclic Chemistry*, R. B. Mitra, N. R. Ayyangar, V. N. Gogte, R. M. Acheson, N. Cromwell (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 154.
42. H. C. Brown, K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6292 (1953).
43. H. C. Brown, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3298 (1962).
44. G. Marino, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 235 (1971).
45. Дж. Марино, *ХГС*, 579 (1973). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **9**, 537 (1973)].
46. L. I. Belen'kii, in: *Third Intern. Symp. Furan Chem., Coll. of Lect.*, Smolenice, Czechoslovakia, 1979, p. 4.

47. Л. И. Беленький, *ХГС*, 1587 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 1195 (1980)].
48. Л. И. Беленький, И. А. Абронин, *ЖОрХ*, **17**, 1129 (1981).
49. И. А. Абронин, Л. И. Беленький, Г. М. Жидомиров, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **17**, 1134 (1981).
50. Л. Г. Горб, И. М. Морозова, Л. И. Беленький, И. А. Абронин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 828 (1983).
51. Л. Г. Горб, И. М. Морозова, Л. И. Беленький, И. А. Абронин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981 (1983).
52. Л. И. Беленький, И. А. Суслов, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 38 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 36 (2003)].
53. L. I. Belen'kii, T. G. Kim, I. A. Suslov, N. D. Chuvylkin, *ARKIVOC*, xiii, 59 (2003).
54. Л. И. Беленький, Т. Г. Ким, И. А. Суслов, Н. Д. Чувылкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 837 (2005).
55. Л. И. Беленький, Н. Д. Чувылкин, А. И. Серых, И. А. Суслов, *ЖОрХ*, **41**, 1362 (2005).
56. Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 1647 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1414 (2006)].
57. Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 34 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 28 (2007)].
58. Н. Д. Чувылкин, И. Д. Нестеров, Л. И. Беленький, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1425 (2007).
59. Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 1645 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1339 (2008)].
60. Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 1801 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1460 (2008)].
61. Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1300 (2009).
62. D. M. Antonov, L. I. Belen'kii, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 53 (1995).
63. L. I. Belen'kii, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **99**, 143 (2010).
64. H. M. Gilow, Y. N. Hong, P. L. Millins, R. C. Snyder, W. J. Casteel, Jr., *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 1475 (1986).
65. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, *Усп. химии*, **41**, 679 (1972).
66. М. А. Калик, гл. 3 в кн. *Новые направления химии тиофена*, под ред. Я. Л. Гольдфарба, Наука, Москва, 1976, с. 155.
67. В. С. Богданов, М. А. Калик, Г. М. Жидомиров, Н. Д. Чувылкин, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **7**, 1953 (1971).
68. В. П. Литвинов, гл. 4 в кн. *Новые направления химии тиофена*, под ред. Я. Л. Гольдфарба, Наука, Москва, 1976, с. 190.
69. V. P. Litvinov, Ya. L. Gol'dfarb, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **19**, 123 (1976).
70. V. P. Litvinov, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **90**, 125 (2006).
71. Ya. L. Gol'dfarb, V. P. Litvinov, G. M. Zhidomirov, I. A. Abronin, R. Z. Zakharyan, *Chem. Scripta*, **5**, 49 (1974).
72. И. А. Абронин, В. П. Литвинов, Г. М. Жидомиров, А. З. Джуманазарова, Я. Л. Гольдфарб, *ХГС*, 199 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 142 (1980)].
73. I. A. Abronin, A. Konar, A. Z. Djumanazarova, V. P. Litvinov, *Chem. Scripta*, **20**, 208 (1982).
74. С. Гроновиц, А. Конар, И. А. Абронин, В. П. Литвинов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2285 (1981).

75. А. А. Гулиев, А. Е. Смоляр, И. А. Абронин, В. П. Литвинов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2251 (1986).
76. В. Н. Яровенко, С. Л. Семенов, И. В. Заварзин, Н. Д. Чувылкин,

- М. М. Краюшкин, *ХГС*, 291 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 261 (2006)].
77. В. Н. Яровенко, С. Л. Семенов, И. В. Заварзин, А. В. Игнатенко, М. М. Краюшкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 431 (2003).
78. М. М. Краюшкин, *ХГС*, 19 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 15 (2001)].
79. М. М. Краюшкин, А. Ю. Мартынкин, Н. Д. Чувылкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 364 (2001).
80. А. Е. Чичибабин, Р. А. Коновалова, А. А. Коновалова, *ЖРФХО*, **53**, 193 (1921).
81. Я. Л. Гольдфарб, О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский, *ЖОХ*, **18**, 124 (1948).
82. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Прянишникова, К. А. Жукова, *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 145 (1953).
83. Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский, *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 154 (1953).
84. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Прянишникова, К. А. Жукова, *ЖОХ*, **25**, 1003 (1955).
85. Д. Н. Шигорин, Я. Л. Данюшевский, Я. Л. Гольдфарб, *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 120 (1956).
86. М. И. Кабачник, в кн. *Проблемы механизма органических реакций*, изд. АН УССР, Киев, 1954, с. 153.
87. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, **25**, 69 (1955).
88. О. А. Реутов, *Теоретические основы органической химии*, изд. МГУ, М., 1964, с. 653.
89. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, И. А. Абронин, Г. М. Жидомиров, Н. Д. Чувылкин, *ЖОХ*, **43**, 2730 (1973).
90. И. А. Абронин, Л. Г. Горб, Д. З. Левин, Н. К. Демидова, Е. С. Мортиков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2623 (1982).
91. М. Х. Мамарахмонов, Л. И. Беленький, Н. Д. Чувылкин, Х. М. Шахидоятов, *ХГС*, 1517 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1336 (2003)].
92. Э. Л. Кристаллович, А. Г. Ешимбетов, В. М. Промыслов, Н. Д. Чувылкин, Л. И. Беленький, Л. В. Молчанов, Х. М. Шахидоятов, *ХГС*, 1722 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1516 (2003)].
93. Э. Л. Кристаллович, А. Г. Ешимбетов, Н. Д. Чувылкин, Л. И. Беленький, Х. М. Шахидоятов, *Химия природ. соед.*, 406 (2003).
94. A. Albert, *Heterocyclic Chemistry*, The Athlone Press University of London, London, 1959, 424 p.
95. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, М., 1985, 278 с.
96. Л. И. Беленький, М. А. Ческис, *ХГС*, 881 (1984). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **20**, 713 (1984)].
97. L. I. Belen'kii, V. S. Bogdanov, I. A. Abronin, G. P. Gromova, M. A. Cheskis, R. Z. Zakharyan, *Chem. Scripta*, **25**, 266 (1985).
98. L. I. Belen'kii, G. P. Gromova, M. A. Cheskis, Ya. L. Gol'dfarb, *Chem. Scripta*, **25**, 295 (1985).
99. Л. И. Беленький, М. А. Ческис, В. П. Зволинский, А. Е. Обухов, *ХГС*, 826 (1986). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **22**, 654 (1986)].
100. А. Е. Обухов, Л. И. Беленький, *ХГС*, 1181 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 1011 (1998)].
101. А. Е. Обухов, Л. И. Беленький, *ХГС*, 948 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 832 (1999)].
102. Л. И. Беленький, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 1535 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 1319 (1996)].
103. Ф. М. Стоянович, гл. 2 в кн. *Новые направления химии тиюфена*, под ред. Я. Л. Гольдфарба, Наука, Москва, 1976, с. 96.
104. Б. П. Федоров, Ф. М. Стоянович, *ЖОрХ*, **1**, 194 (1965).

105. F. M. Stoyanovich, B. P. Fedorov, *Angew. Chem.*, **77**, 116 (1966).
106. Ф. М. Стоянович, Б. П. Федоров, Авт. свид. 181102 (1965); *Бюл. изобр.*, № 9, 241 (1966).
107. Ф. М. Стоянович, Р. Г. Карпенко, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **5**, 2005 (1969).
108. F. M. Stoyanovich, Ya. L. Gol'dfarb, I. A. Abronin, G. M. Zhidomirov, *Tetrahedron Lett.*, **14**, 1761 (1973).
109. Л. И. Беленький, *ХГС*, 980 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 835 (1993)].
110. Л. И. Беленький, Н. Д. Чувылкин, И. А. Суслов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1955 (2001).
111. *Синтезы органических препаратов*, пер. с англ., сб. 1, Изд-во лит. на иностр. яз., М., 1949, с. 99.
112. Л. И. Беленький, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 315 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 256 (2000)].
113. L. I. Belen'kii, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, S. I. Luiksaar, *ARKIVOC*, ix, 49 (2001).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 119991, Ленинский пр., 47, Россия
e-mail: libel@ioc.ac.ru*

Поступило 20.09.2010