

УДК 547.514.72+541.623

## ОБРАТИМЫЕ СДВИГИ ХЛОРА И БРОМА ПО ПЕРИМЕТРУ ПЕНТААРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОвого КОЛЬЦА

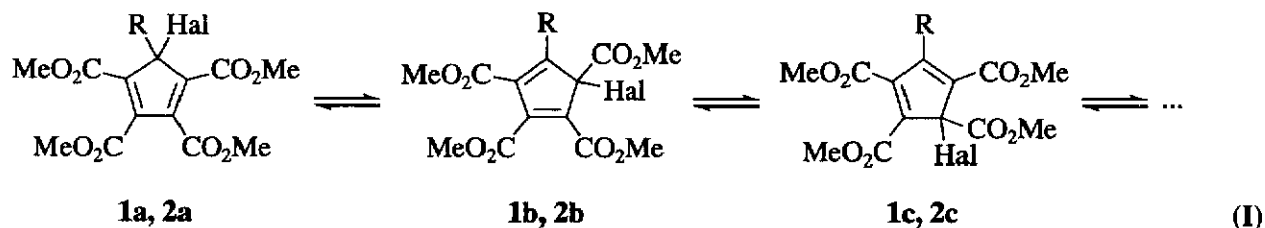
© 2006 г. И.Е. Михайлов<sup>1</sup>, Г.А. Душенко<sup>1</sup>, академик В.И. Минкин<sup>1,2</sup>

В 5-хлор(бром)пентаарилциклопентадиенах с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C обнаружены и исследованы внутримолекулярные 1,5-сигматропные сдвиги хлора и брома по периметру пентаарилциклопентадиенового кольца, протекающие с активационными барьерами ( $\Delta G_{25^\circ C}^\ddagger$ ) 25,9 и 17,0–18,1 ккал/моль соответственно.

### ВВЕДЕНИЕ

Моно- и полигалогенциклопентадиены, в которых имеет место лабильная *Csp*<sup>3</sup>-Hal связь, являются потенциальными объектами для изучения в них миграции галогенов. Данные миграции должны оказывать существенное влияние на реакционную способность, химическое поведение и физико-химические свойства этого широко применяемого на практике, в лабораторном и промышленном синтезе важного класса органических соединений [1–3]. Тем не

менее, в литературе имеется только несколько работ, связанных с обнаружением и изучением миграции галогенов в соответствующих циклопентадиеновых производных. Так, ранее нами с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C были обнаружены и исследованы внутримолекулярные миграции хлора и брома в 5-алкил-5-хлор(бром)-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенах (**1**, **2**), протекающие в результате последовательных 1,5-сигматропных сдвигов по периметру циклопентадиенового кольца [4].



R = Me, Pr<sup>i</sup>, Bu; Hal = Cl, Br

Изомеры **1a** (Hal = Cl) были препаративно выделены из смеси **1a–c**, полученной взаимодействием 5-алкил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов с N-хлорсукцинамидом в присутствии каталитических количеств перекиси бензоила. При выдерживании растворов каждого изомера **1a** в *o*-дихлорбензоле устанавливается равновесие  $1a \rightleftharpoons 1b \rightleftharpoons 1c \rightleftharpoons \dots$ , требующее пре-

одоления энергетических барьеров в диапазоне 25,7–27,3 ккал/моль.

В соединениях **2** (Hal = Br) 1,5-сигматропные сдвиги атома брома протекают быстрее, энергетические барьеры этих перегруппировок составляют 16,2–23,0 ккал/моль, что позволило обнаружить и изучить их с помощью метода динамического ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C [4, 5].

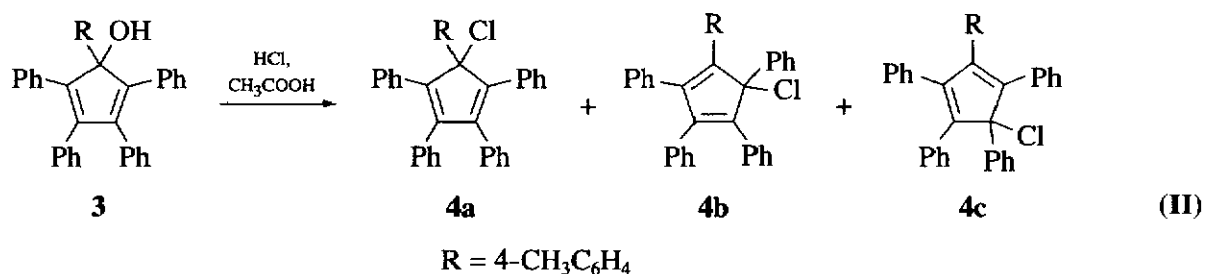
Зафиксирована также быстрая миграция атомов иода в кольце циклопентадиена, протекающая, по-видимому, посредством 1,5-сигматропных сдвигов [6]. При выделении изомеров дейтерированного иодциклопентадиена, полученного в системе эфир–бензол (2:1) при 15° С, обнаруже-

<sup>1</sup> Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону.

но, что дейтерий распределяется по всем положениям циклопентадиенового кольца. Такое поведение метки свидетельствует о быстрой миграции атома иода в пятичленном цикле. Этот вывод был подкреплён данными по переносу намагниченности при 20 °С [6], показавшими, что достаточно полное замедление перегруппировки достигается только при понижении температуры раствора дейтерированного иодциклопентадиена до 40 °С.

С целью расширения круга подобных исследований мы в данной работе с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  изучили хлор- и бромпроизводные пентаарилциклопентадиена, в которых обнаружили и изучили миграцию галогенов по периметру пятичленного карбоцикла.



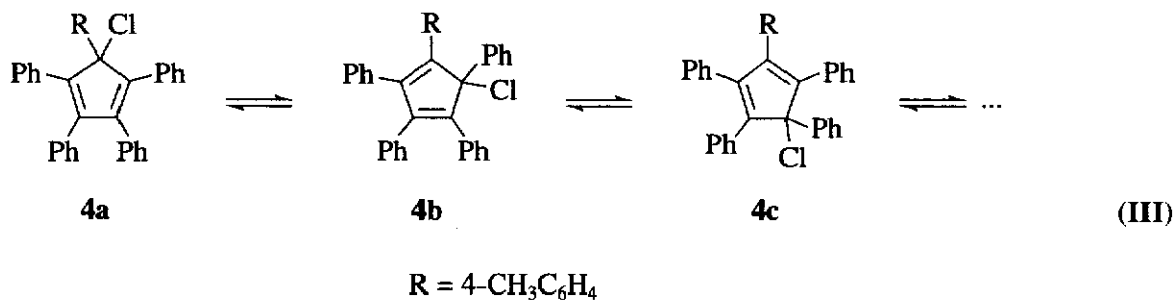
Поскольку система *n*-толилтетрафенилциклопентадиена является практически вырожденной, то  $\text{C}_5$ -симметричному изомеру **4a** соответствует сигнал с минимальной интегральной интенсивностью ( $\delta$ , 2,10 м.д.). Отнести два оставшиеся сигнала к каждому из изомеров **4b** и **4c** с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  невозможно.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  как равновесной смеси изомеров **4a–c**, так и 5-хлор-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиена [7] не проявляют температурную зависимость, что может быть обусловлено или отсутствием, или медленной (в шкале времени динамического ЯМР  $^1\text{H}$ ) миграцией хлора в системе пентаарилциклопентадиена. Последнее подтверждается наблюдаемой временной зависимостью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **4a** (препаративно выделенного из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии) в температурном интервале +60...+90° С. Так, при

### 1,5-СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ ХЛОРА ПО ПЕРИМЕТРУ ПЕНТААРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОГО КОЛЬЦА

При получении хлорпроизводного *n*-толилтетрафенилциклопентадиена из 5-гидрокси-5-*n*-толил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиена (**3**) по реакции II [3] наряду с ожидаемым продуктом **4a** выделяются изомеры **4b** и **4c**, что следует из спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (гексахлорбутадиеи) реакционной смеси, в которой в районе поглощения *n*-толильных групп присутствуют три сигнала ( $\delta$ , м.д., 2,00, 2,04 и 2,10) с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 1 соответственно.

выдерживании гексахлорбутадиеи в растворе соединения **4a** при 70 °С в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  постепенное падение интенсивности сигнала при  $\delta$ , 2,10 м.д. сопровождается последовательным появлением сигналов при  $\delta$ , м.д., 2,00 и 2,04 соответственно и ростом их интенсивностей со временем до установления равновесия, которое наступает через 1,5 ч. При этом отсутствует концентрационная зависимость спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **4a**. Такое спектральное поведение обусловлено последовательными взаимопревращениями изомеров  $\text{4a} \rightleftharpoons \text{4b} \rightleftharpoons \text{4c} \rightleftharpoons \dots$  и указывает на миграцию хлора в системе пентаарилциклопентадиена. По аналогии с миграцией хлора в алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиенах [4, 5] можно считать, что в соединении **4** происходит внутримолекулярный 1,2-сдвиг хлора по периметру пентаарилциклопентадиенового кольца (уравнение III).



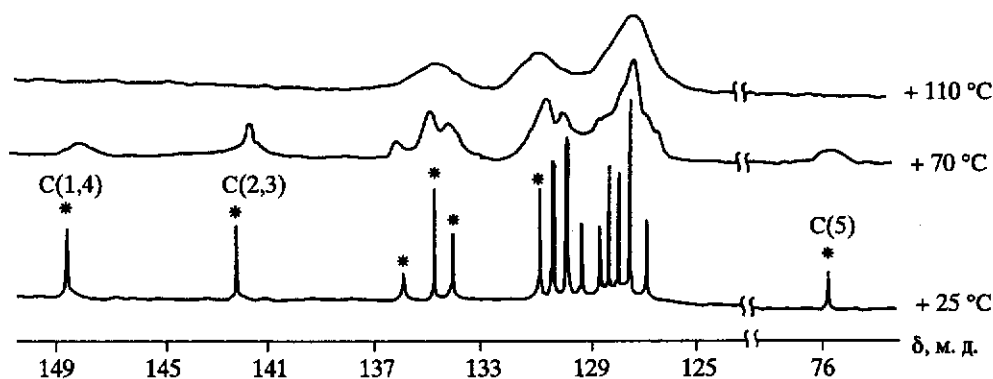


Рис. 1. Спектры динамического ЯМР  $^{13}\text{C}$  (25,14 МГц) 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиена (5) в 1,1,2,2-тетрахлорэтане/ДМСО- $d_6$  (10 : 1). Звездочками помечены четвертичные атомы углерода, идентифицированные с помощью спектров монорезонанса ЯМР  $^{13}\text{C}$

В этом случае сигнал при  $\delta$  2,00 м.д. соответствует изомеру 4b, а при  $\delta$  2,04 м.д. – 4с. Кинетические и активационные параметры процесса III, вычисленные в результате изучения временной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 4 в температурном интервале +60...+90 °С составляют: гексахлорбутadiен,  $k_{25^\circ\text{C}} = 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 23,5 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 8,1 \pm 0,8 \text{ э.е.}$ ,  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 25,9 \text{ ккал/моль}$ .

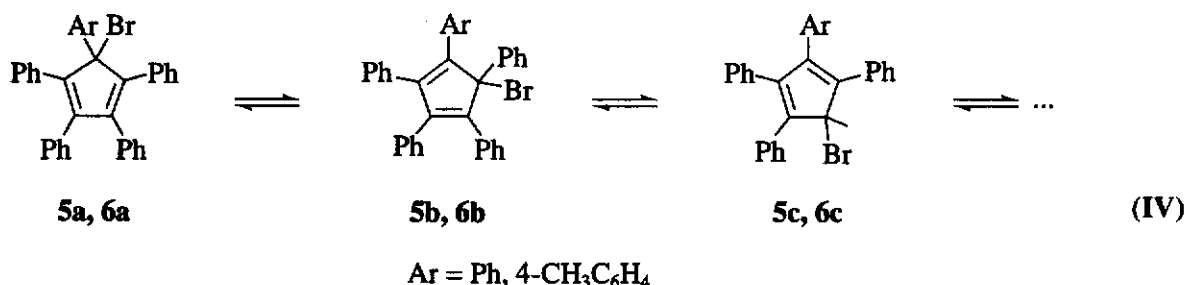
#### БЫСТРАЯ, ОБРАТИМАЯ МИГРАЦИЯ БРОМА В СИСТЕМЕ ПЕНТААРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Миграция брома в системе пентаарилциклопентадиена осуществляется значительно быстрее, чем хлора. Так, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  5-бром-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиена (5) и бром-*n*-толилтетрафенилциклопентадиена (6) проявляют обратимую температурную зависимость в интервале +40...+130° С, на которую не оказывает влияние варьирование концентрации растворов этих соединений в широких пределах.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 5 при комнатной температуре сигналы протонов фенильных колец проявляются в виде сложного мультиплета (диметилацетамид,  $\delta$ , м.д., 6,94–7,49 м., ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., 6,88–7,41 м.) При повышении температуры раствора происходит обратимое уширение и коалесценция сигналов при 95° С. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  5-бром-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиена (5) при комнатной температуре присутствует 15 углеродных сигналов (рис. 1). Их отнесение проведено с учетом характеристических значений химических сдвигов атомов углерода, данных спектров монорезонанса ЯМР  $^{13}\text{C}$  и работы [7] (см. рис. 1). При

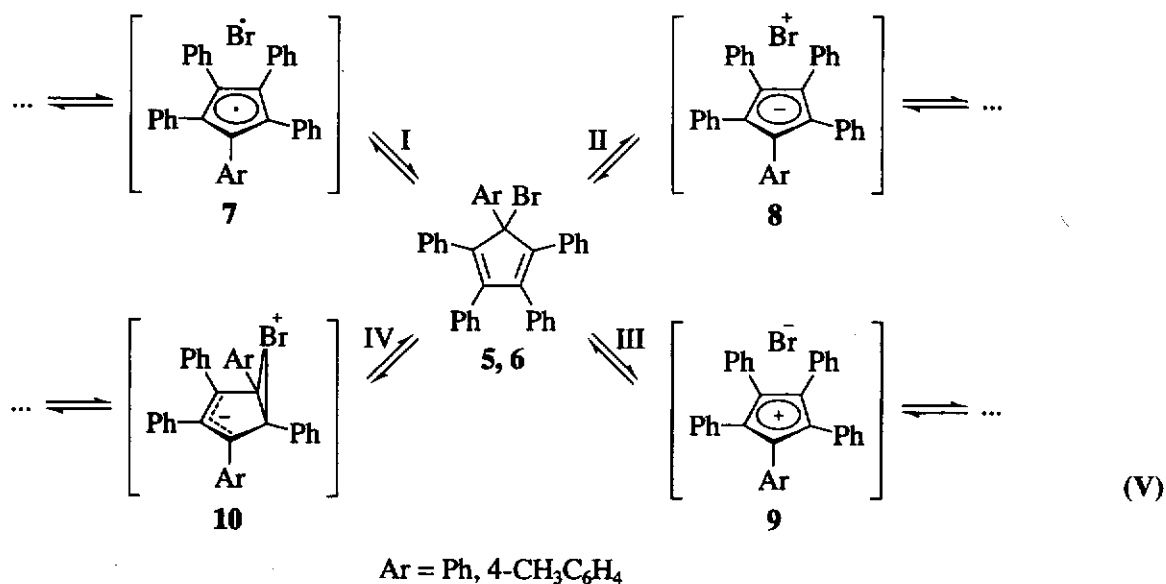
повышении температуры раствора до 70° С происходит значительное обратимое уширение всех сигналов, поскольку каждый из них является индикаторным, а при 110° С ряд сигналов коалесцирует. Такое спектральное поведение соединения 5 связано с миграцией брома по периметру пентаарилциклопентадиенового кольца  $5a \rightleftharpoons 5b \rightleftharpoons 5c \rightleftharpoons \dots$ . Из анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах динамического ЯМР  $^{13}\text{C}$  вычислены кинетические и активационные параметры процесса IV, которые составляют: 1,1,2,2-тетрахлорэтан/ДМСО- $d_6$  (10 : 1),  $k_{25^\circ\text{C}} = 1,9 \text{ c}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 14,1 \pm 0,9 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 9,7 \pm 1,1 \text{ э.е.}$ ,  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 17,0 \text{ ккал/моль}$ .

Процесс IV также был изучен с помощью спектроскопии динамического ЯМР  $^1\text{H}$  для бром-*n*-толилтетрафенилциклопентадиена (6). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этого соединения протоны метильной группы *n*-толильного фрагмента при комнатной температуре проявляются в виде трех сигналов (гексахлорбутadiен/хлорбензол (4 : 1),  $\delta$ , м.д., 1,95, 1,99 и 2,04) с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 1 (рис. 2), что указывает на практически равное положение нахождения брома во всех пяти положениях кольца циклопентадиена. При повышении температуры раствора эти сигналы обратимо уширяются и при 95° С коалесцируют в общий пик. Кинетические и активационные параметры процесса  $6a \rightleftharpoons 6b \rightleftharpoons 6c \rightleftharpoons \dots$ , вычисленные в результате сравнения экспериментально полученной формы линий индикаторных метильных сигналов *n*-толильной группы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  с теоретически рассчитанной составляют: гексахлорбутadiен/хлорбензол (4 : 1),  $k_{25^\circ\text{C}} = 0,32 \text{ c}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 12,2 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 19,6 \pm 0,9 \text{ э.е.}$ ,  $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 18,1 \text{ ккал/моль}$ .



При нагревании толуольного раствора как соединения 5, так и 6 до 100° С в отсутствие кислорода воздуха спектры ЭПР регистрируют сигналы пентафенил- и *n*-толилтетрафенилциклопентадиенильных радикалов соответственно, идентифицированных сравнением со спектрами этих радикалов, полученных другим способом [3]. Однако это не указывает на то, что миграция брома по периметру пента-

арилциклопентадиенового кольца в соединениях 5, 6 осуществляется в основном по диссоциативному радикальному механизму I, через образование радикальной пары 7. Маловероятными представляются и ионные диссоциативно-рекомбинационные пути (II, III) с образованием в качестве интермедиатов (или переходных состояний) структур 8, 9.



Экспериментальные данные по изучению миграции брома в системе пентаарилциклопентадиена не согласуются с вышеприведенными механизмами I–III. Во-первых, изменение формы линий индикаторных сигналов в спектрах динамического ЯМР <sup>1</sup>H соединений 5, 6 при повышении температуры обусловлено обменным, а не парамагнитным уширением, поскольку выше точки коалесценции происходит дальнейшее сужение сигналов от индикаторных групп. Во-вторых, хотя выбор между 1,2- и 1,3-сдвигами брома в этой системе из сравнения экспериментально полученной формы линий индикаторных метильных сигналов *n*-толильного фрагмента с теоретически рассчитанной затруднен из-за проблем, возникающих при

отнесении сигналов метильных групп к изомерам 6b и 6c, тем не менее такое сравнение позволяет однозначно исключить диссоциативный механизм (пути II, III). В-третьих, отсутствие концентрационной зависимости динамики спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений 5, 6 указывает на внутримолекулярный механизм миграции брома в них. С учетом того, что миграция хлора и брома в системе алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиена [4, 5] осуществляется по механизму 1,5-сигматропного сдвига, наиболее вероятным механизмом миграции брома в соединениях 5, 6 является внутримолекулярный 1,5-сигматропный сдвиг (1,2-смещение по кольцу циклопентадиена, путь IV), при котором происходит образование интермедиата (или переход-

ного состояния)  $\eta^2$ -строения 10. В пользу приведенного распределения зарядов в структуре 10 говорит то, что электроноакцепторные заместители в пятичленном кольце достаточно эффективно делокализуют отрицательный заряд и тем самым стабилизируют  $\eta^2$ -интермедиат (или переходное состояние), а устойчивость бромониевых ионов хорошо известна [8]. Такое переходное состояние соответствует моделям полярного переходного состояния для 1,5-сигматропных сдвигов в циклопентадиеновой системе, предложенной Карпентером [8, 9].

Вероятно, частично миграция брома в соединениях 5, 6 осуществляется и по радикальному механизму (путь I). Однако, учитывая небольшую интенсивность сигналов в спектрах ЭПР, появляющихся при нагревании соединений 5, 6, а также высокую чувствительность метода ЭПР, можно утверждать, что путь I не является преобладающим.

Квантово-химические расчеты [5] 5-галогенпроизводных незамещенного циклопентадиена ( $C_5H_5Hal$ ,  $Hal = Br, Cl, F$ ), являющихся модельными соединениями циклопентадиенов 4–6, полностью согласуются с выводами, сделанными на основании экспериментальных данных о предпочтительности 1,5-сигматропного сдвига галогена по сравнению с механизмом 1,3-сдвига и рандомизации (пути II, III) через промежуточную  $\eta^5$ -структуру, а также более быстрой миграцией брома по сравнению с хлором.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1H$  исследуемых соединений получены на спектрометре Tesla BS-487C с рабочей частотой на ядрах  $^1H$  80 МГц. Спектры ЯМР  $^{13}C$  получены на спектрометре Tesla BS-567A с рабочей частотой по ядрам  $^{13}C$  25,14 МГц.

Константы скоростей внутримолекулярной миграции брома в соответствующих производных пентафенилциклопентадиена и *n*-толилтетрафенилциклопентадиена были определены путем анализа полной формы линии индикаторных сигналов в спектрах динамического ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ . Расчет констант скоростей слабо вырожденных миграций хлора в системе *n*-толилтетрафенилциклопентадиена проводился из наклона прямой  $\lg(I-I')$  от времени, где  $I$  и  $I'$  – текущая и равновесная интенсивности индикаторных сигналов изомера в спектрах ЯМР  $^1H$  для 4–7 измерений для данной температуры.

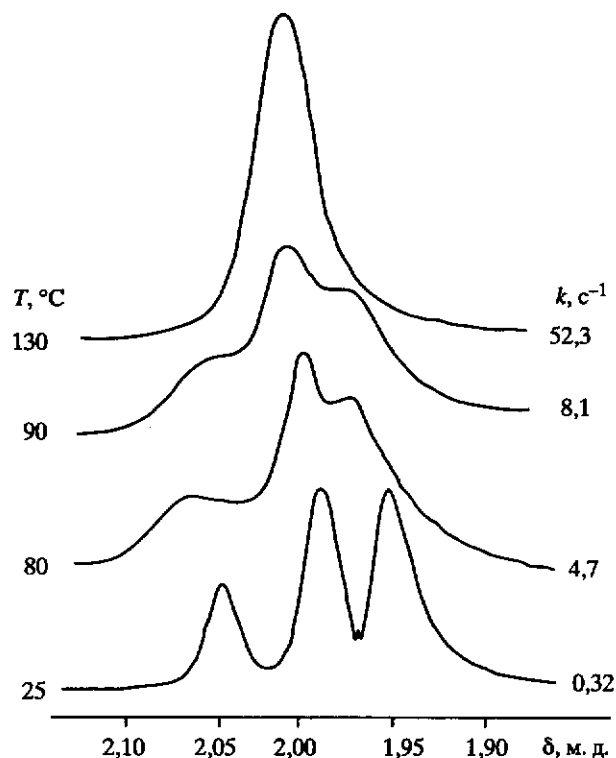


Рис. 2. Температурная динамика спектров ЯМР  $^1H$  (80 МГц) 5-бром-5-*n*-толил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиена (6а) в районе поглощения индикаторных метильных протонов *n*-толильной группы. Растворитель – гексахлорбутадиен/хлорбензол (4 : 1)

Энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) активации изученных перегруппировок найдены из анализа линейной зависимости  $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$  от  $\frac{1}{T}$  для 5–8 температурных измерений.

5-Хлор-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиен, 5-хлор-5-*n*-толил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен (4), 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиен (5) и 5-бром-5-*n*-толил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен (6) были получены по методикам, приведенным в [3, 10].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе пентаарилциклопентадиена с помощью спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  нами обнаружены и исследованы внутримолекулярные 1,5-сигматропные сдвиги хлора и брома по периметру циклопентадиенового кольца, протекающие с активационными барьерами ( $\Delta G_{25^\circ C}^\ddagger$ ) 25,9 и 17,0–18,1 ккал/моль соответственно. Миграция

брома в 5-бромпентаарилциклопентадиенах протекает существенно быстрее, чем сдвиги хлора в соответствующих производных пентаарилциклопентадиена.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 8, проект "Синтез и молекулярный дизайн новых фото- и электролюминесцентных 8-гидроксихинолиновых соединений для органических светоизлучающих диодов (OLEDs)", программы ОНЗ РАН "Развитие технологий мониторинга, эко-системное моделирование и прогнозирование при изучении природных ресурсов в условиях аридного климата", РФФИ (грант 06-03-32158а) и проекта Минобрнауки РНП.2.2.2.2.5592.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Breslow R., Hoffman J.M.* Antiaromaticity in the parent cyclopentadienyl cation. Reaction of 5-iodocyclopentadiene with silver ion // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. N 6. P. 2110–2111.
2. *Breslow R., Hoffman J.M., Perchonock C.* Relative reactivities of the 5-halocyclopentadienes in Diels-Alder and 1,5-shift reactions // *Tetrahedron Lett.* 1973. N 38. P. 3723–3726.
3. *Broser W., Kurreck H., Silgle D.* Symmetrische Cyclopentadienyl-Kationen mit Nachweisbaren Triplattzuständen // *Chem. Ber.* 1967. Bd. 100. N 3. P. 788–794.
4. *Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kisin A.V., Mugge C., Zschunke A., Minkin V.I.* 1,5-Sigmatropic shift of chlorine in the cyclopentadiene ring // *Mendeleev Commun.* 1994. P. 85–88.
5. *Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Yudilevich I.A., Zschunke A., Mugge K.* 1,5-Sigmatropic shifts of bromine over a cyclopentadiene ring // *J. Phys. Org. Chem.* 1991. V. 4. N 1. P. 31–47.
6. *Breslow R., Canary J.W.* Rapid nucleophilic substitutions of cyclopentadienyl iodide and bromide // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. N 10. P. 3950–3952.
7. *Janiak Ch., Schwichtenberg M., Hahn F.E.*  $\pi$ -Bonding to tetravalent main-group IV elements: an experimental effort // *J. Organometal. Chem.* 1989. V. 365. N 1. P. 37–46.
8. *Минкин В.И., Миняев Р.М.* Неклассические структуры органических соединений. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1985. 164 с.
9. *Replele K.S., Carpenter B.K.* Transition state for the 1,5-sigmatropic shift in cyclopentadienes // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. N 19. P. 5751–5753.
10. *Крейцберг Я.Н., Нейланд О.Я.* Арилзамещенные циклопентадиены и циклопентаденилиды // *Успехи химии.* 1980. Т. 49. № 9. С. 1751–1773.

## REVERSIBLE SHIFTS OF CHLORINE AND BROMINE ALONG THE PERIMETER OF THE PENTAARYLCYCLOPENTADIENE RING

I.E. Mikhailov, G.A. Dushenko, academician of RAS V.I. Minkin

In 5-chloro(bromo)pentaarylcyclopentadienes intramolecular 1,5-sigmatropic shifts of chlorine and bromine along the perimeter of the pentaarylcyclopentadiene ring occurring with the activation barriers ( $\Delta G_{25C}^\ddagger$ ) 25.9 and 17.0–18.1 kcal/mol respectively have been discovered and investigated by means of NMR  $^1H$ ,  $^{13}C$  spectroscopy.

## REFERENCES

1. Breslow R., Hoffman J.M. 1972. Antiaromaticity in the parent cyclopentadienyl cation. Reaction of 5-iodocyclopentadiene with silver ion. *J. Am. Chem. Soc.* 94(6): 2110–2111. (In English).
2. Breslow R., Hoffman J.M., Perchonock C. 1973. Relative reactivities of the 5-halocyclopentadienes in Diels-Alder and 1,5-shift reactions. *Tetrahedron Lett.* (38): 3723–3726. (In English).
3. Broser W., Kurreck H., Silgle D. 1967. Symmetrische Cyclopentadienyl-Kationen mit Nachweisbaren Triplattzuständen. *Chem. Ber.* 100(3): 788–794. (In English).
4. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kisin A.V., Mugge C., Zschunke A., Minkin V.I. 1994. 1,5-Sigmatropic shift of chlorine in the cyclopentadiene ring. *Mendeleev Communications.* 4(3): 85–88. doi: 10.1070/MC1994v004n03ABEH000358 (In English).
5. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Yudilevich I.A., Minyaev R.M., Zschunke A., Mugge C. 1991. 1,5-Sigmatropic shifts of bromine over a cyclopentadiene ring. *J. Phys. Org. Chem.* 4(1): 31–47. doi: 10.1002/poc.610040107 (In English).
6. Breslow R., Canary J.W. 1991. Rapid nucleophilic substitutions of cyclopentadienyl iodide and bromide. *J. Am. Chem. Soc.* 113(10): 3950–3952. (In English).
7. Janiak Ch., Schwichtenberg M., Hahn F.E. 1989.  $\pi$ -Bonding to tetravalent main-group IV elements: an experimental effort. *J. Organometal. Chem.* 365(1): 37–46. (In English).
8. Minkin V.I., Minyaev R.M. 1985. *Neklassicheskie struktury organicheskikh soedineniy*. [Nonclassical structure of organic compounds]. Rostov-on-Don, Rostov State University Publ.: 164 p. (In Russian).
9. Replole K.S., Carpenter B.K. Transition state for the 1,5-sigmatropic shift in cyclopentadienes. 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 106(19): 5751–5753. (In English).
10. Kreysberg Ya.N., Neyland O.Ya. 1980. Arylsubstituted cyclopentadienes and cyclopentadienylylides. *Uspekhi khimii.* 49(9): 1751–1773. (In Russian).