

ОБРАТИМЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 2,4,6-ТРИНИТРОФЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В АМИДИНОВОЙ СИСТЕМЕ

© 2020 г. Г. А. Душенко^{a,*}, И. Е. Михайлов^{a,b}, В. И. Минкин^a

^a Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: dushenko@ipoc.sfedu.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2019 г.

После доработки 26 июня 2019 г.

Принято к печати 30 июня 2019 г.

Квантово-химическими расчетами по методу теории функционала плотности B3LYP/6-311++G(d,p) изучены таутомерные 1,3-*N,N'*-миграции 2,4,6-тринитрофенильной группы в производных *N,N'*-диарилбензамидина и *N,N'*-диарилформамидина.

Ключевые слова: перегруппировки, полинитроарилпроизводные амидинов, DFT расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X20010023

Соединения с полинитроарильными и нитробензоксадиазольными группами широко применяются в фармакологии [1–3]. Биполярные гетероспиро-σ-комплексы Мейзенгеймера на их основе используются в качестве фото- и термохромов, а также высокоэффективных люминофоров [4, 5]. Производные амидинов проявляют широкий спектр биологической активности и служат эффективными лигандами для получения разнообразных металлокомплексов, обладающих каталитическими свойствами [6–14]. Изучение строения полинитроарилпроизводных амидинов и протекающей в их молекулах миграции нитроарильных групп представляет собой актуальную задачу.

Ранее нами были синтезированы *N*-(2,4,6-тринитрофенил)-*N,N'*-диарилбенз(форм)амидины **1a–г**, соединение **1a** было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа [15–17]. В производных бензамидинов **1a** и **1б** методом динамического ЯМР в хлорбензоле были зафиксированы быстрые обратимые внутримолекулярные 1,3-*N,N'*-миграции 2,4,6-тринитрофенильной (пикрильной) группы и определены кинетические и активационные параметры перегруппировки:

$\Delta G_{298}^\ddagger = 17.3$ ккал/моль, $\Delta H^\ddagger = 15.5 \pm 0.2$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -6.0 \pm 0.5$ э. е., $k_{298} = 1.25$ с⁻¹ (**1a**); $\Delta G_{298}^\ddagger = 17.6$ ккал/моль, $\Delta H^\ddagger = 16.3 \pm 0.1$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -4.9 \pm 0.2$ э. е., $k_{298} = 0.62$ с⁻¹ (**1б**) [15].

N,N'-Миграции пикрильной группы могут происходить как согласованные 1,3-сигматропные сдвиги, запрещенные правилами сохранения орбитальной симметрии Вудворда–Хоффманна, или как внутримолекулярное ароматическое нуклеофильное замещение у мигрирующего *sp*²-гибридизованного атома углерода через образование биполярного четырехчленного спироциклического интермедиата (комплекса Мейзенгеймера). В подобных реакциях полинитроарилпроизводных трополонов и других подобных соединений гетероспироциклические интермедиаты были выделены и охарактеризованы [4, 5]. В соответствующих производных формамидинов **1в**, **г** миграция пикрильной группы не обнаружена в шкале времени метода динамического ЯМР.

Для изучения детального механизма 1,3-*N,N'*-миграции пикрильной группы в амидиновой системе, выявления устойчивости спироцикличе-

Полные, относительные энергии с включением энергии нулевых гармонических колебаний и свободные энергии активации основного состояния структур **1a–4г**, **6a–г** и переходных состояний ПС-**5a–г** при 1,3-*N,N'*-миграции пикрильной группы, а также минимальные гармонические частоты, рассчитанные методом ВЗЛР/6-311++G(d,p) в газовой фазе и с учетом сольватации (PCM) в ДМСО^{а,б}

Структура	$E_{\text{полн}}$, а. е.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль	ω_1	Структура	$E_{\text{полн}}$, а. е.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ΔG_{298} , ккал/моль	ω_1
1a	-1917.24023	0	0	19	ПС- 5б	-1766.76009	14.0	15.4	-213
2a	-1917.23207	5.0	5.4	13	6б	-1766.76271	12.9	13.3	18
3a	-1917.23132	5.6	6.3	15	1в	-1686.13727	0	0	21
4a	-1917.23607	2.4	2.4	17	2в	-1686.12532	7.5	7.8	16
ПС- 5a	-1917.21811	13.3	13.6	-208	3в	-1686.12227	9.3	9.4	17
6a	-1917.22106	12.1	12.0	18	4в	-1686.13188	3.2	3.0	20
1a , ДМСО	-1917.26331	0	0	20	ПС- 5в	-1686.09828	23.8	24.7	-167
ПС- 5a , ДМСО	-1917.24369	11.6	12.3	-221	6в	-1686.09899	23.7	23.7	17
6a , ДМСО	-1917.24963	8.6	8.4	17	1г	-1535.68012	0	0	22
1б	-1766.78297	0	0	18	2г	-1535.66851	7.4	8.1	19
2б	-1766.77515	5.1	5.2	17	3г	-1535.66449	9.7	10.0	19
3б	-1766.77353	6.0	6.7	15	4г	-1535.67442	3.4	2.8	20
4б	-1766.77896	2.5	2.2	19	ПС- 5г	-1535.64032	24.3	25.0	-154
					6г	-1535.64087	24.2	22.9	13

^а $E_{\text{полн}}$ – полная энергия, $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ – относительная энергия с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, ω_1 – наименьшая величина гармонической колебательной частоты или величина единственной мнимой гармонической колебательной частоты.

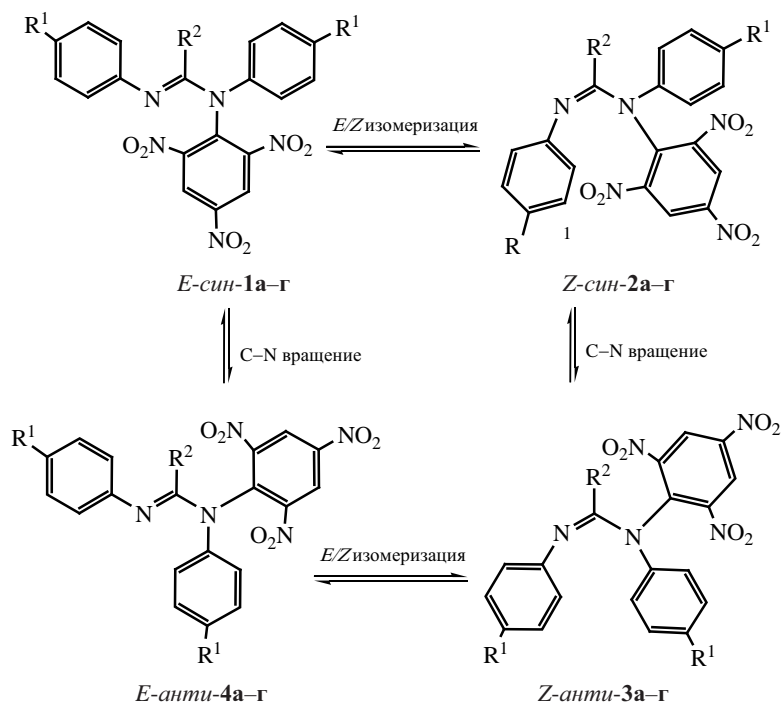
^б $E_{\text{ЗРЕ}} = -1916.79022$ (**1a**), -1916.81375 (**1a**, ДМСО), -1766.34339 (**1б**), -1685.76761 (**1в**), -1535.32065 (**1г**); $G_{298} = -1916.86093$ (**1a**), -1916.88409 (**1a**, ДМСО), -1766.41403 (**1б**), -1685.83265 (**1в**), -1535.38460 (**1г**).

ских интермедиатов и причины различия барьеров перегруппировок пикрильных производных бензамидинов **1a**, **б** и формамидинов **1в**, **г** расчетным методом теории функционала плотности ВЗЛР/6-311++G(d,p) в газовой фазе и с учетом сольватации (PCM) в ДМСО нами исследованы изомерные и конформерные структуры соединений **1a–г**, а также пути указанных миграций. По данным квантово-химических расчетов, в соединениях **1a–г** (схема 1) геометрические изомеры при связи C=N и конформеры, образующиеся в результате вращения вокруг связи C–N, отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии. Пространственно менее перегруженные *E*-син-изомеры **1a–г** значительно более устойчивы, чем *Z*-син-, *Z*-анти-, *E*-анти-изомеры **2a–4г**,

$\Delta E_{\text{ЗРЕ}} = 2.4\text{--}9.7$ ккал/моль (см. таблицу). Это соответствует данным, полученным методами ЯМР, ИК спектроскопии и РСА, согласно которым соединения **1a–г** в растворах и в твердом состоянии существуют лишь в одной форме.

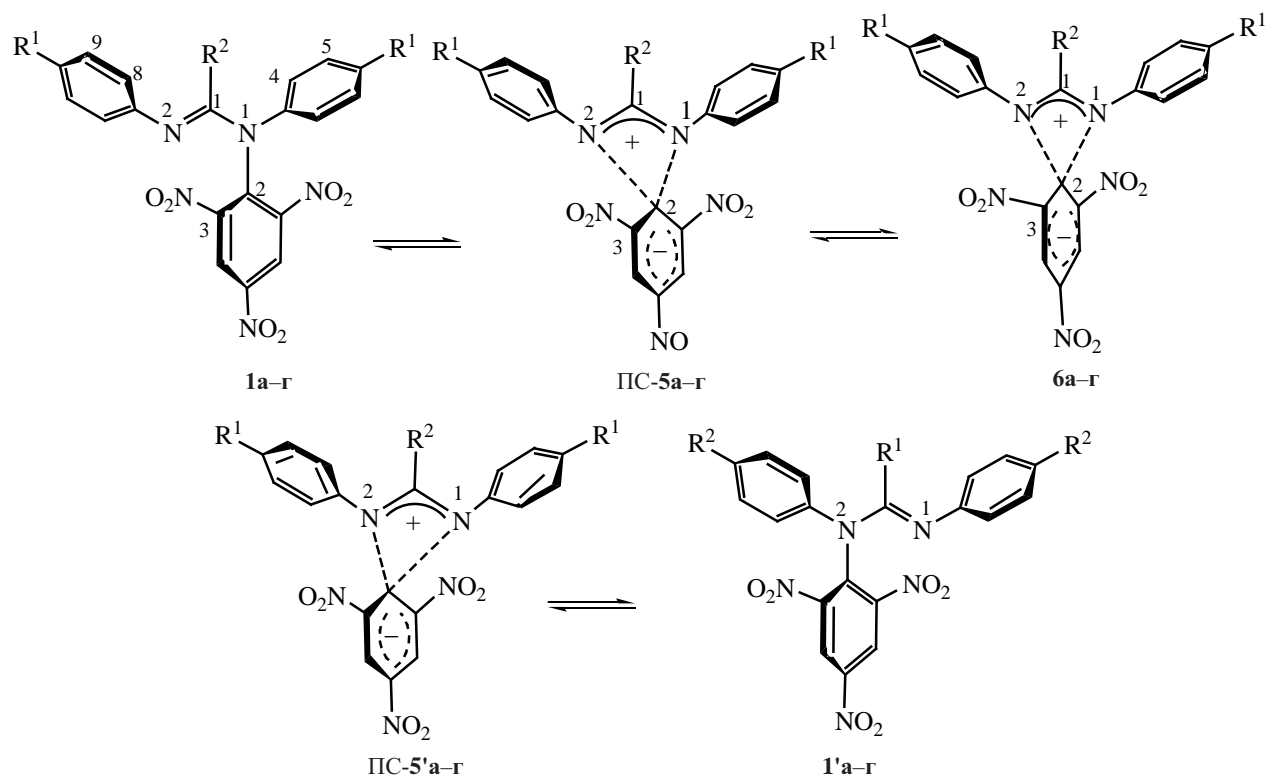
Рассчитанные геометрические параметры структуры **1a** (рис. 1) хорошо согласуются с данными РСА пикрильного производного бензамидина **1a** [17]. Небольшие различия рассчитанных длин связей в газовой фазе по сравнению с данными РСА можно объяснить эффектами упаковки молекул в кристалле. Структуры минимумов *N*-пикрилбензамидинов **1a**, **б** характеризуются устойчивой хиральной пропеллерной конформацией молекул вследствие того, что все 4 арильные группы выведены из плоскости амидиновой три-

Схема 1.



$R^1 = OMe, R^2 = Ph$ (а); $R^1 = Me, R^2 = Ph$ (б); $R^1 = OMe, R^2 = H$ (в); $R^1 = Me, R^2 = H$ (г).

Схема 2.



$R^1 = OMe, R^2 = Ph$ (а); $R^1 = Me, R^2 = Ph$ (б); $R^1 = OMe, R^2 = H$ (в); $R^1 = Me, R^2 = H$ (г).

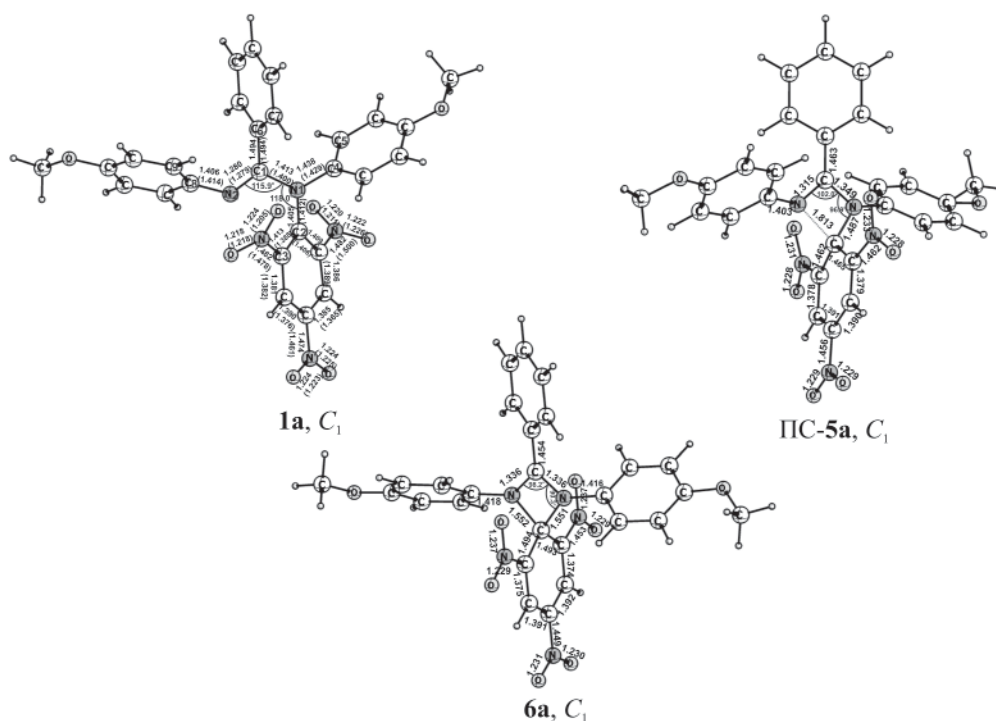


Рис. 1. Рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структуры основного состояния пикрильного производного бензамидина **1a**, переходного состояния N,N' -миграции пикрильной группы ПС-**5a** и интермедиата **6a** в газовой фазе. Здесь и далее длины связей даны в Å, в скобках приведены данные РСА для соединения **1a** [17].

ады и развернуты в одну и ту же сторону (торсионные углы в соединении **1a**: $C^1N^2C^8C^9$ -47.5° , $N^1C^1C^6C^7$ -55.9° , $C^1N^1C^4C^5$ -51.3° , $C^1N^1C^2C^3$ -59.3°). В структурах **1a–г** *n*-нитрогруппа находится в плоскости пикрильного кольца, тогда как *o*-нитрозаместители выведены из этой плоскости на 41.3 – 43.9° (рис. 1, 2).

На поверхности потенциальной энергии N,N' -миграции пикрильной группы в амидиновой системе локализованы переходные состояния ПС-**5a–г** симметрии C_1 , отвечающие взаимопревращению минимумов амидинов **1a–г** и четырехчленных спироциклических интермедиатов **6a–г** (схема 2, рис. 1, 2). В переходных состояниях ПС-**5a–г** *n*-нитрогруппа находится в плоскости пикрильного кольца, а *o*-нитрогруппы незначительно выведены из его плоскости на 10.0 – 12.2° , при этом расположение пикрильных групп относительно плоскости амидиновой триады близко к ортогональному (в переходном состоянии ПС-**5a** торсионный угол $C^1N^1C^2C^3$ -106.2°). В переходных состояниях ПС-**5a–г** расстояния между мигрирующим ато-

мом углерода пикрильной группы и атомами азота амидиновой триады лежат в пределах 1.487 – 1.516 (C^2-N^1) и 1.716 – 1.813 Å (C^2-N^2), а углы $N^1C^1N^2$ и $C^1N^1C^2$ на 14 и 21° соответственно меньше, чем в минимумах соединений **1a–г**. Величины суммарных зарядов на мигрирующей пикрильной группе [-0.289 (ПС-**5a**), -0.285 (ПС-**5б**), -0.317 (ПС-**5в**), $-0.310 e$ (ПС-**5г**)] указывают на значительное разделение зарядов между мигрантом и амидиновой системой.

Для спироциклических интермедиатов **6a–г** характерно плоское четырехчленное кольцо, ортогональное расположению пикрильных групп относительно плоскости амидиновой триады; все нитрогруппы находятся в плоскости кольца пикрильной группы, что способствует делокализации отрицательного заряда на пикрильном фрагменте. Суммарные заряды на пикрильном фрагменте: -0.398 (**6a**), -0.393 (**6б**), -0.376 (**6в**), $-0.359 e$ (**6г**). В интермедиатах **6a, б** фенильный заместитель при атоме углерода амидиновой триады выведен из ее плоскости в меньшей степени, чем в соеди-

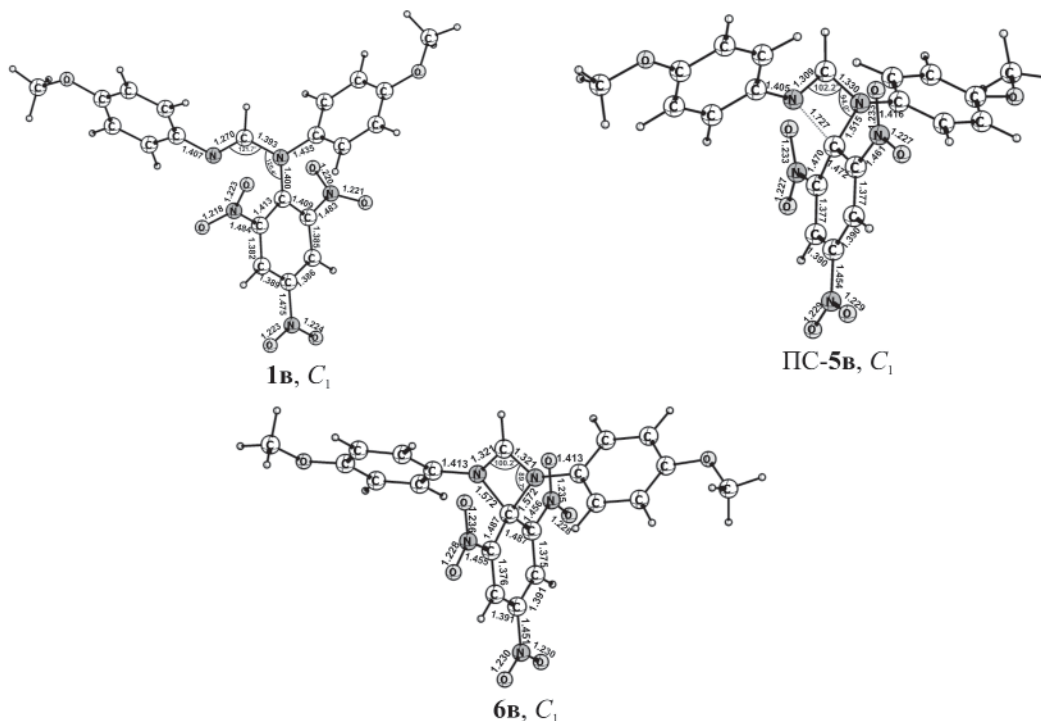


Рис. 2. Рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структуры основного состояния пикрильного производного формамида **1в**, переходного состояния ПС-**5в** N,N' -миграции пикрильной группы и интермедиата **6в** в газовой фазе.

нениях **1а, б** (в интермедиате **6а** торсионный угол $N^1C^1C^6C^7 - 33.3^\circ$), что способствует делокализации положительного заряда на амидиновом фрагменте. Длины связей между спироциклическим атомом углерода пикрильной группы C^2 и атомами азота амидиновой триады в интермедиатах **6а–г** лежат в пределах $1.550\text{--}1.572 \text{ \AA}$, а между атомом C^2 и соседними углеродными атомами – $1.487\text{--}1.494 \text{ \AA}$. Углы в четырехчленном кольце в интермедиатах **6а–г** находятся в пределах $98.2\text{--}100.3$ ($N^1C^1N^2$), $89.7\text{--}90.3$ ($C^1N^1C^2$, $C^1N^2C^2$), $80.3\text{--}81.2^\circ$ ($N^1C^2N^2$) (рис. 1, 2). Все это указывает на строение интермедиатов **6а–г**, аналогичное биполярным комплексам Мейзенгеймера.

Вычисленные активационные барьеры $1,3\text{-}N,N'$ -миграции пикрильной группы в производных бензамидинов **1а, б** \rightleftharpoons ПС-**5а, б** \rightleftharpoons **6а, б** \rightleftharpoons ПС-**5'а, б** \rightleftharpoons **1'а, б** $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.6$ ($Ar = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) и 15.4 ккал/моль ($Ar = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом динамического ЯМР. Рассчитанный высокий барьер для таких миграций в соответствую-

ющих производных формамидинов **1в, г** ($\Delta G_{298}^\ddagger = 24.7, 25.0$ ккал/моль) обуславливает невозможность наблюдения миграции в шкале времени динамического ЯМР (см. таблицу).

Разность энергии между интермедиатами **6а, б** и переходными состояниями ПС-**5а, б** ($\Delta E_{ZPE} = 1.2, 1.1$ ккал/моль) в производных бензамидина больше, чем между производными формамидина **6в, г** и ПС-**5в, г** ($\Delta E_{ZPE} = 0.1$ ккал/моль), что указывает на более высокую устойчивость интермедиатов **6а, б**. Более полная делокализация положительного заряда в амидиновом фрагменте производных бензамидина ПС-**5а, б** и **6а, б** из-за влияния фенильного заместителя при атоме C^1 (по сравнению с производными формамидина ПС-**5в, г** и **6в, г**) обуславливает существенно более низкие активационные барьеры $1,3\text{-}N,N'$ -миграции пикрильной группы в бензамидинах **1а, б** по сравнению с формамидинами **1в, г** и большую устойчивость интермедиатов **6а, б** сравнению со структурами **6в, г**. Кроме того, лучшая делокализация положительного заряда в амидиновом фрагменте переходного

го состояния ПС-5а с двумя электронодонорными метоксигруппами по сравнению с переходным состоянием ПС-5б объясняет увеличение скорости 1,3-*N,N'*-миграции пикрильной группы в бензамидине 1а по сравнению с соединением 1б (см. таблицу).

По данным расчетов с учетом сольватации (PCM), барьер 1,3-*N,N'*-миграции пикрильной группы в бензамидине 1а через переходное состояние ПС-5а в ДМСО ($\Delta G_{298}^\ddagger = 12.3$ ккал/моль) понижается на 1.3 ккал/моль по сравнению с соответствующим барьером в газовой фазе, а устойчивость интермедиата 6а в ДМСО увеличивается ($\Delta E_{ZPE} = 3.5$ ккал/моль, см. таблицу). Кроме того, длины связей между спироциклическим атомом углерода пикрильной группы и атомами азота амидиновой триады в интермедиате 6а (ДМСО, N¹-C² и N²-C² 1.537 и 1.538 Å) уменьшаются. При этом перенос заряда в биполярном интермедиате 6а в ДМСО (суммарный заряд на пикрильном фрагменте $-0.426 e$) больше, чем в газовой фазе.

В *N*-замещенных амидах возможны быстрые в шкале времени ЯМР обратимые внутримолекулярные 1,3-*N,N'*-миграции металлоорганических остатков [18, 19], а также органических и элементоорганических групп: ацильных, аллильных, циклопентадиенильных, нитрозо, силлильных, фосфорных, тио- и селеногрупп [16, 20–29].

Таким образом, расчетом по методу V3LYP/6-311++G(d,p) показано, что 1,3-*N,N'*-миграция пикрильной группы в производных *N,N'*-диарилбензамидина должна протекать с низким активационным барьером в *E-син*-форме молекул с пропеллерной конформацией арильных групп по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения у мигрирующего атома углерода через образование биполярного спироциклического интермедиата, что находится в согласии с экспериментальными данными. Устойчивость интермедиата в высокополярном ДМСО, по данным квантово-химических расчетов, значительно выше, чем в газовой фазе. Напротив, рассчитанные активационные барьеры таких миграций в соответствующих производных *N,N'*-диарилформамидина достаточно высоки, что не позволяет наблюдать миграцию в шкале времени динамического ЯМР.

Квантово-химические расчеты выполняли методом DFT [30] с трехпараметрическим потен-

циалом V3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311++G(d,p) в газовой фазе и с учетом сольватации (модель поляризационного континуума PCM) с использованием программного пакета Gaussian-09. Идентификацию всех стационарных точек проводили путем расчета матрицы Гессе. Заряды на атомах рассчитаны по схеме NBO.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (проект № 4.979.2017/4.6) и Южного научного центра РАН (номер государственной регистрации 01201354239).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrier F. Modern nucleophilic aromatic substitution. Weinheim: Wiley, 2013. 488 p. doi 10.1002/9783527656141
2. Claramunt R.M., Santa María D., Alkorta I., Elguero J. // J. Heterocycl. Chem. 2018. Vol. 55. P. 44. doi 10.1002/jhet.3026
3. Буров О.Н., Курбатов С.В., Клецкий М.Е., Загребаев А.Д., Михайлов И.Е. // ХГС. 2017. Т. 53. № 3. С. 335; Burov O.N., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Zagrebaev A.D., Mikhailov I.E. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. N 3. P. 335. doi 10.1007/s10593-017-2055-3
4. Al-Kaysi R.O., Guirado G., Valente E.J. // Eur. J. Org. Chem. 2004. P. 3408. doi 10.1002/ejoc.200400260
5. Minkin V.I. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 2751. doi 10.1021/cr020088u
6. Coles M.P. // Dalton Trans. 2006. P. 985. doi 10.1039/b515490a
7. Green R., Walker A.C., Blake M.P., Mountford P. // Polyhedron. 2016. Vol. 116. P. 64. doi 10.1016/j.poly.2016.02.028
8. Abdou H.E., Mohamed A.A., Fackler J.P., Jr. // J. Cluster Sci. 2007. Vol. 18. N 3. P. 630. doi 10.1007/s10876-007-0119-8
9. Lawson C.P.A.T., Slawin A.M.Z., Westwood N.J. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 1057. doi 10.1039/c0cc03624b

10. Moxey G.J., Ortu F., Sidley L.G., Strandberg H.N., Blake A.J., Lewis W., Kays D.L. // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 4838. doi 10.1039/c3dt53234h
11. Kazeminejad N., Munzel D., Michael T., Gamer M.T., Roesky P.W. // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. P. 1060. doi 10.1039/c6cc08958e
12. Hong J., Zhang L., Wang K., Chen Z., Wu L., Zhou X. // Organometallics. 2013. Vol. 32. P. 7312. doi 10.1021/om400787j
13. Kalz K.F., Hausmann A., Dechert S., Meyer S., John M., Meyer F. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. P. 18190. doi 10.1002/chem.201603850
14. Wang J., He Z., Chen X., Song W., Lu P., Wang Y. // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. P. 1208. doi 10.1016/j.tet.2009.12.034
15. Минкин В.И., Олехнович Л.П., Жданов Ю.А., Михайлов И.Е., Метлушенко В.П., Иванченко Н.М. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. Вып. 6. С. 1271.
16. The Chemistry of Amidines and Imidates / Eds S. Patai, Z. Rappoport. Chichester: J. Wiley, 1991. Ch. 11. P. 525.
17. Фурманова Н.Г., Верин И.А., Михайлов И.Е., Минкин В.И., Олехнович Л.П. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 6. С. 1158.
18. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. АН. 2018. Т. 482. № 3. С. 294; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Doklady Chem. 2018. Vol. 482. Pt 1. P. 189. doi 10.1134/S0012500818090069
19. Кузьмина Л.Г., Бокій Н.Г., Стручков Ю.Т., Минкин В.И., Олехнович Л.П., Михайлов И.Е. // ЖСХ. 1977. Т. 18. № 1. С. 122; Kuz'mina L.G., Bokii N.G., Struchkov Yu.T., Minkin V.I., Olekhnovich L.P., Mikhailov I.E. // J. Struct. Chem. 1977. Vol. 18. N 1. С. 96. doi 10.1007/BF00745437
20. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. // Усп. хим. 2003. Т. 72. С. 978; Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. P. 867. doi 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848
21. Олехнович Л.П., Михайлов И.Е., Иванченко Н.М., Метлушенко В.П., Жданов Ю.А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. Вып. 2. С. 340.
22. Олехнович Л.П., Минкин В.И., Михайлов И.Е., Иванченко Н.М., Жданов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 5. С. 874.
23. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А., Мюгге К., Минкин В.И. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 8. С. 1181; Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zhunke A., Miigge K., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 1998. Vol. 34. N 8. P. 1127.
24. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. // Chem. Commun. 1988. N 17. P. 1181. doi 10.1039/c39880001181
25. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1999. Vol. 9. N 2. P. 67. doi 10.1070/MC1999v-009n02ABEH001064
26. Mikhailov I.E., Kompan O.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1991. Vol. 1. N 4. P. 121. doi 10.1070/MC1991v001n04ABEH000074
27. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Минкин В.И. // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 5. С. 645; Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Minkin V.I. // Doklady Chem. 2007. Vol. 412. P. 49. doi 10.1134/S0012500807020073
28. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Харабаев Н.Н., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 7. С. 1024; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Kharabaev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38. N 7. P. 982. doi 10.1023/A:1020897411534
29. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 5. С. 852; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. N 5. P. 890. doi 10.1023/A:1011323629390
30. Foresman J.B., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburg: Gaussian Inc., 1996. 302 p.

Reversible Rearrangements of 2,4,6-Trinitrophenyl Group in the Amidine System

G. A. Dushenko^{a,*}, I. E. Mikhailov^{a,b}, and V. I. Minkin^a

^a *Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University,
pr. Stachki 194/2, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^b *Federal Research Center "Southern Scientific Center of the Russian Academy of Science",
Rostov-on-Don, 344006 Russia*

**e-mail: dushenko@ipoc.sfedu.ru*

Received June 26, 2019; revised June 26, 2019; accepted June 30, 2019

Tautomeric 1,3-*N,N'*-migrations of 2,4,6-trinitrophenyl group in derivatives of *N,N'*-diarylbenzamidines and *N,N'*-diarylformamidines were studied by quantum-chemical calculations using the method of density functional theory B3LYP/6-311++G (d, p).

Keywords: rearrangements, polynitroaryl derivatives of amidines, DFT calculations