

КРУГОВЫЕ МИГРАЦИИ АРИЛАЗОГРУПП В СИСТЕМАХ ПЕНТАМЕТОКСИКАРБОНИЛ- И ПЕНТАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

© 2023 г. Г. А. Душенко*, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», НИИ физической и органической химии,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2

*e-mail: gadushenko@sfsu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 17.09.2022 г.

Принята к публикации 18.09.2022 г.

По данным квантовохимических расчетов САМ-В3LYP/6-311++G(d,p) внутримолекулярные миграции арилазогрупп в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах происходят по диссоциативному механизму через промежуточное образование тесных ионных пар с низкими энергетическими барьерами $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}^\ddagger$, бензонитрил, ккал/моль: 14.0 (Ar = C₆H₄NO₂-4) и 16.5 [Ar = C₆H₃(NO₂)₂-2,4]. В 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенах осуществляются 1,5-сигматропные сдвиги арилазогрупп по периметру пятичленного кольца в конформерах с экзо-расположением азогруппы относительно кольца цикlopентадиена со значительно более высокими активационными барьерами $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}^\ddagger$, бензонитрил, ккал/моль: 30.3 (Ar = C₆H₄NO₂-4) и 27.5 [Ar = C₆H₃(NO₂)₂-2,4]. Расчетные и полученные нами ранее методом динамического ЯМР данные для этих соединений хорошо согласуются.

Ключевые слова: арилазопроизводные, соли арилдиазония, пентаметоксикарбонилциклопентадиен, пентаметилциклопентадиен, перегруппировка, миграции, расчеты DFT

DOI: 10.31857/S0514749223090094, EDN: ХТТСВУ

ВВЕДЕНИЕ

Азосоединения являются важным классом органических соединений и находят широкое применение в химии красителей, оптоэлектронике, биомедицине, пищевой, косметической промышленности и других областях [1]. Ароматические соли диазония служат структурными блоками в синтезе используемых в промышленности хромофоров, а также при модификации полимеров и наноматериалов [2–5]. Многие из них нестабильны и взрывоопасны, однако использование таких противоионов как тетрафторбораты, гексахлорфосфонаты или дисульфониимиды существенно повышает устойчивость солей диазония [6, 7]. Недавно обнаружено, что соли диазония с тозилатными и сульфонатными анионами являются устойчивыми, растворимыми в воде и полярных растворителях, а также высоко реакционноспособными [8, 9]. Нами пока-

зано, что арилазопроизводные пентаметоксикарбонилциклопентадиена также являются стабильными и удобными реагентами для введения арилазогрупп в соединения с N- и C-нуклеофильными центрами, поскольку легко вступают с ними в реакцию азосочетания в органических средах при комнатной температуре, образуя целевые соединения с высокими выходами [10–14]. С другой стороны, флуктуирующие цикlopентадиены, в которых осуществляются миграции элементцентрированных заместителей по периферии пятичленного кольца [15–20], относятся к наиболее важному классу структурно нежестких соединений, исследование которых вносит вклад в понимание механизмов ключевых стадий сложных органических реакций, а некоторые из них можно рассматривать как прототипы молекулярных роторных моторов [21–25]. Поэтому изучение структуры и флуктуирующих

свойств арилазопроизводных пентаметоксикарбонилциклопентадиена и родственных соединений с метильными заместителями в циклопентадиеновом кольце является актуальной задачей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами при помощи методов ЯМР ^1H , ^{13}C были обнаружены и исследованы быстрые внутримолекулярные миграции арилазогрупп по периметру кольца циклопентадиена в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4 (**1a**), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4 (**1b**)], протекающие в растворе бензонитрила с энергетическими барьерами $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$, 13.4 и 14.7 ккал/моль соответственно [26, 27]. Методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии установлено, что в растворах указанные соединения существуют в форме ковалентных азосоединений. Однако в кристаллическом состоянии по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК спектроскопии соединение с одной нитрогруппой в арильном кольце представляет собой ионную пару – пентаметоксикарбонилциклопентадиенид арилдiazония **2a**, а соединение с 2 нитрозаместителями в арильном ядре существует как в форме ковалентного азосоединения **1b**, так и в виде соли арилдiazония **2b** [26, 27].

5-Арилазо-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиены **3a**, **b** были получены реакцией солей арилдiazония с пентаметилциклопентадиеном, при этом образовывались дополнительные продукты азосочетания по метильным заместителям: 1-арилазометил-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиен **4a**, **b** и 2-арилазометил-1,3,4,5-тетраметилциклопентадиен **5a**, **b**. Соединения **3a**, **b** при нагревании их растворов в бензонитриле при температуре вплоть до 160°C не проявляли флуктуирующих свойств в шкале времени метода ЯМР, в отличие от производных пентаметоксикарбонилциклопентадиена **1a**, **b** [12, 28].

Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют оценить относительную устойчивость ковалентных и ионных форм указанных производных пентаметоксикарбонилциклопентадиена, а также выбрать один из альтернативных механизмов миграций арилазогрупп по периметру пятичленного кольца: 1,5- или 1,3-сигматропные сдвиги или рандомизация через образование тес-

ной ионной пары в соединениях **1a**, **b** и **3a**, **b**. Кроме того, структурная жесткость в шкале времени метода ЯМР соединений **3a**, **b** не позволяет определить величину активационного барьера возможных миграций арилазогрупп в кольце пентаметилциклопентадиена.

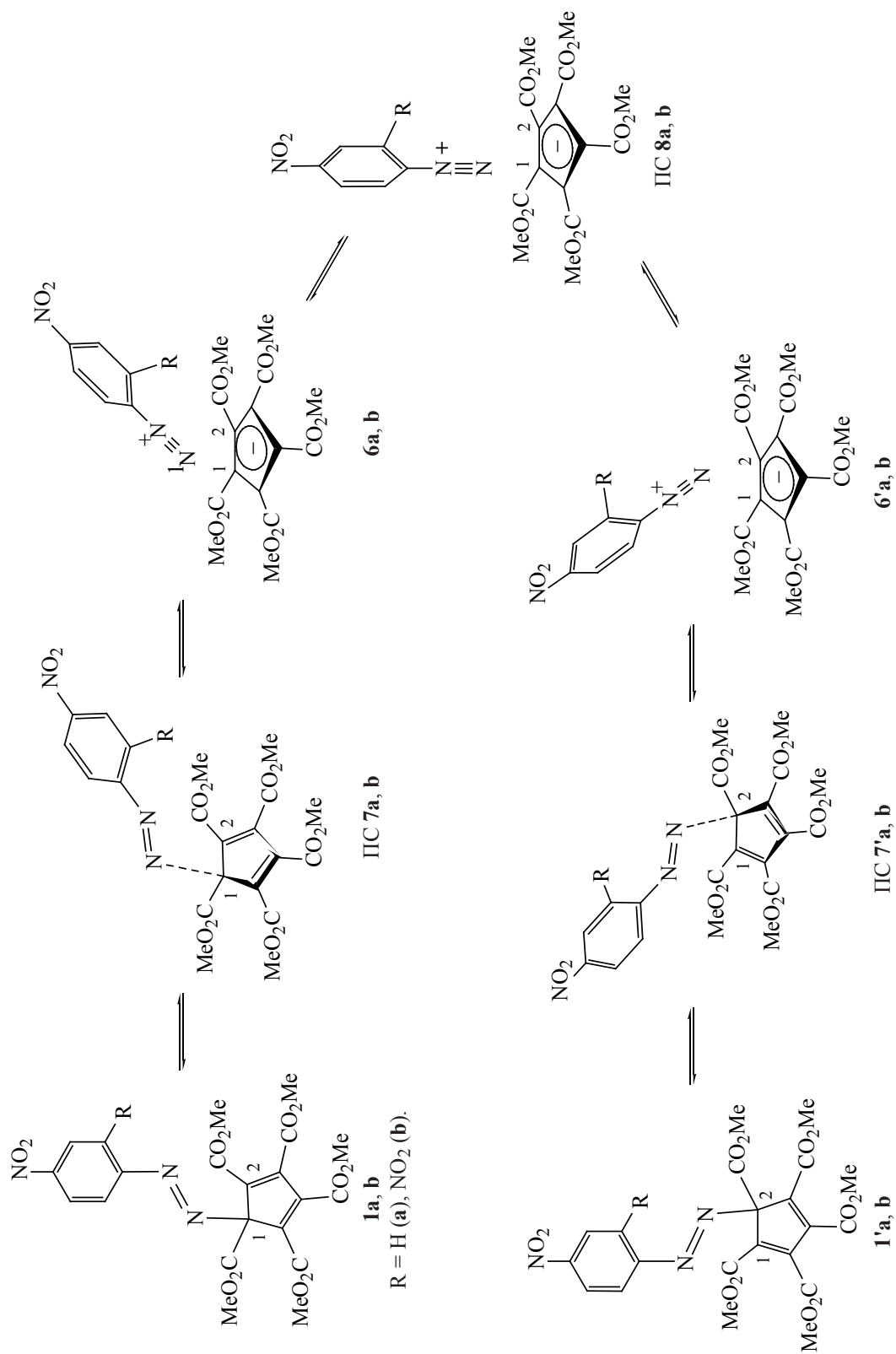
Для решения поставленных вопросов нами в данной работе методом теории функционала плотности CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) изучены пути миграций арилазогрупп по периметру циклопентадиенового кольца в соответствующих производных пентаметоксикарбонил- и пентаметилциклопентадиена и найдены структуры образующихся в процессе миграций переходных состояний (ПС) и ионно-парных интермедиатов. Определена относительная устойчивость ковалентных арилазопроизводных **1a**, **b** и соответствующих ионных пар $[\text{ArN}_2^+\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-]$. Изучено влияние замещения в циклопентадиеновом и арильном кольцах на активационные барьеры круговых миграций арилазогрупп. Рассчитанные значения активационных барьеров указанных процессов сопоставлены с полученными нами ранее методом динамического ЯМР экспериментальными значениями.

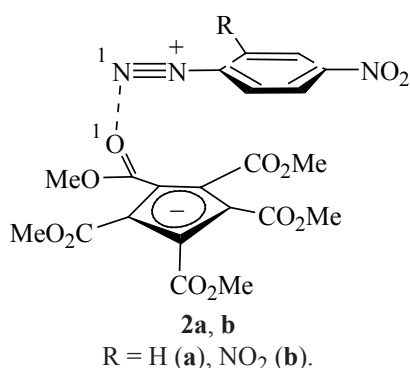
Согласно расчетам, в газовой фазе и с учетом сольватации [бензонитрил, PCM (Polarizable Continuum Model)] структуры ковалентных арилазосоединений **1a**, **b**, **3a**, **b**–**5a**, **b** и тесных ионных пар **2a**, **b**, **6a**, **b** отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) (табл. 1–5, схемы 1–4).

Как в газовой фазе, так и в бензонитриле, ковалентные формы **1a**, **b** значительно выше по устойчивости, чем ионные пары **2a**, **b** и **6a**, **b** на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ 10.1–14.8 ккал/моль (газ) и 5.1–10.5 ккал/моль (бензонитрил) (табл. 1, 2). При этом ионно-парные структуры **2a**, **b** и **6a**, **b** очень близки по энергии ($\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ 0.5–2.6 ккал/моль).

В структурах **1a**, **b** в газовой фазе sp^3 -гибридизованный атом углерода пятичленного кольца имеет сильно искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами в пределах 105.6 – 115.9° из-за большого объема метоксикарбонильной группы и арилазогруппы. В ионно-парных структурах **2a**, **b** в газовой фазе катион ArN_2^+ и анион $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$ находятся в почти параллельных пло-

Схема 1





скостях, при этом имеют место укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов расстояния между атомом N¹ арилдiazониевого катиона и атомом O¹ метоксикарбонильной группы аниона, вывернутой из плоскости пятичленного кольца: N¹...O¹ 2.616 Å (**2a**), 2.609 Å (**2b**). В альтернативных ионно-парных структурах **6a, b** короткие контакты наблюдаются между атомом N¹ арилдiazониевого катиона и атомом C¹ пятичленного кольца аниона: N¹...C¹ 2.659 Å (**6a**), 2.472 Å (**6b**) (схема 1). В структурах тесных ионных пар **2a, b** и **6a, b** в газовой фазе суммарный положительный заряд на арилазофрагменте равен 0.864 *e* (**2a**), 0.734 *e* (**6a**), 0.848 *e* (**2b**), 0.644 *e* (**6b**), что указывает на перенос заряда от аниона C₅(CO₂Me)₅[−] к катиону ArN₂⁺. Энергия стабилизации тесных ионных пар **2a, b** и **6a, b**, определяемая как разность энергий структур тесных ионных пар и сумм энергий катиона ArN₂⁺ и аниона C₅(CO₂Me)₅[−], имеет высокое положительное значение в газовой фазе *E*_{f,ZPE} 95.5–104.5 ккал/моль (табл. 3).

Рассчитанные геометрические параметры ковалентной структуры **1b** и ионно-парной структуры **2a** в газовой фазе, приведенные на рис. 1, соответствуют данным РСА для этих соединений [27]. Устойчивость ионной пары **2a** в кристаллическом состоянии по данным РСА [27] можно объяснить стабилизирующими эффектами стопочной упаковки молекул в кристалле, в которой имеют место дополнительные межмолекулярные контакты между атомами азота катиона ArN₂⁺ и атомами кислорода карбонильных групп аниона C₅(CO₂Me)₅[−] в соседних молекулах.

При переходе к полярному бензонитрилу ионные пары **2a, b** и **6a, b** сохраняют свою геометрическую структуру, однако координационные взаимодействия между катионом и анионом в них значительно слабее. Это проявляется в увеличении межмолекулярных расстояний N¹...O¹ 2.834 Å (**2a**), 2.713 Å (**2b**), N¹...C¹ 2.877 Å (**6a**), 2.753 Å (**6b**), намного более слабом переносе заряда от донора к акцептору [суммарный положительный заряд на фрагменте ArN₂ 0.965 *e* (**2a**), 0.915 *e* (**6a**), 0.946 *e* (**2b**), 0.854 *e* (**6b**)] и значительном понижении энергии комплексообразования до *E*_{стаб. ZPE} 7.8–11.0 ккал/моль (табл. 3).

На ППЭ арилазопроизводных **1a, b** в бензонитриле найдены структуры переходных состояний ПС **7a, b** симметрии C₁, предшествующих образованию интермедиатных тесных ионных пар **6a, b** (схема 1, рис. 2, 3). Для структур ПС **7a, b** характерно то, что разрыв и образование связи C¹–N¹ с

Таблица 1. Относительная энергия структур основных состояний ковалентных арилазопроизводных **1a, b** и тесных ионных пар **2a, b, 6a, b**, рассчитанная методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе^{a-c}

Соединение	$\Delta E_{\text{полн}}$, а.е.	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	ω_1 , см ^{−1}
1a	0	0	15
6a	14.1	12.7	16
2a	11.2	10.1	22
1b	0	0	14
6b	16.1	14.8	17
2b	14.0	13.1	19

^a $\Delta E_{\text{полн}}$, ΔE_{ZPE} – относительные энергии без учета и с учетом энергии нулевых гармонических колебаний; ω_1 – наименьшая величина гармонической колебательной частоты или величина единственной мнимой гармонической колебательной частоты

^b $E_{\text{полн}} = -1878.21072$ а.е. (**1a**), -2082.69698 а.е. (**1b**); $E_{\text{ZPE}} = -1877.80816$ а.е. (**1a**), -2082.29202 а.е. (**1b**)

^c 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль

Таблица 2. Относительная энергия структур основных состояний ковалентных арилазопроизводных **1a**, **b**, тесных ионных пар **2a**, **b**, **6a**, **b** и переходных состояний миграций арилазогрупп ПС **7a**, **b**, ПС **8a**, **b**, рассчитанная методом САМ-B3LYP/6-311++G(d,p) в бензонитриле (PCM)^{a,b}

Соединение	$\Delta E_{\text{полн}}$, а.е.	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	ω_1 , см ⁻¹
1a	0	0	14
ПС 7a	15.3	14.0	-118
6a	7.2	6.0	16
ПС 8a	8.2	6.7	-11
2a	6.3	5.1	16
1b	0	0	17
ПС 7b	17.9	16.5	-116
6b	11.7	10.5	14
ПС 8b	12.7	11.3	-12
2b	11.1	10.0	12

^a См. обозначения в табл. 1

^b Бензонитрил: $E_{\text{полн}} = -1878.24019$ а.е. (**1a**), -2082.72757 а.е. (**1b**); $E_{\text{ZPE}} = -1877.83855$ а.е. (**1a**), -2082.32339 а.е. (**1b**)

пятичленным кольцом происходит у одного и того же атома углерода (сдвиг σ, π -типа), при этом состояния $\text{C}^1 \cdots \text{N}^1$ равны 2.028 Å (ПС **7a**) и 2.086 Å (ПС **7b**). Суммарный положительный заряд на мигранте ArN_2 составляет 0.320 e (ПС **7a**) и 0.336 e (ПС **7b**), а фрагмент $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5$ несет соответствующий отрицательный заряд.

Рассчитанные активационные барьеры диссоциации в бензонитриле соединений **1a**, **b** в интермедиатные ионные пары **6a**, **b** через ПС **7a**, **b** составляют $\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger = 14.0$ и 16.5 ккал/моль соответственно (схема 1, табл. 2), что хорошо согласуется со значением барьера миграций арилазогруппы в **1a**, **b** по данным динамического ЯМР [26, 27].

Таблица 3. Энергия стабилизации тесных ионных пар **2a**, **b** и **6a**, **b**, рассчитанная методом САМ-B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе и в бензонитриле (PCM)^{a-d}

Соединение	$E_{\text{стаб.}}$, ккал/моль	$E_{\text{стаб., ZPE}}$, ккал/моль
2a	99.8	98.0
6a	96.9	95.5
2b	106.5	104.5
6b	104.5	102.7
2a , бензонитрил	9.5	8.6
6a , бензонитрил	8.6	7.8
2b , бензонитрил	12.1	11.0
6b , бензонитрил	11.5	10.5

^a $E_{\text{стаб.}}$ и $E_{\text{стаб., ZPE}}$ — энергии стабилизации тесных ионных пар без учета и с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, определяемые как разность энергий структур тесных ионных пар и сумм энергий катиона ArN_2^+ и аниона $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$

^b Газ, $E_{\text{полн}} = -545.21721$ а.е. ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$), -749.68825 а.е. [$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+$], -1332.81659 а.е. [$\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$]; $E_{\text{ZPE}} = -545.11540$ а.е. ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$), -749.58426 а.е. [$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+$], 1332.52044 а.е. [$\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$];

^c Бензонитрил: $E_{\text{полн}} = -545.31117$ а.е. ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$), -749.78665 а.е. [$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+$], 1332.90399 а.е. [$\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$]; $E_{\text{ZPE}} = -545.20883$ а.е. ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$), -749.68212 а.е. [$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+$], -1332.60783 а.е. [$\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$]

^d 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль

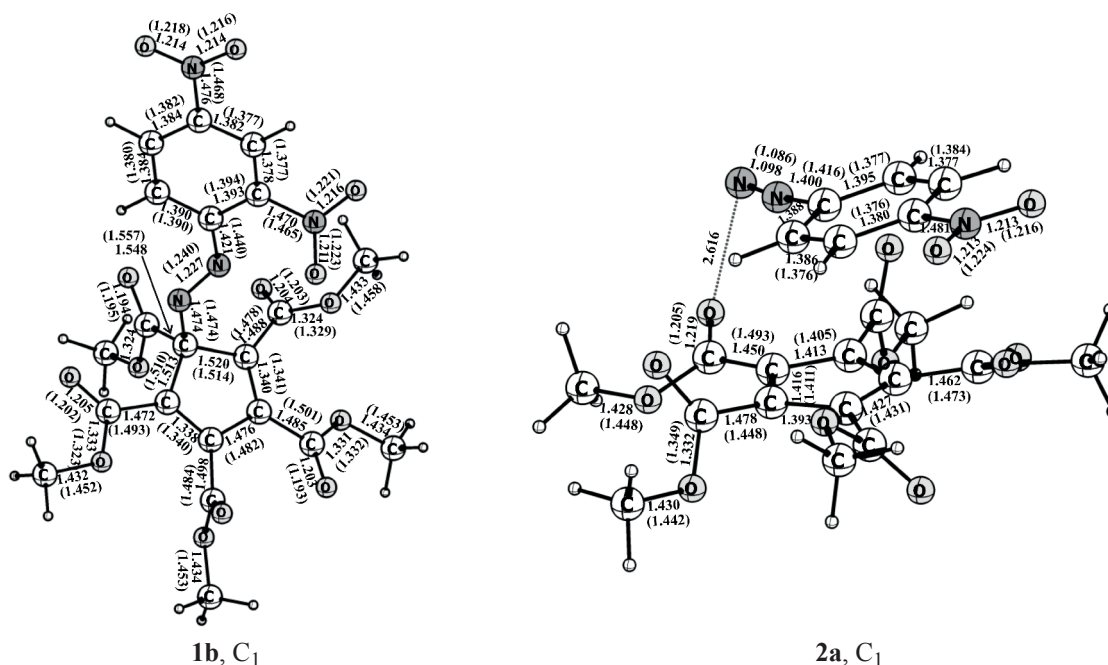


Рис. 1. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний ковалентной формы **1b** и тесной ионной пары **2a** в газовой фазе. Данные PCA [27] показаны в скобках. Здесь и далее на рисунках длины связей приведены в ангстремах

Для соединения **1b** с 2 нитрогруппами в арильном ядре рассчитанная скорость миграций ниже, чем для соединения **1a** с одним нитрозаместителем, вследствие меньшей возможности делокализации положительного заряда на мигранте ArN_2^+ в ПС **7b**.

Интермедиатные ионные пары **6a, b** подвергаются чрезвычайно быстрой топомеризации (рассчитанный энергетический барьер в бензонитриле $\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger$ 0.7 и 0.8 ккал/моль соответственно) вследствие скольжения арилдиазониевого катиона над плоскостью пятичленного кольца через ПС **8a, b** (сдвиг π, π -типа), в результате чего миграции арилазогрупп по ионно-парному механизму должны носить характер рандомизации, что согласуется с экспериментальными данными (схема 1) [26, 27].

На рис. 4 показаны энергетические профили перегруппировок **1a, b** $\square$ ПС **7a, b** $\square$ **6a, b** $\square$ ПС **8a, b** $\square$ **6'a, b** $\square$ ПС **7'a, b** $\square$ **1'a, b**, когда из изомера **1a** или **1b** образуется пермутационный изомер **1'a** или **1'b**.

В соединениях **1a, b** также возможны 1,3- и 1,5-сигматропные сдвиги группы ArN_2^+ , однако на ППЭ молекул не были обнаружены ПС, соответствующие этим сдвигам, что свидетельствует о

низкой вероятности протекания перегруппировок по механизмам 1,3- или 1,5-миграций.

Поскольку в реакции солей арилдиазония с пентаметилциклопентадиеном были получены продукты азосочетания не только по циклопентадиеновому кольцу **3a, b**, но и по метильным группам **4a, b** и **5a, b** [12, 28], в данной статье рассчитана относительная устойчивость этих структур (схемы 2–4, рис. 5–7, табл. 4). По данным расчетов в газовой фазе изомеры **3a, b** незначительно устойчивее изомеров **4a, b** и **5a, b** на ΔE_{ZPE} 0.7–2.5 ккал/моль, что объясняет присутствие соединений **4a, b** и **5a, b** в продуктах реакции. При этом конформеры *экзо-3a, b* – *экзо-5a, b* с *экзо*-расположением азогруппы относительно кольца циклопентадиена энергетически выгоднее на ΔE_{ZPE} 0.8–1.7 ккал/моль, чем конформеры *эндо-3a, b* – *эндо-5a, b* с *эндо*-конфигурацией азогруппы относительно пятичленного кольца.

На ППЭ арилазопроизводных *экзо-3a, b* в бензонитриле найдены структуры переходных состояний ПС *экзо-9a, b* с *экзо*-расположением азогруппы относительно кольца циклопентадиена симметрии C_1 , соответствующие 1,5-сигматропным сдвигам арилазогруппы по периметру пятичлен-

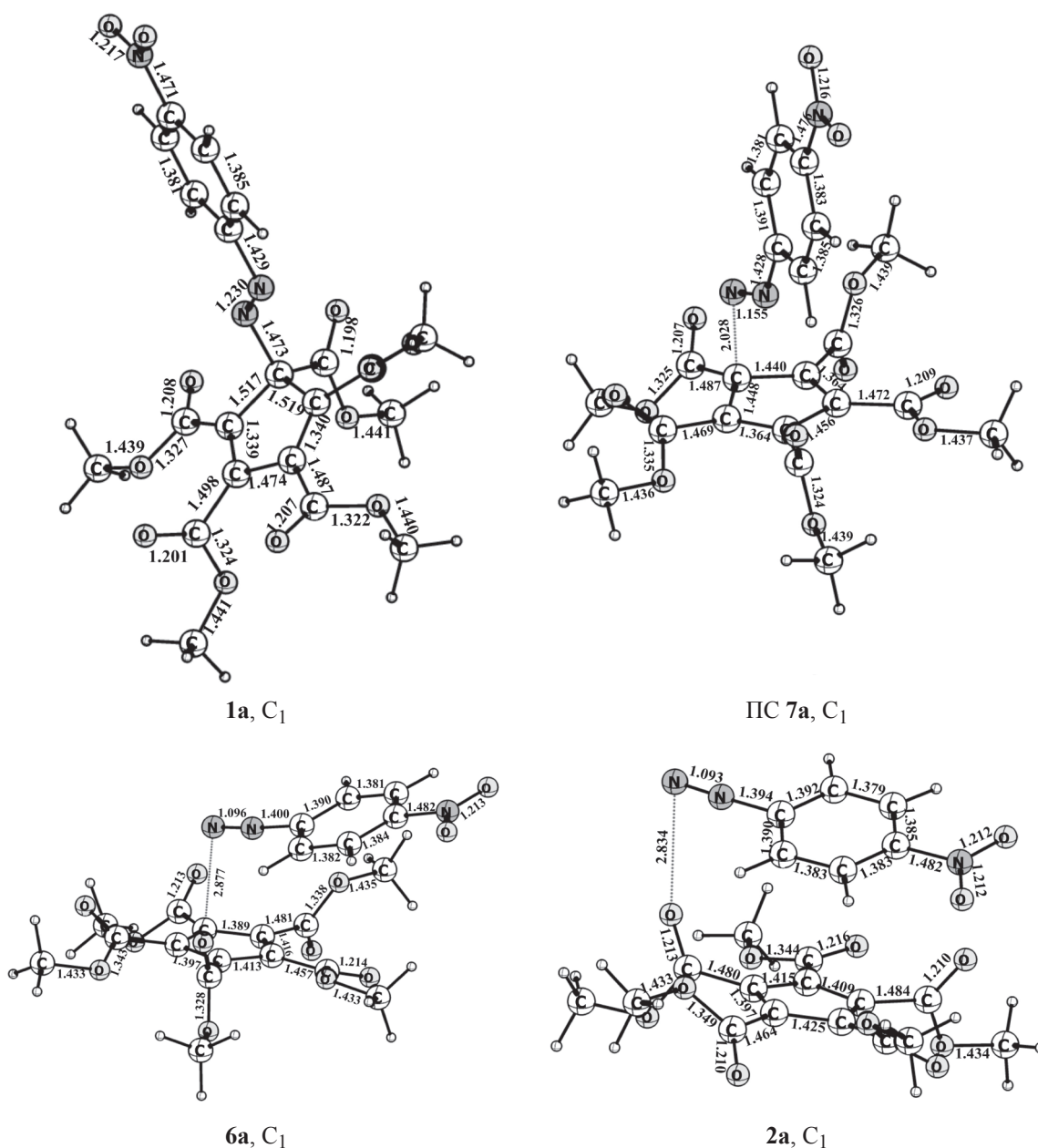


Рис. 2. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний ковалентных арилазопроизводных **1a**, тесных ионных пар **2a**, **6a** и переходных состояний миграции арилазогрупп ПС **7a** в бензонитриле

ного кольца (схема 2, рис. 5, 6, табл. 5). В переходных состояниях указанных 1,5-сдвигов расстояния между мигрирующим азотом и ближайшими 2 атомами углерода кольца цикlopentadiена составляют 1.825 и 1.826 Å (ПС *экзо-9a*) 1.629 и 1.631 Å (ПС *экзо-9b*). Суммарный заряд на мигранте AgN₂ имеет высокое отрицательное значение –0.412 *e* (ПС *экзо-9a*) и –0.822 *e* (ПС *экзо-9b*), при этом

фрагмент C₅Me₅ несет соответствующий положительный заряд. Таким образом, в ПС *экзо-9a*, **b** имеет место значительное разделение зарядов между мигрантом и системой с противоположным распределением положительных и отрицательных зарядов по сравнению с ПС **7a**, **b**.

Рассчитанные активационные барьеры 1,5-сдвигов арилазогруппы по периметру коль-

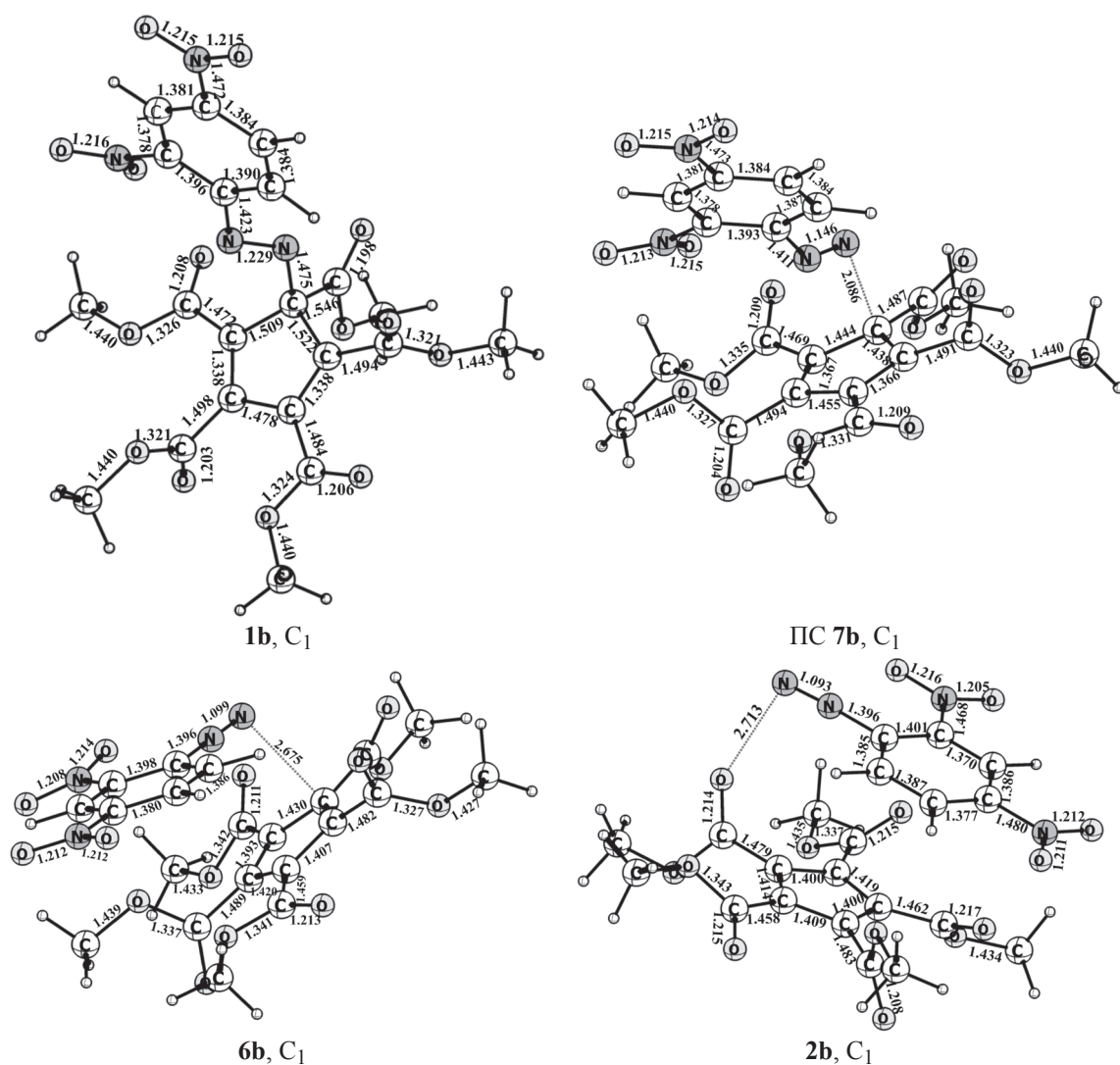


Рис. 3. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний ковалентных арилазопроизводных **1b**, тесных ионных пар **2b**, **6b** и переходных состояний миграции арилазогрупп ПС **7b** в бензонитриле

ца пентаметилциклопентадиена в бензонитриле *экзо-3a*, **b** □ ПС *экзо-9a*, **b** □ *экзо-3'a*, **b** составляют $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}^{\ddagger}$ 30.3 ккал/моль (*экзо-3a*) и 27.5 ккал/моль (*экзо-3b*). Для соединения *экзо-3b* скорость миграций, согласно расчетам, выше, чем для соединения *экзо-3a*, благодаря лучшей делокализации отрицательного заряда в мигранте ArN_2 двумя нитрогруппами.

По данным расчетов для конформеров *эндо-3a*, **b** 1,5-сигматропные сдвиги арилазогруппы по периметру кольца пентаметилциклопентадиена должны осуществляться через переходное состояние ПС *эндо-9a*, **b** с *эндо*-расположением азогрупп

пы относительно кольца циклопентадиена симметрии C₁. В ПС *эндо-9a*, **b** расстояния между мигрирующим азотом и ближайшими 2 атомами углерода кольца циклопентадиена существенно больше, чем в ПС *экзо-9a*, **b**: 2.310, 2.312 и 2.153, 2.170 Å соответственно (схема 3, рис. 5, 6, табл. 5), а разделение зарядов между мигрантом и системой незначительно. Суммарный заряд на мигранте ArN_2 составляет 0.028 *e* (ПС *эндо-9a*) и −0.120 *e* (ПС *эндо-9b*), что типично для сигматропных сдвигов.

Рассчитанные активационные барьеры 1,5-сдвигов арилазогруппы по периметру кольца пентаметилциклопентадиена для структур *эндо-*
ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 59 № 9 2023

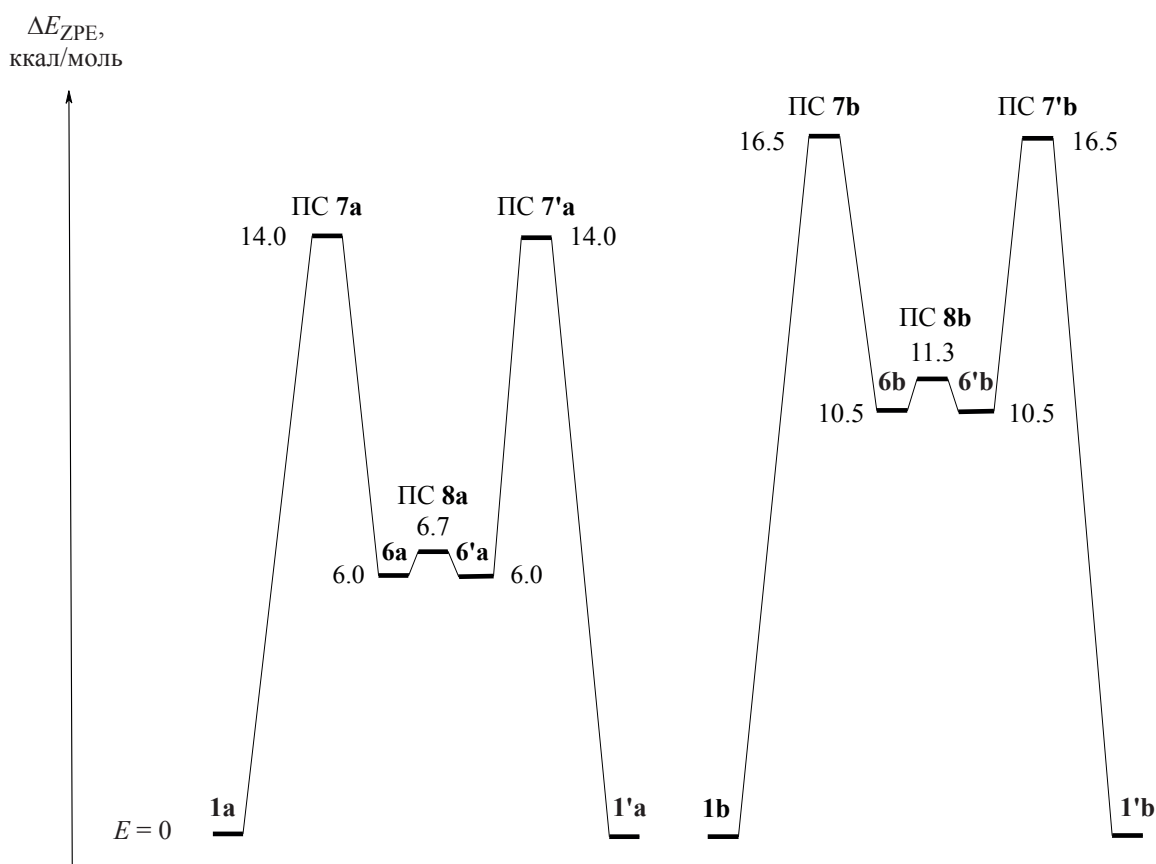


Рис. 4. Энергетические профили перегруппировок $1a, b \rightleftharpoons PC\ 7a, b \rightleftharpoons 6a, b \rightleftharpoons PC\ 8a, b \rightleftharpoons 6'a, b \rightleftharpoons PC\ 7'a, b \rightleftharpoons 1'a, b$

Таблица 4. Относительная энергия структур основных состояний арилазопентаметилциклопентадиенов **3a, b** и их изомеров **4a, b, 5a, b**, рассчитанная методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе^{a, b}

Соединение	$E_{\text{полн}}$, а.е.	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	ω_1 , cm^{-1}
экзо-3a	0	0	11
экзо-4a	0.8	1.7	12
экзо-5a	1.3	2.1	14
эндо-3a-	1.6	1.7	18
эндо-4a	2.2	2.9	12
эндо-5a	2.8	3.4	12
экзо-3b	0	0	18
экзо-4b	1.4	2.3	11
экзо-5b	1.6	2.5	14
эндо-3b	1.9	1.9	15
эндо-4b	1.8	2.6	14
эндо-5b	2.8	3.4	14

^a См. обозначения в табл. 1

^b $E_{\text{полн}} = -935.46277$ а.е. (экзо-3a), -1139.94912 а.е. (экзо-3b); $E_{\text{ZPE}} = -935.13590$ а.е. (экзо-3a), -1139.61982 а.е. (экзо-3b)

Схема 2

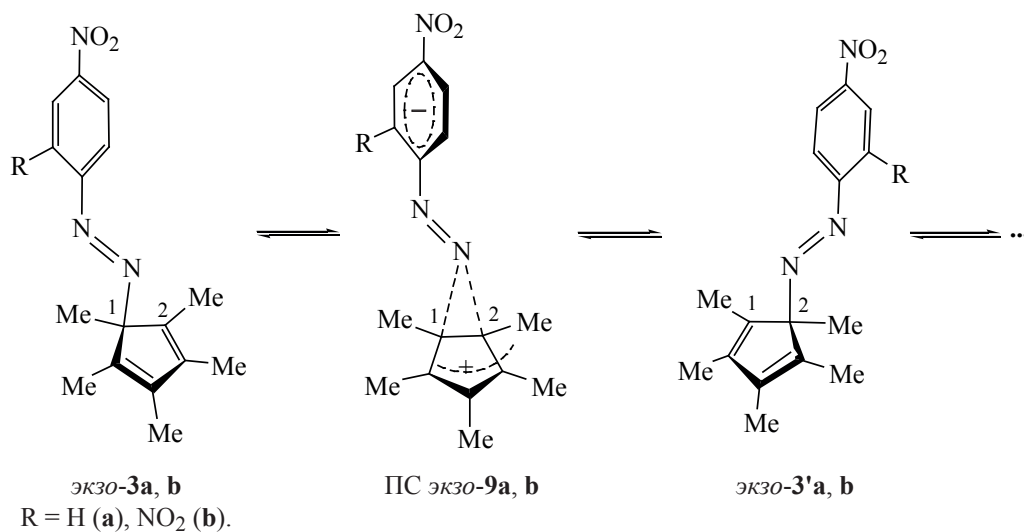


Схема 3

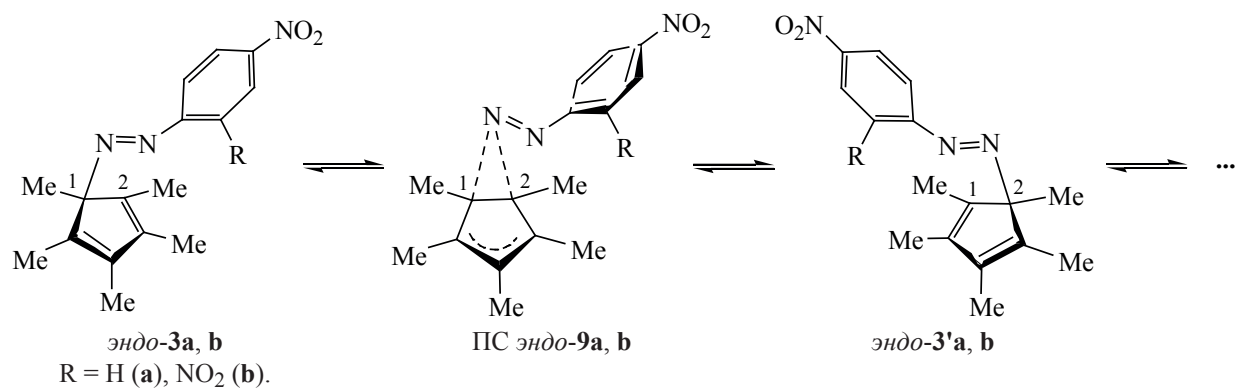
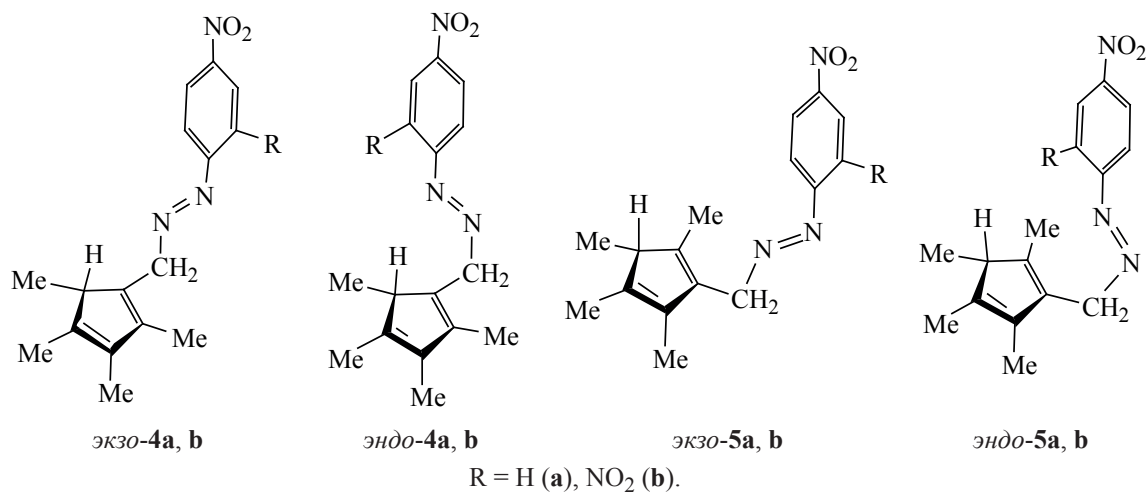


Схема 4



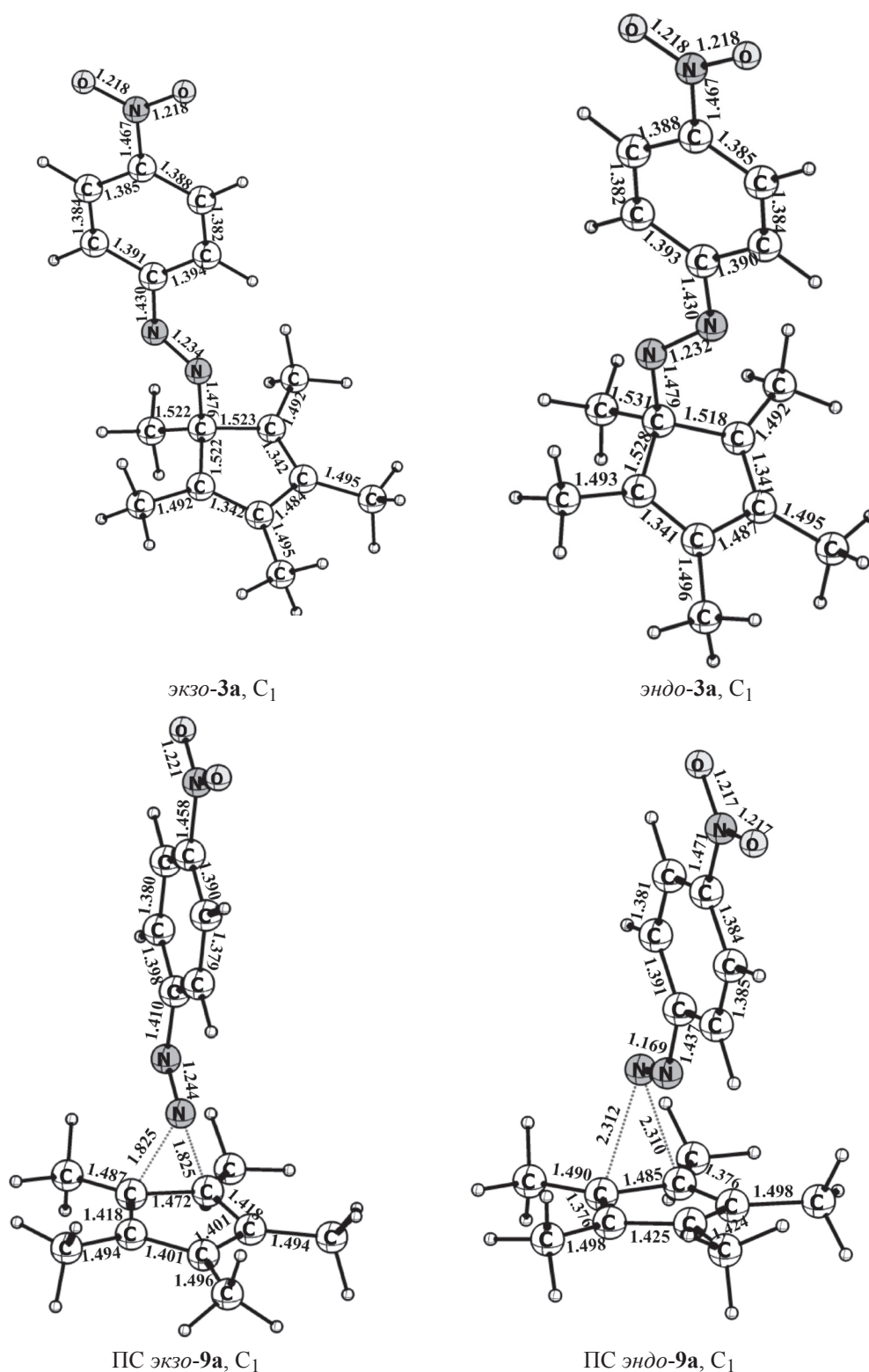


Рис. 5. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний арилазопентаметилциклопентадиенов *экзо-3a* и *эндо-3a*, а также переходных состояний 1,5-сигматропных сдвигов арилазо-групп в них ПС *экзо-9a* и ПС *эндо-9a* в бензонитриле

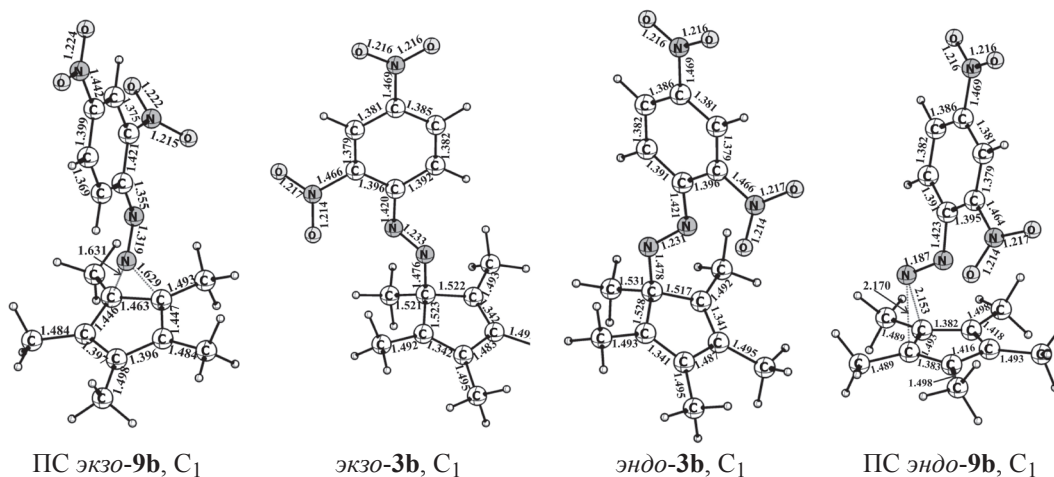


Рис. 6. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний арилазопентаметилциклопентадиенов экзо-3b и эндо-3b, а также переходных состояний 1,5-сигматропных сдвигов арилазо-групп в них ПС экзо-9b и ПС эндо-9b в бензонитриле

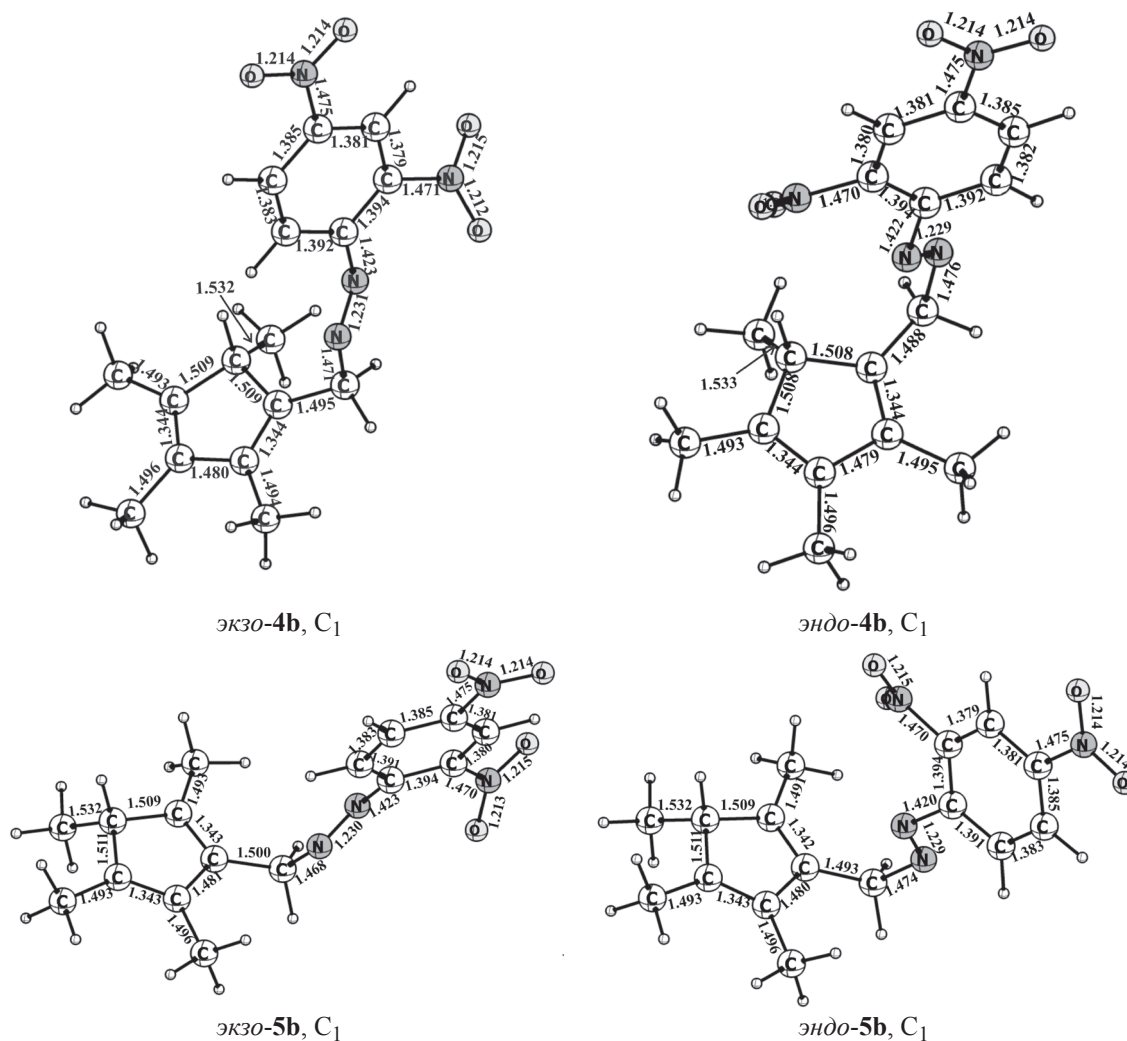


Рис. 7. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний арилазометилтетрамethylциклопентадиенов экзо-4b, эндо-4b, экзо-5b и эндо-5b в газовой фазе

Таблица 5. Относительная энергия структур основных состояний арилазопентаметилциклопентадиенов **3a**, **b** и переходных состояний 1,5-сигматропных сдвигов арилазогрупп в них ПС **9a**, **b**, рассчитанная методом SAM-B3LYP/6-311++G(d,p) в бензонитриле (PCM)^{a,b}

Соединение	$E_{\text{полн}}$, а.е.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ω_1 , см ⁻¹
экзо- 3a	0	0	29
ПС экзо- 9a	32.3	30.3	-551
эндо- 3a -	1.8	1.9	20
ПС эндо- 9a	38.0	35.6	-249
экзо- 3b -	0	0	19
ПС экзо- 9b	29.7	27.5	-361
эндо- 3b	1.8	1.7	11
ПС эндо- 9b	39.4	36.8	-433

^a См. обозначения в табл. 1;

^b Бензонитрил: $E_{\text{полн}} = -935.47247$ а.е. (экзо-**3a**), -1139.96304 а.е. (экзо-**3b**); $E_{\text{ЗРЕ}} = -935.14629$ а.е. (экзо-**3a**), -1139.63418 а.е. (экзо-**3b**)

3a, **b** в бензонитриле эндо-**3a**, **b** □ ПС эндо-**9a**, **b** □ эндо-**3'a**, **b** выше, чем для соответствующих структур экзо-**3a**, **b** и составляют $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}^{\ddagger}$ 33.7 ккал/моль (эндо-**3a**) и 35.2 ккал/моль (эндо-**3b**).

Структуры, отвечающие 1,3-сигматропным сдвигам и механизму рандомизации через образование тесных ионных пар, для миграций арилазогрупп в соединениях **3a**, **b**, не были найдены на их ППЭ, что свидетельствует о нереализуемости данных механизмов перегруппировок.

Величины рассчитанных активационных барьеров энергетически наиболее благоприятных 1,5-сигматропных сдвигов арилазогруппы в системе пентаметилциклопентадиена в бензонитриле экзо-**3a**, **b** □ ПС экзо-**9a**, **b** □ экзо-**3'a**, **b** с экзо-расположением азогруппы относительно пятичленного кольца в основном и переходном состояниях согласуются с экспериментальными данными о структурной жесткости соединений **3a**, **b** в шкале метода ЯМР [12, 28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты выполняли с использованием функционала SAM-B3LYP и базиса 6-311++G(d,p) в газовой фазе и с учетом сольватации (модель поляризуемого континуума PCM) с использованием программного пакета Gaussian-09

[29]. Для идентификации всех стационарных точек рассчитывали матрицу Гессе. Заряды на атомах вычисляли по схеме NBO (Natural Bond Orbital).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчетами SAM-B3LYP/6-311++G(d,p) показано, что быстрые внутримолекулярные миграции арилазогрупп в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах происходят по диссоциативному механизму через промежуточное образование тесных ионных пар с энергетическими барьерами в бензонитриле $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}^{\ddagger}$ 14.0 ккал/моль ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$) и 16.5 ккал/моль [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$], при этом ковалентные азоструктуры на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ 6.0 и 10.5 ккал/моль соответственно устойчивее ионных пар. Напротив, в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенах по данным расчетов происходят 1,5-сигматропные сдвиги арилазогрупп по периметру пятичленного кольца в конформерах с экзо-расположением азогруппы относительно кольца циклопентадиена со существенно более высокими активационными барьерами $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}^{\ddagger}$ 30.3 ккал/моль ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$) и 27.5 ккал/моль [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$]. В переходных состояниях указанных миграций имеет место значительное разделение зарядов между мигрантом и системой. Причем в ПС диссоциативного процесса на арилазомигранте локализован положительный заряд, а в пятичленном кольце с 5 меток-

сикарбонильными заместителями – отрицательный, тогда как в ПС 1,5-сдвигов арилазогруппы в кольце пентаметилциклопентадиена, напротив, отрицательный заряд сосредоточен на мигранте, а положительный – в системе. Разница в механизмах и величинах барьеров миграций арилазогрупп в 2 указанных системах объясняется лучшей возможностью делокализации отрицательного заряда в кольце циклопентадиена, несущего 5 электроотрицательных пентаметоксикарбонильных заместителей в переходном состоянии миграций. Расчеты хорошо согласуются с данными для этих соединений, полученными нами ранее с помощью метода динамического ЯМР.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Душенко Галина Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5455-8419>

Михайлов Игорь Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1820-4012>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shah H.U.R., Ahmad K., Naseem H.A., Parveen S., Ashfaq M., Aziz T., Shaheen S., Babras A., Shahzad A. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1244*, 131181. doi 10.1016/j.molstruc.2021.131181
- Mahouche-Chergui S., Gam-Derouich S., Mangeney C., Chehimi M.M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143–4166. doi 10.1039/C0CS00179A
- Lindeman S.V., Jay K., Kochi J.K. *Crystal Growth Design.* **2004**, *4*, 563–571. doi 10.1021/cg034218j
- Xia Z., Leonardi F., Gobbi M., Liu Y., Bellani V., Liscio A., Kovtun A., Li R., Feng X., Orgiu E., Samorì P., Treossi E., Palermo V. *ACS Nano.* **2016**, *10*, 7125–7134. doi 10.1021/acsnano.6b03278
- Platonov D.N., Okonnishnikova G.P., Salikov R.F., Tomilov Yu.V. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4311–4313. doi 10.1016/j.tetlet.2016.08.043
- Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622–4643. doi 10.1021/cr0509861
- Qiu J., Tang B., Ju B., Xu Y., Zhang S. *Dyes Pigm.* **2017**, *136*, 63–69. doi 10.1016/j.dyepig.2016.08.026
- Mihelac M., Siljanovska A., Kosmrlj J. *Dyes Pigm.* **2021**, *184*, 108726. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108726
- Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Kassanova A.Z., Fedorova V.A., Stankevich K.S., Naumov N.G., Bondarev A.A., Kataeva V.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 665–674. doi 10.1002/ejoc.201800887
- Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 1505–1559. [Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1757–1808.] doi 10.1134/S1070428021110014
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Жунке А., Минкин В.И. *ЖОрХ.* **1998**, *34*, 1176–1180. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zhunke A., Minkin V.I. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34*, 1122–1126.]
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Скачков Р.В., Жунке А., Минкин В.И. *ЖОрХ.* **1996**, *32*, 1003–1006. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Skachkov R.V., Zschunke A., Minkin V.I. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 962–965.]
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Скачков Р.В., Кленкин А.А., Диваева Л.Н., Минкин В.И. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 790–791. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Skachkov R.V., Klenkin A.A., Divaeva L.N., Minkin V.I. *Zh. Org. Khim.* **1994**, *30*, 790–791.]
- Душенко Г.А., Скачков Р.В., Михайлов И.Е., Диваева Л.Н., Минкин В.И. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 1076–1077. [Dushenko G.A., Skachkov R.V., Mikhailov I.E., Divaeva L.N., Minkin V.I. *Zh. Org. Khim.* **1994**, *30*, 1076–1077.]
- Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. *Усп. хим.* **2003**, *72*, 978–1010. [Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 867–897.] doi 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Минкин В.И. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 1572–1582. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Minkin V.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1744–1752.] doi 10.1134/S1070428020100127
- Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, *64*, 2043–2049. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 2043–2049.] doi 10.1007/s11172-015-1115-z

18. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *ЖОХ*. **2020**, 90, 167–172. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, 90, 161–165.] doi 10.1134/S1070363220020012
19. Shephard A.C.G., Delon A., Kelly R.P., Guo Z., Chevreux S., Lemercier G., Deacon G.B., Dushenko G.A., Jaroschik F., Junk P.C. *Aust. J. Chem.* **2022**, 75, 746–753. doi 10.1071/CH21324
20. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Докл. АН*. **2018**, 479, 634–638. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Dokl. Chem.* **2018**, 479, 53–57.] doi 10.1134/S0012500818040067
21. Gridnev I.D., Rosario M.K.C. *Organometallics*. **2005**, 24, 4519–4527. doi 10.1021/om050039i
22. Buló R.E., Allaart F., Ehlers A.W., de Kanter F.J.J., Schakel M., Lutz M., Spek A.L., Lammertsma K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12169–12173. doi 10.1021/ja0627895
23. Brydges S., Harrington L.E., McGlinchey M.J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 75–105. doi 10.1016/S0010-8545(02)00098-X
24. Stefak R., Sirven A.M., Fukumoto S., Nakagawa H., Rapenne G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 287, 79–88. doi 10.1016/j.ccr.2014.11.014
25. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 21–23. doi 10.1016/j.mencom.2015.01.007
26. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Олехнович Л.П., Минкин В.И. *ЖОХ*. **1984**, 20, 2306–2311. [Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I., Olekhnovich L.P. *Zh. Org. Khim.* **1984**, 20, 2306–2311.]
27. Компан О.Е., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И., Олехнович Л.П. *ЖОХ*. **1985**, 21, 2032–2041. [Kompan O.E., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I., Olekhnovich L.P. *Zh. Org. Khim.* **1985**, 21, 2032–2041.]
28. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И., Устынюк Ю.А., Олехнович Л.П. *ЖОХ*. **1984**, 20, 207. [Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I., Ustynyuk Yu.A., Olekhnovich L.P. *Zh. Org. Khim.* **1984**, 20, 207.]
29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, Revision E.01, Wallingford CT, **2013**.

Circumambulatory Migrations of Arylazo Groups in the Systems of Pentamethoxycarbonyl- and Pentamethylcyclopentadiene

G. A. Dushenko*, I. E. Mikhailov, and V. I. Minkin

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

**e-mail: gadushenko@sfedu.ru*

Received September 5, 2022; revised September 17, 2022; accepted September 18, 2022

According to quantum chemical calculations CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) intramolecular migrations of arylazo groups in 5-arylazo-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonylcyclopentadienes occur by a dissociative mechanism through the intermediate formation of tight ionic pairs with low energy barriers: $\Delta E_{\text{ZPE}}^{\ddagger}$, benzonitrile, 14.0 (Ar = C₆H₄NO₂-4) and 16.5 [Ar = C₆H₃(NO₂)₂-2,4] kcal/mol. In 5-arylazo-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienes, 1,5-sigmatropic shifts of arylazo groups occur along the perimeter of the five-membered ring in conformers with the exo position of the azo group relative to the cyclopentadiene ring with significantly higher activation barriers: $\Delta E_{\text{ZPE}}^{\ddagger}$, benzonitrile, 30.3 (Ar = C₆H₄NO₂-4) and 27.5 [Ar = C₆H₃(NO₂)₂-2,4] kcal/mol. The calculations are in good agreement with the data for these compounds obtained by us earlier by dynamic NMR.

Keywords: arylazo derivatives, aryldiazonium salts, pentamethoxycarbonylcyclopentadiene, pentamethylcyclopentadiene, rearrangements, migrations, DFT calculations