

Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элементцентрированные мигранты

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

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863)243–4667

Институт химии Гумбольдтского университета

12489 Берлин, ул. Брук Тейлор, 2, Германия, факс +49(30)2093–7561

Обобщены и систематизированы данные о круговых перегруппировках, которые обусловлены быстрой миграцией заместителей, образованных элементами групп 13–17 Периодической системы, по периметру трех–девятичленных циклополиенов. В зависимости от размера цикла, природы мигранта, заместителей в цикле и среды значения констант скорости круговых перегруппировок варьируются в широком диапазоне: от 10^6 до 10^{-8} с $^{-1}$ при комнатной температуре. Особое внимание уделено анализу механизмов этих перегруппировок ([1,*j*]-, [2,3]- и [3,3]-сигматропные сдвиги, гаптотропные перегруппировки, ионизация–рекомбинация) и их корреляции со структурными характеристиками перегруппировывающихся соединений.

Библиография — 241 ссылка.

Оглавление

I. Введение	978
II. Структурные типы монозамещенных циклополиенов	980
III. Механизмы круговых перегруппировок	981
IV. Круговые перегруппировки производных циклопропена	984
V. Круговые перегруппировки в четырехчленном цикле	989
VI. Круговые перегруппировки элементцентрированных мигрантов в циклопентадиеновом кольце	990
VII. Круговые перегруппировки в шестичленном цикле	1000
VIII. Круговые перегруппировки в семичленном цикле	1001
IX. Круговые перегруппировки в многочленных циклах	1004
X. Флуктуирующие соединения как эффективные переносчики групп и предшественники структурно жестких хиральных лигандов	1005
XI. Заключение	1007

В.И.Минкин. Академик, профессор, директор НИИ ФОХ РГУ.

Телефон: (863)243–4700, e-mail: minkin@ipoc.rsu.ru

Область научных интересов: молекулярные перегруппировки, динамический ЯМР, механизмы органических реакций, неэмпирические методы квантовой химии, фотохромизм, стереохимия координационных соединений металлов.

И.Е.Михайлов. Профессор, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (863)243–4700, e-mail: mikhail@ipoc.rsu.ru

Область научных интересов: молекулярные перегруппировки, химия циклополиенов и амидинов, механизмы органических реакций, хиральные металлокомплексы, динамический ЯМР.

Г.А.Душенко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (863)243–4700.

Область научных интересов: молекулярные перегруппировки, химия циклополиенов, стереохимическая нежесткость, хиральные металлокомплексы, реагенты-переносчики функциональных групп.

А.Жунке. Профессор Института химии Гумбольдтского университета. Телефон: +49(30)2093–7341, e-mail: Zschunke35@aol.com

Область научных интересов: спектроскопия ЯМР, молекулярные перегруппировки, механизмы органических реакций, сдвигающие реагенты, фосфорорганические соединения.

Дата поступления 24 апреля 2003 г.

I. Введение

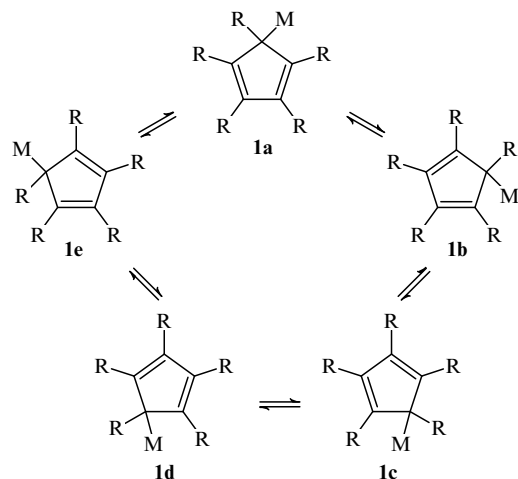
Теория строения молекул тесно связана с представлениями о неразрывности пространства и времени. Для подробного описания молекулярной структуры недостаточно трехмерного пространства; требуется четвертое измерение, характеризующее внутреннюю динамику молекулы, т.е. распределение времен существования этой молекулы в различных конформационных, топомерных или изомерных состояниях. Наиболее полную информацию о такой внутренней динамике можно получить из данных об энергетических барьерах разных внутримолекулярных процессов.

Первыми динамическими процессами, активное исследование которых было стимулировано развитием ИК- и радио-спектроскопии, стали затрудненное вращение относительно простых связей и вызываемые им конформационные переходы, требующие преодоления определенных энергетических барьеров.^{1,2} Процессы внутреннего вращения не затрагивают последовательность связей в молекуле; они характеризуются относительно невысокими энергетическими барьерами, и для их понимания не требуется выхода за рамки обычных моделей молекулярной структуры, в том числе механических. Коренные изменения в представления о сте-

пени жесткости каркаса молекулярной структуры внесли появившиеся в 1950-е годы сообщения о флуктуирующем поведении[†] металлоорганических и органических соединений, обусловленном протеканием в них быстрых и обратимых вырожденных внутримолекулярных перегруппировок, которые сопровождаются разрывом и образованием ковалентных связей (некоторые из этих перегруппировок характеризуются константами скорости 10^6 – 10^9 с⁻¹ при комнатной температуре; общий обзор таких процессов дан в работах^{3–7}). Решающий прорыв был достигнут благодаря развитию методов динамической спектроскопии ЯМР,^{3,8–10} раскрывшей многообразие молекулярных флуктуирующих структур и механизмов основных внутримолекулярных процессов. Оказалось, что наиболее общей характеристикой молекулярной структуры является скорее стереохимическая нежесткость, нежели жесткость молекулы. Говоря о спектроскопии ЯМР как о главном методе исследования структурной (или стереохимической) нежесткости, подчеркнем, что само определение структурной нежесткости непосредственно связано с характеристической шкалой времени ЯМР. К структурно нежестким предложено относить¹¹ молекулы, обратимые перегруппировки которых требуют преодоления энергетических барьеров (ΔG), не превышающих величин, определяемых при помощи стандартных методик динамической спектроскопии ЯМР ($\Delta G_{25}^\ddagger \leq 25$ ккал·моль⁻¹).

Впервые структурную нежесткость молекул элементоорганических соединений обнаружили Уилкинсон и Пайпер,^{12,13} сообщившие о чрезвычайно быстрой миграции групп $\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2$ (Cp — цикlopentadiенил) и $\text{Hg}(\eta^1\text{-Cp})$ по пятичленному кольцу в молекулах π -циклопентадиенилжелезодикарбонил- σ -циклопентадиена и дициклопентадиенилртути соответственно. Существующая в то время техника не позволяла авторам непосредственно наблюдать саму миграцию, но они зарегистрировали единственный усредненный сигнал от протонов $\eta^1\text{-Cp}$ -кольца и правильно объяснили этот факт быстрыми в шкале времени ЯМР смещениями металлцентрированных групп по периметру пятичленного цикла.

Только спустя десять лет это предположение было подтверждено¹⁴ данными полного анализа формы линии температурно зависящего спектра ЯМР ^1H соединений MC_5R_5 (1),



$\text{M} = \text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2$.

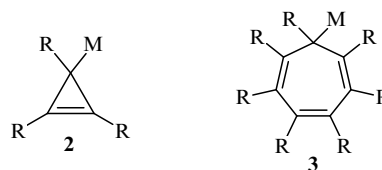
[†] Корректный перевод принятого в мировой литературе термина «fluxionality» для характеристики структурных особенностей стереохимически нежестких соединений представляет некоторую проблему. Формально «fluxionality» означает «текучесть». Во многих статьях при объяснении такой структурной нежесткости говорится о «флуктуациях молекулы между несколькими состояниями». Мы называем такие соединения «флуктуирующими».

где M — мигрант (более подробно об этом открытии изложено в работе¹⁵).

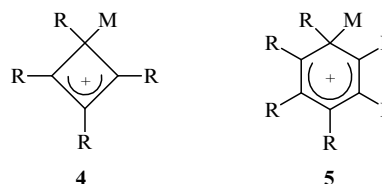
К настоящему времени для множества производных цикlopentadiена, содержащих в качестве заместителя в цикле металлцентрированные группы M (образованные как переходными, так и непереходными металлами), обнаружены быстрые круговые миграции этих заместителей по кольцу.^{4,15–17} Термин «круговые перегруппировки» («circumambulatory rearrangements», где «circumambulate» — «обходить по кругу») стал использоваться как самое общее обозначение перегруппировок, в ходе которых «атом или группа атомов мигрирует вдоль кольца таким образом, что в результате ряда таких реакций атом или группа атомов могут стать связанными с любым атомом углерода кольца».¹⁸ Существуют и другие определения этих перегруппировок, в том числе «карусельные» («merry-go-round»), «прогулочные» («walk»), «проносящиеся» («ring-whizzing»), «бегущие по кольцу» («ring runners»)^{4,15–18}

Склонность к флуктуирующему поведению σ -связанных (η^1) цикlopentadiенильных производных переходных металлов **1a–e** хорошо коррелирует с полярностью связей Cp-M — металл, легкостью их ионизации и способностью ионов переходного металла к образованию многоцентровых связей. Показано, что быстрые круговые перегруппировки характерны и для таких производных цикlopentadiена, которые содержат в кольце ковалентно связанные заместители, образованные элементами групп 13–15 Периодической системы (см. подробные ранние обзоры^{17–22}). Исследования, выполненные в последнее десятилетие нами в соотр. в Ростове-на-Дону, Берлине и Новосибирске, расширили набор флуктуирующих η^1 -циклопентадиенов, распространив его помимо производных элементов групп 13–15 на соединения, в которых мигранты образованы элементами групп 16 и 17.

Круговые перегруппировки элементоорганических производных цикlopentadiена представляют собой одну из наиболее изученных областей динамической стереохимии структурно нежестких соединений. В то же время аналогичные перегруппировки производных предыдущего и следующего членов семейства сопряженных карбоциклических структур — циклопропена (**2**) и циклогептатриена (**3**) соответственно — изучены недостаточно. За последние несколько лет нашей исследовательской группой получены новые данные о флуктуирующем поведении циклопропенильных и циклогептатриенильных производных элементов групп 15 и 16 Периодической системы.



Круговые перегруппировки характерны также для циклических карбокатионных систем **4, 5** с четным числом атомов углерода.



В настоящем обзоре особое внимание уделено рассмотрению механизмов круговых перегруппировок, установлению строения и оценке относительных энергий переходных

состояний и интермедиатов для различных путей протекания реакций. Показана важная роль теоретического моделирования в идентификации основного пути реакции. Соединения, в которых группы М проявляют высокую способность к сдвигам в сопряженных циклах, могут служить удобными реагентами-переносчиками функциональных групп в межмолекулярных реакциях с субстратами, обнаруживающими большее сродство к мигранту, чем молекулы исходного вещества. Возможности использования соединений **1–5** в качестве эффективных мягких реагентов-переносчиков проиллюстрированы в разделе X. Обнаруженные недавно невырожденные перегруппировки производных циклопентадиена **1** позволили расширить набор функционализированных Ср-лигандов, комплексы которых с металлами могут служить катализаторами различных стереоспецифических реакций (см. раздел X).

Тематика обзора ограничена термическими перегруппировками элементоорганических производных соединений **1–5** и некоторых высших циклополиенов, содержащих элементы групп 13–17 Периодической системы. Данные о перегруппировках аналогичных производных переходных металлов рассматриваются только для сравнения. Круговые перегруппировки мигрантов, образованных элементами групп 13 и 14 (B, Si, Ge, Sn) и фосфором, детально изучены. Превосходные всесторонние обзоры^{17–19} по этой тематике охватывают работы, опубликованные до 1985 г. При обсуждении перегруппировок мы сконцентрируем внимание на азот-, кислород-, халькоген- и галогенцентрированных группах, миграции которых по периметру сопряженных циклополиенов были обнаружены и исследованы в основном в последние 10–15 лет. Для производных циклопентадиена — наиболее подробно описанных циклополиеновых систем с флуктуирующими свойствами — элементы, выступающие в качестве центров мигрирующих групп, представлены ниже (в соответствии с их положением в Периодической таблице); серым цветом выделены центральные атомы групп, миграции которых до середины 1980-х годов (когда мы начинали свои исследования) не были изучены.

B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I

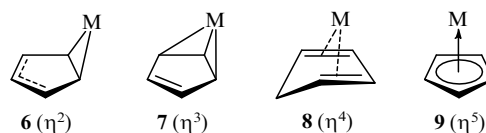
Обзор построен следующим образом. Известно, что склонность молекулы к перестройке своей структуры зависит от наличия на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) нескольких сопоставимых по энергии стационарных точек, относящихся к двум или более изомерным формам, которые связаны траекториями, содержащими достаточно низколежащие по энергии седловые точки переходных состояний. Поэтому мы прежде всего рассмотрим структурные типы изомеров сопряженных циклополиенов. Склонность этих структур к ионизации или η^1 – η^n -превращениям определяет путь круговой перегруппировки. Иные возможные для соединений **1–5** маршруты круговых перегруппировок в зависимости от размера цикла, природы мигранта М и заместителей в цикле рассматриваются в разделе III. В следующих разделах экспериментальные и теоретические результаты обсуждаются в порядке усложнения структур, начиная с наименьших по размеру производных циклопропена.

II. Структурные типы монозамещенных циклополиенов

Два главных фактора, определяющих взаимную ориентацию фрагментов в системах циклополиенил–М **1–5** и тип образуемой структуры, — это электростатические и ковалентные взаимодействия между данными фрагментами. Циклопентадиенильные производные щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой ионные соединения с ароматическими циклопентадиенил-анионами. В твердом состоянии эти соли обычно образуют полимерные структуры. Вместе с тем ионизация связи С–М в производных циклопропена **2** и циклогептатриена **3**, которые стабильны в катионной форме вследствие требований ароматичности, имеет место лишь в тех случаях, когда группа М обладает высоким сродством к электрону.

Для комплексов переходных металлов с циклополиенильными лигандами наиболее общим является многоцентровый тип связывания, приводящий к образованию структур сэндвичевого (металлоценового) типа. Хотя у элементов групп 13–17 Периодической системы в связывании с циклополиеновым фрагментом могут участвовать только s- и р-орбитали, их соединения общей формулы **1–3** также отличаются значительным структурным разнообразием. Доминирующим типом взаимодействия в системе циклополиенил–М является обычное ковалентное двухцентровое двухэлектронное ($2c-2e$) связывание. Однако известен и широкий ряд стабильных π -комплексов с циклопентадиенильными лигандами, в которых мигранты М образованы элементами главных групп (см. обзоры^{23–27}).

Роль ковалентного связывания была проанализирована Хоффманом и соавт.²⁸ для производных циклопентадиена в терминах проекций связанного с пятичленным циклом центра М на плоскость этого цикла. С учетом изолобальной аналогии²⁹ этот подход позволяет распространить анализ на все соединения СрМ, где М — переходный металл или элемент главной группы.²⁶ Положение проекционной точки рассматривается как структурный параметр, в соответствии с которым соединения относят к одному из η^n -структурных типов (n — число p_π -центров лиганда, образующих многоцентровую связь с заместителем). σ -Связанные (η^1) соединения **1** (так же как соединения **2–5**) соответствуют обычно самому стабильному структурному типу циклополиенильных производных элементов групп 13–17, а η^2 – η^n -структуры (для производных циклопентадиена $n_{\max} = 5$) **6–9** представляют собой возможные изомерные формы. Предложены различные простые модели электронного счета, позволяющие предсказывать структуру наиболее энергетически выгодного η^n -изомера.^{30,31}



Для некоторых циклополиенильных, особенно циклопентадиенильных, производных элементов групп 13–17 Периодической системы разница в энергиях различных η^n -изомерных структур чрезвычайно мала. Показательным примером может служить трис(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил)-алюминий.³² У этого соединения в твердом состоянии все три тетраметилциклопентадиенильных лиганда η^1 -координированы, но сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C его растворов полностью усреднены, что отражает быстрый обмен Al-центра между всеми положениями лигандов даже при низких температурах (порядка -110°C). Расчеты *ab initio* методом RHF/3-21G*, выполненные для модельных соединений — производных циклопентадиенилалюминия, свиде-

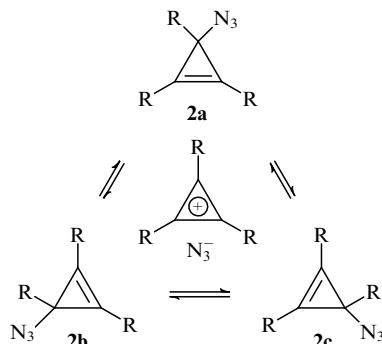
тельствуют о весьма пологой поверхности потенциальной энергии в области существования изомеров с различными типами η -связывания (η^1 , η^2 , η^3 и η^5). Так, разность энергий для η^2 - и η^5 -структур составляет 1–2 ккал·моль⁻¹.

III. Механизмы круговых перегруппировок

Структурное разнообразие циклополиенильных соединений элементов групп 13–17 является предпосылкой их флуктуирующего поведения. Выбор между различными механизмами перегруппировок для конкретного соединения определяется относительной стабильностью структур интермедиата или переходного состояния, в которых реализуются различные типы η -связывания, а также легкостью ионизации связи циклополиенил–М. Мы будем классифицировать возможные маршруты круговых перегруппировок согласно типам η -связывания для энергетически предпочтительных структур переходных состояний, включая перегруппировки η^1 – η^2 (η^1 – η^3 , ... η^n) и η^2 – η^3 (η^2 – η^3 , ... η^n), где n — координационное число центрального атома в переходном состоянии. Кроме гаптотропных перегруппировок (этот термин используют для обобщения всех видов $[i, j]$ -сигматропных перегруппировок и процессов изомеризации в многоцентровых π -комплексах типа 7–9¹⁹), внутримолекулярное смещение мигранта по периметру циклополиенового кольца может происходить в результате последовательных актов разрыва и рекомбинации связей циклополиенил–М внутри тесной ионной пары, которая образуется при ионизации этой связи. Ограничимся кратким обсуждением и характерными примерами каждого специфического механизма, ответственного за круговые перегруппировки производных элементов главных групп в сопряженных циклополиеновых системах.

1. Механизм ионизации – рекомбинации

Механизм ионизации – рекомбинации является наиболее общим для производных циклопропена **2** и циклогептатриена **3**, ионизация которых облегчена за счет формирования устойчивых ароматических катионов. Впервые этот механизм был предложен для объяснения быстрой рандомизации положения атома хлора в молекуле 3-хлорциклопропена **2** (M = Cl, R = H) авторами работы³³. Дальнейшие исследования миграции азидогруппы (M = N₃) в 3-азидо-1,2,3-триметил-³⁴ и 3-азидо-1,2,3-три-*трет*-бутилциклопропенах³⁵ показали, что скорость таких перегруппировок не зависит от концентрации раствора, но на нее существенно влияет полярность растворителя. Так, энергетический барьер перегруппировки соединения **2** (M = N₃, R = Bu^t) в неполярном тетрахлорметане составляет 16.5 ккал·моль⁻¹, тогда как в полярном дейтерометаноле он ниже на 4.5 ккал·моль⁻¹ (см.³⁵). Эти данные свидетельствуют в пользу ионного механизма (образование тесной ионной пары), который можно представить как неупорядоченную (рандомную) круговую перегруппировку мигрантов в молекулах **2**.



Зависимость спектра ЯМР ¹H тропилазида **3** (M = N₃, R = H) от температуры и растворителя также была объяснена промежуточным образованием ионной пары: ион тропилия – азид-ион.³⁶ Рандомизацию положения изотиоцианатогруппы в циклогептатриеновом кольце наблюдали и в растворе соединения **3** (M = NCS, R = H) в CD₃CN.³⁷

В отличие от циклопропенильных и циклогептатриенильных ионов, ароматический циклопентадиенильный ион имеет отрицательный заряд. Поэтому электронные требования к ионизационному механизму смещения мигрантов М по пятичленному циклопентадиеновому кольцу отличаются от тех, которые характерны для трех- и семичленных циклополиенов **2**, **3**. Ионизации связи Ср–М благоприятствует наличие заместителей, способствующих делокализации отрицательного заряда в цикле, и групп М, образующих стабильные катионы М⁺. Такое сочетание реализуется в молекулах 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов — первых производных циклопентадиена, для которых наблюдали механизм ионизации – рекомбинации (см. раздел VI.3.a).^{38, 39}

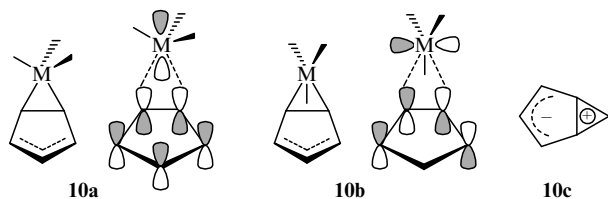
2. 1,2-Сдвиги мигрирующих групп

Миграция заместителя М в соседнее положение циклополиенового кольца — самый общий путь круговых перегруппировок соединений **1–5**, которые сводятся к серии последовательных 1,2-сдвигов. В терминах сигматропных перегруппировок 1,2-сдвиги классифицируются как $[1, j]$ -сигматропные сдвиги, где $j = n$ (n — размер цикла).

До недавнего времени примеры 1,2-сдвигов для сигматропных перегруппировок циклопропенильных соединений **2** не были известны. Доказательства этого механизма были получены при изучении перегруппировок *S*-замещенных 1,2,3-трифенилциклопропенов⁴⁰ (см. раздел IV.3). Для производных циклопентадиена **1**, напротив, 1,2-сдвиг ($[1,5]$ -сигматропный сдвиг) — наиболее распространенный и подробно описанный механизм круговых перегруппировок. Первое сообщение об 1,2-сдвиге атома водорода в циклопентадиеновом кольце появилось в 1963 г.,⁴¹ а два года спустя авторы работы⁴² обнаружили быструю миграцию Si-, Ge-, Sn-центрированных групп по Ср-кольцу. Значительный вклад в изучение $[1,5]$ -сигматропных сдвигов в циклопентадиенилсиланах, -германах и -станнанах внес Устынюк с соавт.,^{43, 44} который показал, что наряду со смещениями Si-центрированных групп по периметру пятичленного цикла происходит конкурирующая миграция атома водорода, без учета которой невозможно точно оценить кинетику перегруппировок. Эти работы стимулировали исследования циклопентадиенов, замещенных во всех положениях кольца метильными, фенильными или метоксикарбонильными группами, миграционная способность которых ниже, чем у атома водорода.

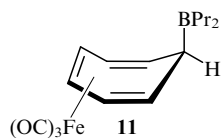
В соответствии с правилами Вудворда – Хоффманна $[1,5]$ -сигматропные сдвиги в циклопентадиенилсиланах, -германах и -станнанах происходят с сохранением стереохимической конфигурации центрального атома мигрирующей группы.⁴⁵ Следовательно, структура переходного состояния **10a** должна быть энергетически предпочтительной по сравнению со структурой **10b**, отвечающей инверсии стереохимической конфигурации центрального атома мигранта. Такое предсказание согласуется с результатами полуэмпирических расчетов перегруппировки в молекуле циклопентадиенилсилана.⁴⁶ Переходное состояние для 1,2-сдвигов в производных циклопентадиена по своей структуре соответствует бицикло[3.3.0]гексатриену (**10c**), который является низшим гомологом азулена. Распределение электронной плотности в молекуле **10c** дает ключ к объяснению влияния природы

мигрантов и заместителей в цикле на кинетику перегруппировок.⁴⁷

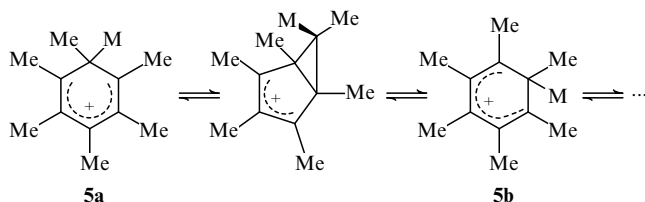


1,2-Сдвиг является основным механизмом перегруппировок и в случае мигрантов, образованных элементами групп 13 (B, Al) и 15 (P, As, Sb) Периодической системы (см. разделы VI.1, VI.3.6 и в).

Достаточно подробно описаны термические перегруппировки различных производных циклогептатриена, которые обусловлены 1,2-сдвигами атома водорода, соответствующими механизму [1,7]-сигматропного сдвига.¹⁷ Когда кольцевые позиции замещаются объемистыми группами, разрешенные по симметрии супраповерхностные [1,5]-сдвиги атома водорода становятся энергетически более выгодными (см. раздел III.4). Однако, как показали теоретические и экспериментальные исследования,⁴⁸ фотохимическая перегруппировка монозамещенных циклогептатриенов, связанная с миграцией атома водорода по кольцу, осуществляется в соответствии с механизмом [1,7]-сигматропного сдвига. Такой механизм доказан и для быстрой миграции групп $\text{Re}(\text{CO})_5$ и $\text{RuCp}(\text{CO})_2$ в кольце циклогептатриена.⁴⁹ Недавно с использованием двумерной обменной (2D EXSY) спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C (см.⁵⁰) были обнаружены быстрые 1,2-сдвиги ([1,7]-сигматропные сдвиги) дипропилборильной группы в молекулах [1-4- η^4 -экзо-7-(дипропилборил)циклогептатриен]трикарбонилжелеза (**11**) ($E_a = 17$ ккал·моль⁻¹), которые сопровождалась одновременным 1,2-сдвигом группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$.



Для реализации 1,2-сдвигов атома водорода и различных мигрантов, образованных элементами групп 13–17, в циклах с четным числом атомов углерода требуется, чтобы ненасыщенная часть цикла была или ионной, или радикальной. Если в четырехчленном цикле соединения **4** такие миграции могут быть отнесены к $\eta^2-\eta^3$ -типу (см. раздел III.5), то в бензениевых ионах **5** перегруппировки протекают как ряд последовательных 1,2-сдвигов с образованием катионов **5a, b** и др. Кинетика и стереохимия перегруппировок этого типа изучены весьма подробно.^{51–53}

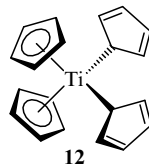


3. 1,3-Сдвиги

В соответствии с принципом сохранения орбитальной симметрии для [1,3]-сигматропных сдвигов предпочтителен супраповерхностный путь реакции с инверсией стереохими-

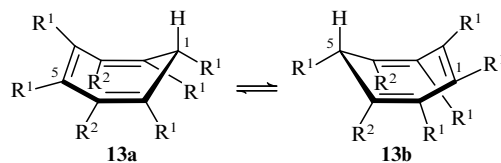
ческой конфигурации центрального атома мигранта. Структуры переходных состояний таких перегруппировок значительно пространственно напряжены, и этот механизм не характерен для круговых перегруппировок мигрантов, образованных элементами групп 13–17 Периодической системы. Вследствие этого 1,3-смещение мигрирующей группы обычно происходит в результате двух последовательных 1,2-сдвигов (разрешенные по симметрии супраповерхностные [1,5]-сигматропные сдвиги).^{17, 54} Таков, например, основной механизм перегруппировки трис(3-инденил)аллилсилана, изученный методом динамической двумерной спектроскопии ЯМР.⁵⁵ Исключением являются 1,3-сдвиги дипропилборильной группы в молекулах 9-циклононатетраенилдипропилборана⁵⁶ и соединения **11**.⁵⁰ В последнем случае перегруппировка, предположительно сопровождаемая инверсией конфигурации атома бора, протекает медленнее, чем 1,2-сдвиги дипропилборильной группы.

С использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C CP/MAS и экспериментов по переносу намагниченности были зафиксированы 1,3-сдвиги группы $\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})_2(\sigma\text{-Cp})$ в σ -связанных циклопентадиеновых кольцах соединения $\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})_2(\sigma\text{-Cp})_2$ (**12**) как в твердом состоянии, так и в растворе при 165 К.⁵⁷ Однако главным путем этой перегруппировки остаются 1,2-сдвиги ($E_a \approx 7.9$ ккал·моль⁻¹).



4. 1,4-Сдвиги и 1,5-сдвиги

Как было указано в разделе III.2, смещение атомов водорода в пространственно затрудненных циклогептатриенах происходит в соответствии с механизмом [1,5]-сигматропного сдвига, т.е. представляет собой 1,4-сдвиг. Для протекания такой перегруппировки требуется, чтобы мигрант находился в аксиальном положении. Она осуществляется с большей скоростью, чем кольцевая инверсия в циклогептатриенах **13**, энергетический барьер которой выше 25 ккал·моль⁻¹ (см.⁵⁸).

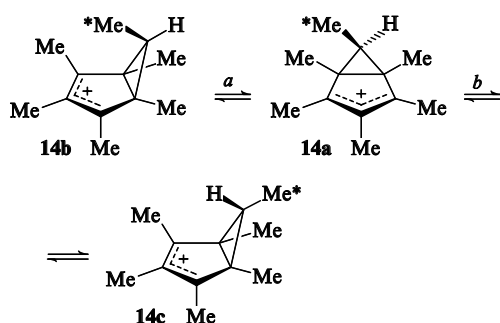


$R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{Me}$, 4-MeC₆H₄.

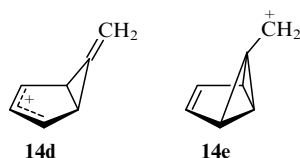
Согласно данным динамической спектроскопии ЯМР ^{13}C , миграции трифенилсилильной, -гермилльной и -станнильной групп в циклогептатриеновом кольце также осуществляются как последовательность [1,5]-сигматропных сдвигов.^{59, 60} В 7-трифенилстаннилциклогептатриене, имеющем конформацию ванны, расстояние $\text{Sn}\cdots\text{C}(5)$ (3.61 Å)⁶¹ приблизительно на 0.3 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов олова и углерода, что указывает на заметное аттрактивное взаимодействие между этими центрами даже в основном состоянии. Недавно методом спектроскопии ЯМР ^1H 2D EXSY были получены доказательства механизма круговых перегруппировок в 7-триметиллово- и 7-хлордиметилловоциклогептатриенах как ряда быстрых последовательных 1,5-сдвигов оловоцентрированных групп.⁶²

5. η^2 – η^3 -Сдвиги

Соединения с бициклическими структурами **6** (η^2 -структуры) склонны к перегруппировкам типа [1,3]-сигматропных сдвигов, в результате которых происходит круговая миграция группы М. Один из первых примеров подобных сдвигов представлен в элегантном исследовании низкобарьерной ($\Delta G_{25}^\ddagger = 10.1$ ккал·моль⁻¹) перегруппировки гексаметилбицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2-ил-катиона **14a**.⁶³ Основным путем реакции (a) отвечает сохранению стереохимической конфигурации мигрирующего углеродного центра с образованием катиона **14b**, в то время как путь с инверсией конфигурации (b), приводящий к катиону **14c**, энергетически менее благоприятен (разница в энергиях составляет 4.6 ккал·моль⁻¹).

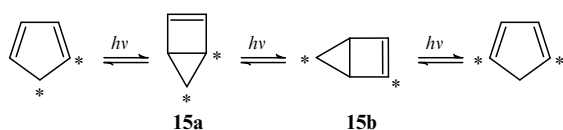


В структуре переходного состояния перегруппировки мигрант связан с тремя соседними атомами кольца, поэтому указанную перегруппировку можно отнести к η^2 – η^3 -типу. Отметим, что в 6-метиленбицикло[3.1.0]гексенильном катионе **14d** подобная перегруппировка (энергетический барьер которой равен 10.6 ± 0.2 ккал·моль⁻¹) происходит более чем в 10^7 раз быстрее, чем в катионе **14a**. Это было объяснено легкостью образования интермедиатов, имеющих строение η^3 -дициклопропилкарбинильных катионов **14e**.⁶⁴



η^3 -Структура переходного состояния для перегруппировки производных дьюаровского тиофена, приводящей к быстрому обмену положений атома серы или группы S=O в четырехчленном цикле (см. раздел V),⁶⁵ была подтверждена полуэмпирическими расчетами методом PRDDO.⁶⁶

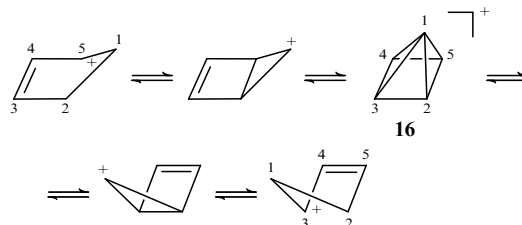
В незаряженных системах «прогулочные» η^2 – η^3 -перегруппировки происходят относительно медленно и не соответствуют условию $\Delta G_{25}^\ddagger \leq 25$ ккал·моль⁻¹. Одним из способов повышения скорости таких перегруппировок является облучение раствора УФ-светом. Например, фотоиницированную перегруппировку дважды меченного изотопами ¹³C циклопентадиена авторы работы⁶⁷ объясняют миграцией циклопропанового фрагмента по периметру четырехчленного кольца бицикло[2.1.0]пентена (**15**).



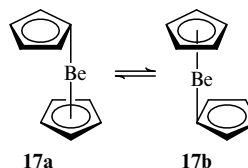
Считается, что многие фотоиницированные процессы миграции в ароматических пятичленных гетероциклах протекают как η^2 – η^3 -перегруппировки.^{68, 69}

6. σ , π -Перегруппировки

Механизм «переключения» связей в η^1 - или η^2 -структурах с промежуточным образованием изомерных π -комплексов (η^n -структура при $n \geq 3$) относится к σ , π -типу.^{5, 53} Однако такой механизм обмена положений атомов углерода в антиароматическом циклопентадиенильном катионе **16** не был подтвержден, хотя получен ряд производных пирамидального катиона (CH)₅⁺, предсказанного Шторером и Хоффманом⁷⁰ (см. работу³⁰ и ссылки в ней).



Упомянем, что σ , π -перегруппировки, приводящие к смещению мигранта по циклополиеновому кольцу, известны для циклопентадиенильных комплексов щелочноземельных металлов. Так, атом бериллия в бериллоцене в твердом состоянии и в газовой фазе одинаково неупорядочен по двум положениям, что отвечает уникальной асимметричной структуре **17**, в которой происходит очень быстрый лигандный обмен (см. работы^{26, 71} и ссылки в них).



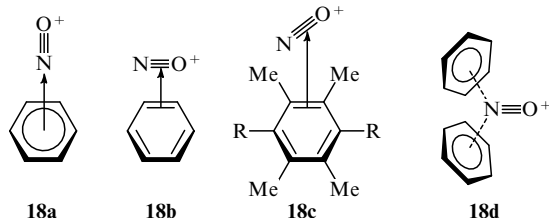
Подобные перегруппировки наблюдали также для ди(1,2,3,4,5-пентаметициклопентадиенил)цинка, имеющего структуру «скользящего сэндвича». В растворе это соединение претерпевает чрезвычайно быстрый обратимый лигандный обмен; в его спектре ЯМР ¹H даже при –135°C обнаруживается только один острый синглетный пик, общий для всех метильных групп.⁷² По-видимому, этот процесс регулируется двумя параллельными механизмами изомеризации с энергетическими барьерами, равными ~ 1.2 ккал·моль⁻¹ (для вращения цикла, смещенного от оси, проходящей через центр другого Ср-кольца, — «механизм шестеренки») и ~ 2 ккал·моль⁻¹ (для σ , π -перегруппировки — «молекулярная инверсия»).

7. π , π -Перегруппировки

В асимметричных π -комплексах с циклополиеновыми лигандами возможно обратимое смещение координационного центра над плоскостью лигандов, которое связано с взаимопревращениями изомерных или топомерных π -комплексов. Гаптотропные перегруппировки этого типа хорошо известны для комплексов переходных металлов,⁷³ однако описаны также немногие примеры подобных сдвигов для π -комплексов, образованных элементами групп 13–17 Периодической системы. Из них наиболее изучены перегруппировки π -комплексов нитрозониевого катиона с аренами (см. подробный обзор⁷⁴). Ожидаемая на основании экспериментальных данных⁷⁵ и расчетов *ab initio*⁷⁶ высокосимметричная C_{6v} -структура **18a** была подвергнута сомнению, поскольку согласно результатам полуэмпирических расчетов⁷⁷ и расчетов с использованием теории функционала плотности^{78, 79} эта структура соответствует не минимуму, а вершине холма на

поверхности потенциальной энергии $C_6H_5NO^+$. Устойчивой формой π -комплекса является структура **18b** симметрии C_s , которая подвергается быстрой топомеризации (рассчитанный энергетический барьер составляет < 3 ккал·моль $^{-1}$) вследствие скольжения нитрозониевого катиона над плоскостью шестичленного кольца.

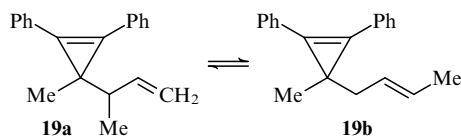
Рентгеноструктурные исследования комплексов $NO^+AlCl_4^-$ с дурилом и гексаметилбензолом, $NO^+AsF_6^-$ или $NO^+SbCl_6^-$ с гексаметилбензолом и толуолом⁷⁴ и $NO^+PF_6^-$ с гексаметилбензолом⁸⁰ показали, что нитрозогруппа в них действительно не располагается на оси симметрии шестого порядка. Структура π -комплекса **18c** соответствует η^2 -расположению, хотя нитрозогруппа примерно на 50° отклонена от плоскости кольца. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS (см.⁷⁴) и ЯМР ^{13}C комплекса катиона нитрозония с дурилом позволили обнаружить протекание быстрого процесса перегруппировки ($E_a = 10.2$ ккал·моль $^{-1}$), который был описан как вращение шестичленного цикла вокруг нитрозогруппы.⁸¹ Подобные π -комплексы нитрозониевого катиона с флуореном, метилзамещенными нафталинами⁸² и 1,2-бис(пентаметилфенил)бицикло[2.2.2]октеном — последний называют «мухоловка Венеры» («Venus flytrap»),⁸³ — а также тройной π -комплекс ценового типа **18d** (см.⁸⁴) были получены и структурно охарактеризованы.



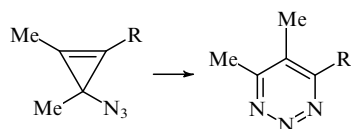
18c: R = H, Me.

8. [3,3]-Сигматропные сдвиги

Если мигрирующая группа представлена триадой атомов с терминальной π -связью, круговые перегруппировки могут протекать по механизму, включающему согласованные (концертные) [3,3]-сигматропные сдвиги этой группы по циклополиеновому кольцу. О возможности этого механизма свидетельствуют превращения производного 3-аллилциклопропена **19a** в изомер **19b** при нагревании,⁸⁵ что указывает на реализацию именно [3,3]-, а не [1,3]-сигматропного сдвига мигранта.



Механизм [3,3]-сигматропных сдвигов рассматривают как альтернативу пути ионизации – рекомбинации для круговых миграций азидогруппы в циклопропеновом кольце (см. раздел III.1). Доводом в пользу такого механизма является превращение ряда производных 3-азидоциклопропенов **2** ($M = N_3$) в ν -триазины в мягких условиях.^{34, 86}



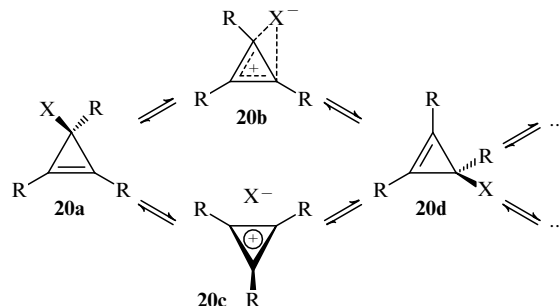
Прямое доказательство [3,3]-сигматропных сдвигов для миграции азидогруппы по семичленному циклогептатриеновому кольцу было получено^{87, 88} с использованием динамической спектроскопии ЯМР ^{15}N (см. раздел VIII.6).

Быстрые круговые миграции гетероаллильных групп $X-C(R^1)=X$ ($X = NR^2, O, S$) по трех- и пятичленным циклам, реализующиеся путем последовательных [3,3]-сигматропных сдвигов этих групп, рассмотрены в разделах IV.2, VI.3.a, VI.4.a и б.

IV. Круговые перегруппировки производных циклопропена

1. Перегруппировки, протекающие по механизму ионизации – рекомбинации

В разделе III.1 рассмотрены круговые перегруппировки хлор- и азидозамещенных циклопропенов, включающие гетеролиз связей $C-Cl$ и $C-N$ и последующую рекомбинацию образовавшихся ионных пар. В качестве других примеров перегруппировок этого типа приведем быстрые вырожденные и невырожденные внутримолекулярные миграции изотиоцианатогруппы по трехчленному циклу в производных 1,2,3-трифенил- и 1-(4-метоксифенил)-2,3-дифенилциклопропена (**20a**).⁸⁹ По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C в температурном интервале $10-80^\circ C$ свободная энергия активации ($\Delta G_{25}^\ddagger$) перегруппировки соединения **20a** ($X = NCS, R = Ph$) в бензольном растворе составляет 15.6 ккал·моль $^{-1}$, а в хлорбензольном — 14.4 ккал·моль $^{-1}$. Пути реакции, соответствующие недиссоциативному [1,3]-сигматропному сдвигу и механизму ионизации – рекомбинации, моделировали^{89, 90} с помощью полуэмпирических расчетов методами MNDO/PM3 и AM1 с учетом сольватации (методом поляризационного континуума).⁹¹ Показано, что даже в неполярных растворителях структура переходного состояния **20b** ($X = NCO, R = H$) для 1,3-сдвига энергетически менее благоприятна, чем тесная ионная пара **20c**.



Величина энергетического барьера 15.4 ккал·моль $^{-1}$ (который оценивали как относительную энергию ионной пары **20c**), рассчитанная для рандомизации положения изотиоцианатогруппы при перегруппировке $20a \rightleftharpoons 20d \rightleftharpoons \dots$ ($X = NCS, R = Ph$) в хлороформе, хорошо соответствует экспериментальному значению $\Delta G_{25}^\ddagger$. Расчеты, выполненные в работах^{89, 90}, показали, что кроме рассмотренных выше механизмов возможен путь реакции с образованием переходного состояния **21** (рис. 1). Этот путь соответствует [3,3]-сигматропному сдвигу в ходе взаимопревращения изомерных изотиоцианата **20** и тиоцианата **22**. Хотя согласно расчетам методом MNDO/PM3 соединение **21** менее устойчиво, чем изотиоцианат (разница в их энергиях составляет 4.2 ккал·моль $^{-1}$), его наличие (0.4%) в газовой фазе было зафиксировано⁸⁹ при помощи масс-спектрометрии. Вычисленная относительная энергия структуры переходного состояния **21** (49.3 ккал·моль $^{-1}$) слишком высока, и ее значение лишь слабо зависит от полярности растворителя.

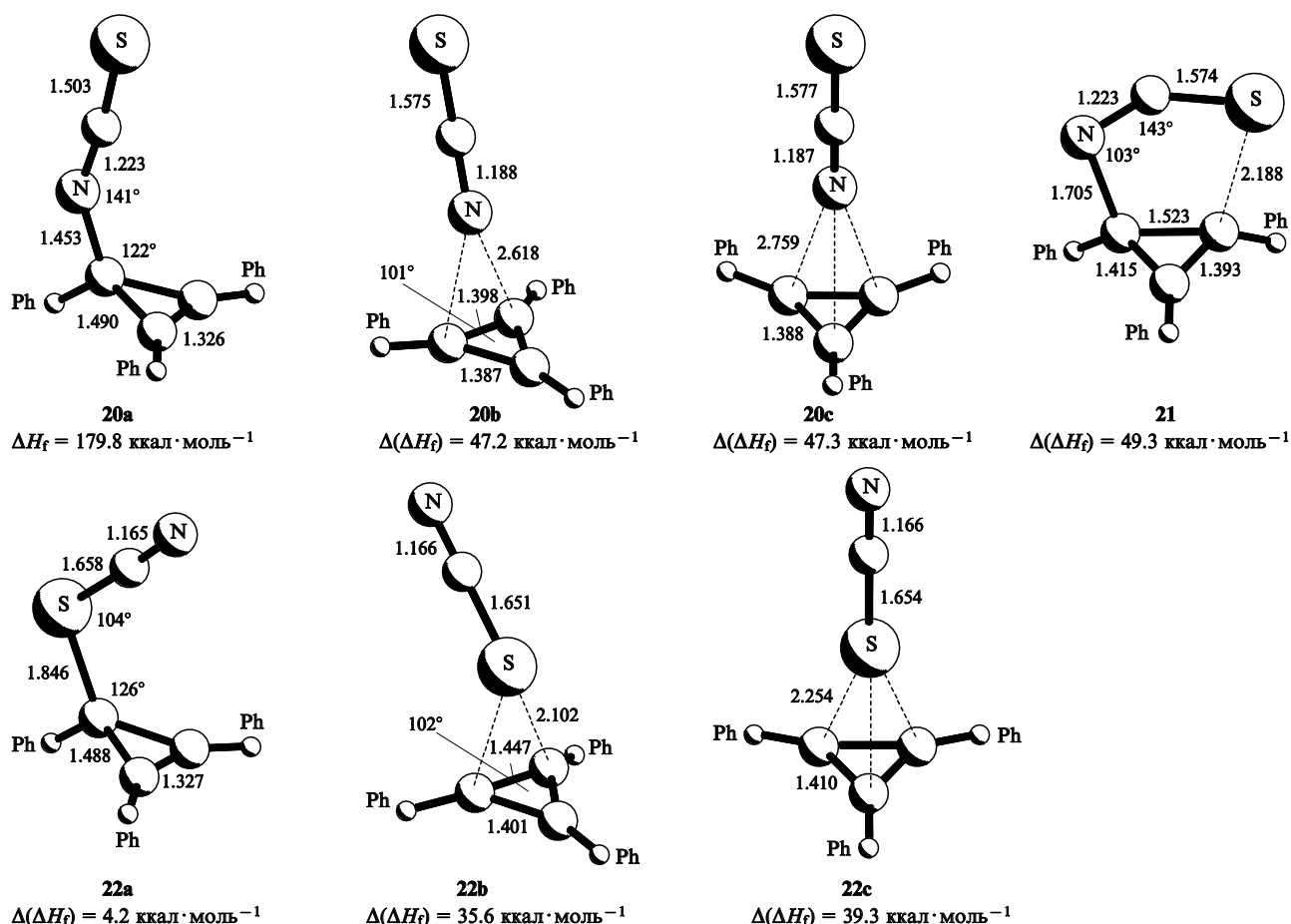


Рис. 1. Рассчитанные методом MNDO/PM3 геометрические параметры и теплоты образования структур основного состояния 1-изотиоцианато- (20a) и 1-тиоцианато-1,2,3-трифенилциклопропена (22a), переходного состояния [1,3]-сигматропного сдвига изотиоцианато- (20b) и тиоцианатогрупп (22b), тесных ионных пар (20c и 22c) и переходного состояния 21 взаимопревращения 20a $\rightleftharpoons$ 22a по механизму [3,3]-сигматропного сдвига.⁹⁰

Здесь и далее на рисунках длины связи даны в Å; приведены также валентные и двугранные углы.

Таким образом, [3,3]-сигматропный сдвиг в данном случае представляется маловероятным.

2. Перегруппировки, протекающие по механизму [3,3]-сигматропного сдвига

Для производных циклопропена быстрые круговые перегруппировки, проходящие через ряд последовательных [3,3]-сигматропных сдвигов, были впервые обнаружены при изучении смещения дитиоацильной группы ($\text{S}-\text{C}(\text{OEt})=\text{S}$) по трехчленному циклу (1,2,3-трифенилциклопропенил)-O-этилдитиокарбоната 23a ($\text{X} = \text{S}$, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{OEt}$).⁹²

По данным рентгеноструктурного исследования молекула 23a ($\text{X} = \text{S}$, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{OEt}$) в кристалле характеризуется *экзо*-конформацией дитиоацилоксигруппы относительно трехчленного цикла. Согласно расчетам, выполненным методом MNDO/PM3, эта конформация энергетически более выгодна (на $0.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), чем *эндо*-форма 23b, переход в которую требуется для осуществления акта миграции. Энергетический барьер взаимопревращения конформеров в растворах по данным спектроскопии ЯМР меньше $12 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Кинетические параметры вырожденной перегруппировки (схема 1), определенные на основании анализа формы линий в спектрах ЯМР ^{13}C , следующие: $\Delta G_{25}^\ddagger (\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 17.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 14.8 \pm 0.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -10.0 \pm 0.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $k_{25} = 0.43 \text{ с}^{-1}$. Они практически не зависят от концентрации

раствора, что указывает на внутримолекулярный характер смещения дитиоацилоксигруппы по периметру циклопропенового кольца.

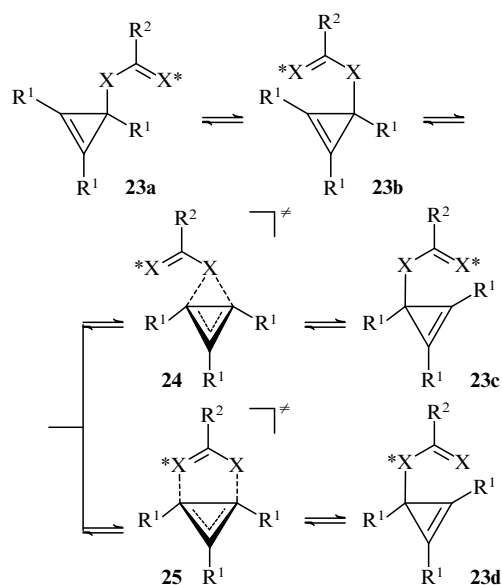


Схема 1

Таблица 1. Относительные энергии (ΔE , ккал·моль⁻¹) и относительные теплоты образования (ΔH_f , ккал·моль⁻¹) интермеdiатов и структур переходного состояния (ПС) по сравнению с параметрами структуры основного состояния **23a** для гетеро-коуповских перегруппировок производных циклопропена **23** ($R^1 = R^2 = H$).^{90, 93}

Структура	X = NH		X = O		X = S	
	ΔE (см. ^a)	ΔH_f (см. ^b)	ΔE	ΔH_f	ΔE	ΔH_f
24 (ПС [1,3]-сдвига)	64.9	64.4	47.4	58.2	46.4	43.9
25 (ПС [3,3]-сдвига)	27.2 ^c	19.9	26.5	42.4	14.5	10.8
26	27.6	19.3	См. ^d	См. ^d	13.6	9.3
27	25.5	10.8	38.9	34.8	-5.0	-9.2

^a Энергии рассчитаны методом *ab initio* MP2 (fc)/6-31G**.

^b Теплоты образования рассчитаны методом MNDO/PM3.

^c Без учета энергии нулевых колебаний структура ПС **25** (X = NH) менее энергетически выгодна, чем структура **26** (X = NH); разница в их энергиях — 0.3 ккал·моль⁻¹.

^d Структура не была локализована на соответствующей ППЭ.

Для выбора между двумя возможными конкурирующими механизмами миграции — [3,3]- и [1,3]-сдвигами — были проведены расчеты перегруппировок модельных соединений **23** (X = NH, O, S; $R^1 = R^2 = H$) полуэмпирическим методом MNDO/PM3^{90, 92} и методом *ab initio* MP2/6-31G** (см.⁹³). Некоторые результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2, 3.

В то время как энергетические барьеры, предсказанные для [3,3]-сигматропных сдвигов дитиоацилокси группы в молекуле **23a** (X = S, $R^1 = R^2 = H$; см. табл. 1), хорошо согласуются со значениями барьеров, определенными экспериментально для соединения **23a** (X = S, $R^1 = Ph$, $R^2 = OEt$), величины, рассчитанные для механизма миграции посредством [1,3]-сдвига (со структурой переходного состояния **24**), приблизительно на 30 ккал·моль⁻¹ больше и представляются несовместимыми с результатами, полученными методом динамической спектроскопии ЯМР. Вывод об энергетической предпочтительности [3,3]-сигматропного сдвига справедлив и для круговых миграций других гетероаллильных заместителей в циклопропеновом кольце.

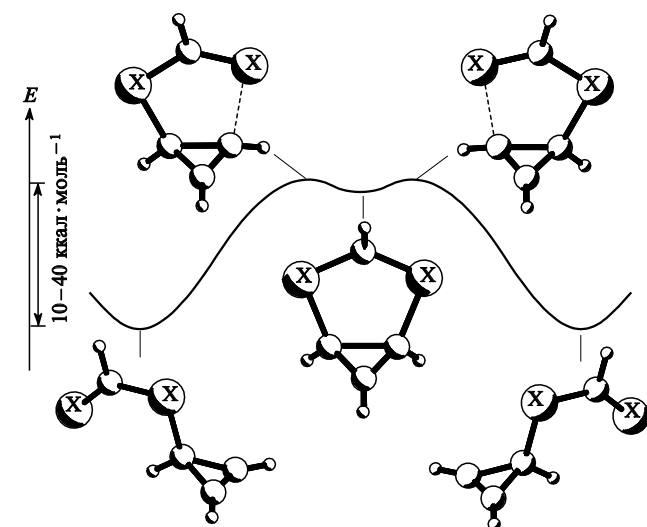


Рис. 2. Энергетический профиль путей [3,3]-сигматропных сдвигов для миграции аллильной и гетероаллильной групп по циклопропеновому кольцу в соединении **23** (X = CH₂, O, NH, S).

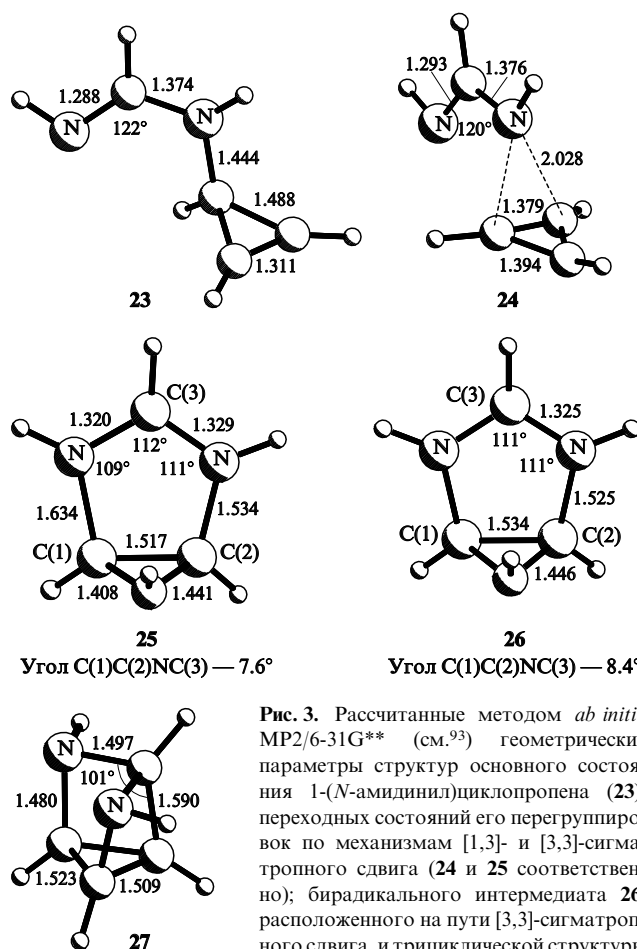
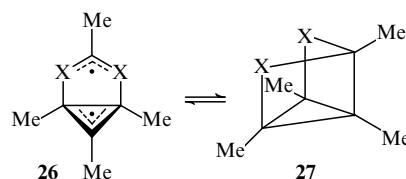


Рис. 3. Рассчитанные методом *ab initio* MP2/6-31G** (см.⁹³) геометрические параметры структур основного состояния 1-(N-амидинил)циклопропена (**23**); переходных состояний его перегруппировок по механизмам [1,3]- и [3,3]-сигматропного сдвига (**24** и **25** соответственно); бирадикального интермеdiата **26**, расположенного на пути [3,3]-сигматропного сдвига, и трициклической структуры **27**, изомерной структуре **26**.

Энергетические барьеры, вычисленные для этого пути реакции (структура переходного состояния **25**), на 15–45 ккал·моль⁻¹ ниже, чем барьеры для [1,3]-сдвигов.^{90, 93} Согласно результатам расчетов, перегруппировка Коупа (X = CH₂) и ее гетероаналог (X = NH, O, S) протекают в производных циклопропена **23** как двухстадийные реакции с образованием стабильных синглетных бирадикальных интермеdiатов **26** (см. рис. 3). В отличие от структур переходных состояний **25** бирадикальные интермеdiаты **26** имеют симметрию C_s. Типичный энергетический профиль пути реакции для [3,3]-сигматропных сдвигов представлен на рис. 2. На рис. 3 приведены геометрические параметры структур: начальной, переходного состояния и бирадикального интермеdiата, образующихся на путях [3,3]- и [1,3]-сигматропных сдвигов для круговых перегруппировок 1-(N-амидинил)циклопропена **23** (X = NH, $R^1 = R^2 = H$).

Расчеты предсказывают, что бирадикалы **26** должны легко превращаться в более стабильные трициклические структуры **27**.

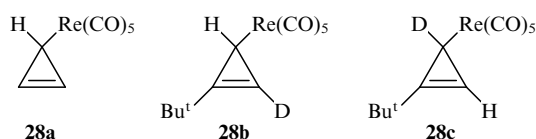


Действительно, при изучении термолита производных 3-аллилциклопропена **19** (см. раздел III.8, а также работы^{94, 95}) было обнаружено,⁸⁴ что равновесная смесь продук-

тов содержит > 50% соответствующего производного трицикло[2.2.0.0]гексана **27** ($X = CH_2$). Взаимопревращение **26** $\rightleftharpoons$ **27** можно рассматривать как пример изомеризации по типу «растяжение связи». ^{70,96}

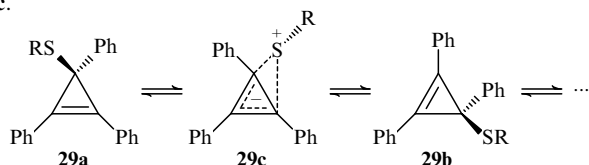
3. Перегруппировки, протекающие по механизму [1,3]-сигматропного сдвига

Недиссоциативный путь перегруппировки, включающий запрещенный супраповерхностный [1,3]-сигматропный сдвиг, не характерен для производных циклопропена, даже для тех из них, которые содержат металлоорганические группы, проявляющие очень высокую способность к круговым миграциям в циклопентадиеновом кольце. Так, 3-(пентакарбонилрений)циклопропен (**28a**) является структурно жестким соединением, как и его производные **28b,c**. Переходы **28b** $\rightleftharpoons$ **28c** не реализуются в растворе даже при высокой температуре. ⁷³



Миграция триметилсилильной группы в молекуле 3-триметилсилил-3-фенил-1,2-диметилциклопропена требует преодоления высокого энергетического барьера, равного ~32 ккал·моль⁻¹ (см. ⁹⁷). В то же время 3-фенилтио-1,2,3-трифенилциклопропен **29a** ($R = Ph$) и ди(1,2,3-трифенилциклопропенил)сульфид **29a** ($R = C_3Ph_3$) обладают динамическими свойствами, и спектры ЯМР ¹H и ¹³C их растворов в C₂D₂Cl₄ являются температурно (но не концентрационно) зависимыми. ⁴⁰

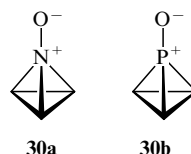
Энергетические барьеры ($\Delta G_{25}^\ddagger$) миграции фенилтио- и трифенилциклопропенилтиогрупп, рассчитанные на основании анализа формы линии индикаторных сигналов в спектрах ЯМР ¹³C, составляют 24.4 и 24.1 ккал·моль⁻¹ соответственно, что на 5–10 ккал·моль⁻¹ выше барьера миграции фенилтиогруппы в циклопентадиеновой системе (см. раздел VI.4.6). Это можно объяснить неблагоприятными условиями для делокализации отрицательного заряда в трехчленном фрагменте структуры переходного состояния **29c**.



$R = Ph, C_3Ph_3$.

Представляются интересными перегруппировки производных циклопропена, в которых мигрирующие группы $M = X = Y$ содержат π -связи. Как показали полуэмпирические расчеты (MINDO/3, MNDO/PM3 и AM1) ⁹⁸ и расчеты *ab initio* ⁹⁰ поверхностей потенциальной энергии C₃H₃NO и C₃H₃PO, вследствие вторичных орбитальных взаимодействий между мигрантами такого типа и циклом ППЭ этих соединений включают несколько альтернативных маршрутов внутримолекулярных перегруппировок, но относительная энергия бициклической структуры **20b** ($X = NO, R = H$), соответствующая переходному состоянию или интермедиату 1,3-сдвига нитрогруппы по циклопропену, очень высока: 35.3 ккал·моль⁻¹ (MP2(full)/6-31G**). При замене атома азота в мигрирующей группе атомом фосфора локальный минимум структуры **20b** ($X = PO, R = H$) на ППЭ по данным расчетов методом RHF/6-31G** располагается

только на 5.1 ккал·моль⁻¹ выше минимума структуры **20a** ($X = PO, R = H$). Интересным результатом расчетов ^{90,98} является обнаружение локальных минимумов, соответствующих достаточно стабильным пирамидальным оксидам азатетраэдра **30a** ($\Delta E(RHF/6-31G^{**}) = 89.0$ ккал·моль⁻¹) и фосфатетраэдра **30b** ($\Delta E(RHF/6-31G^{**}) = 55.4$ ккал·моль⁻¹). Однако эти высоконапряженные структуры не вовлечены в перегруппировки η^1 -изомеров **20a** $\rightleftharpoons$ **20d**.



Возможность круговой внутримолекулярной перегруппировки для формилциклопропена **31**, другого изoeлектронного аналога нитроциклопропена, была рассмотрена теоретически в приближении MP2/6-31G** (см. ⁹⁹) с использованием метода внутренней координаты ¹⁰⁰ для идентификации реакционных траекторий. Найдено, что высокоэнергетическим интермедиатом этой перегруппировки ($\Delta G_{25}^\ddagger > 42$ ккал·моль⁻¹) является η^2 -структура **32** (схема 2).

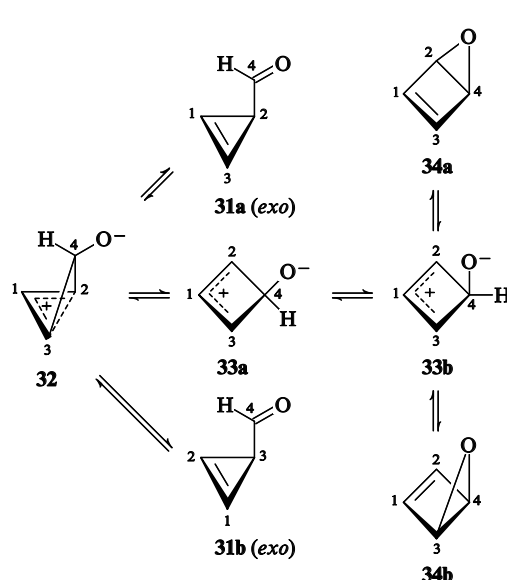


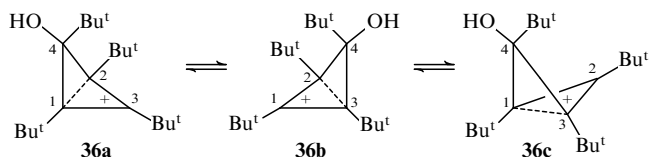
Схема 2

Ожидалось, что *экзо*-конформер **32** способен к изомеризации через инверсию цикла в *эндо*-форму. Однако оказалось, что переход структуры **32** в плоскую форму включает образование двух последовательных ПС **33a** и **33b**, и локальный минимум соответствует не *эндо*-конформеру **32**, а энергетически предпочтительным изомерам дьюаровского фурана **34**. При этом конформер **33b** отвечает структуре переходного состояния для круговой η^2 – η^3 -перегруппировки соединения **34**, заключающейся в перемещении атома кислорода по периметру четырехчленного цикла. Подобная перегруппировка известна для производных дьюаровского тиофена (см. раздел III.5), но для производных дьюаровского фурана **34** ее не наблюдали (см. схему 2). Таким образом, расчеты ⁹⁹ привели к заключению о низкой миграционной способности формильной группы в циклопропеновом кольце. Поэтому нет оснований ожидать, что, в отличие от быстрого перемещения формильной группы по периметру циклопентадиенового кольца (см. раздел VI.2), перегруппировку соединения **31** или его производных можно зарегистрировать с помощью динамической спектроскопии ЯМР.

4. Перегруппировки ациклических циклопропанов, катализируемые протонированием

Заметное ускорение процессов внутримолекулярной миграции ацильных групп в производных циклопропана наблюдается в условиях общего или специфического кислотного катализа.^{5,101} Такой же или даже более сильный эффект вызывает комплексообразование с кислотами Льюиса (см. раздел VI.2).

Согласно расчетам, выполненным методом MP2/6-31G** (см.⁹⁹), протонирование формилциклопропана **31** происходит по карбонильному атому кислорода и приводит к образованию четырех изомерных катионов, из которых наиболее устойчивым является *экзо*-конформер 4-гидроксициклобутенильного катиона **35a** (табл. 2, рис. 4). Именно такую структуру имеет тетра-*трет*-бутильное производное 4-гидроксициклобутенильного катиона (**36**), полученное окислением тетра-*трет*-бутилтетраздрана.¹⁰² Показано, что катион **36** претерпевает низкобарьерную ($\Delta G^\ddagger \approx 15$ ккал·моль⁻¹) перегруппировку в результате последовательных 1,2-сдвигов гидроксиметиленовой группы по циклопропановому кольцу. Найдено, что величина химического сдвига мигрирующего sp^3 -гибридизованного атома углерода в спектре ЯМР катиона **36** не изменяется в широком интервале температур. Это косвенным образом указывает на участие в реакции только *экзо*-изомера **36** и, следовательно, на инверсию конфигурации мигрирующего углеродного центра, так как путь реакции с сохранением конфигурации требовал бы взаимного превращения *экзо*- и *эндо*-конформеров на каждой стадии перегруппировки.



Это предположение было подтверждено расчетами *ab initio*,⁹⁹ которые показали, что перегруппировка 4-гидрок-

Таблица 2. Относительные энергии (ΔE) структур **35**, **37**–**39**,⁹⁹ участвующих в перегруппировке 4-гидроксициклобутенильного катиона, и значения единственной мнимой частоты (ν_{im}) нормального колебания для структур переходных состояний (ПС).

Структура	ν_{im} , см ⁻¹	ΔE , ккал·моль ⁻¹
35a	—	0
39a (ПС)	272	10.1
37a	—	3.7
35b	—	8.1
39b (ПС)	431	18.4
37b	—	4.9
38a (ПС)	267	13.1
38b (ПС)	266	20.1

Примечание. Энергии рассчитаны методом *ab initio* MP2/6-31G**.

сициклобутенильного катиона **35** протекает в две стадии с промежуточным образованием классических гидроксиклопропенилкарбиновых катионов **37**. На схеме 3 приведены все основные структуры, соответствующие локальным минимумам на ППЭ катиона $C_4H_5O^+$, которые принимают участие в вырожденных круговых перегруппировках конформеров 4-гидроксициклобутенильного катиона. Миграции протонированной формильной группы по трехчленному циклу в *экзо*- (**35a**) и *эндо*-конформерах (**35b**) 4-гидроксициклобутенильного катиона происходят как несогласованные двухстадийные реакции с образованием в качестве интермедиатов *экзо*- и *эндо*-конформеров гидроксиклопропенилкарбинового катиона **37a** и **37b** соответственно.

Рассчитанные энергетические барьеры 1,2-сдвигов гидроксиметиленовых групп (10.1 и 10.3 ккал·моль⁻¹ в конформерах **35a** и **35b** соответственно) удовлетворительно согласуются с экспериментально оцененным значением свободной энергии активации для круговой перегруппировки тетра-*трет*-бутильного производного **36** катиона **35a**. Заслуженный конформер гидроксиклопропенилкарбинового катиона **38b**, возникновение которого в качестве интермедиата или переходного состояния на пути перегруппировки

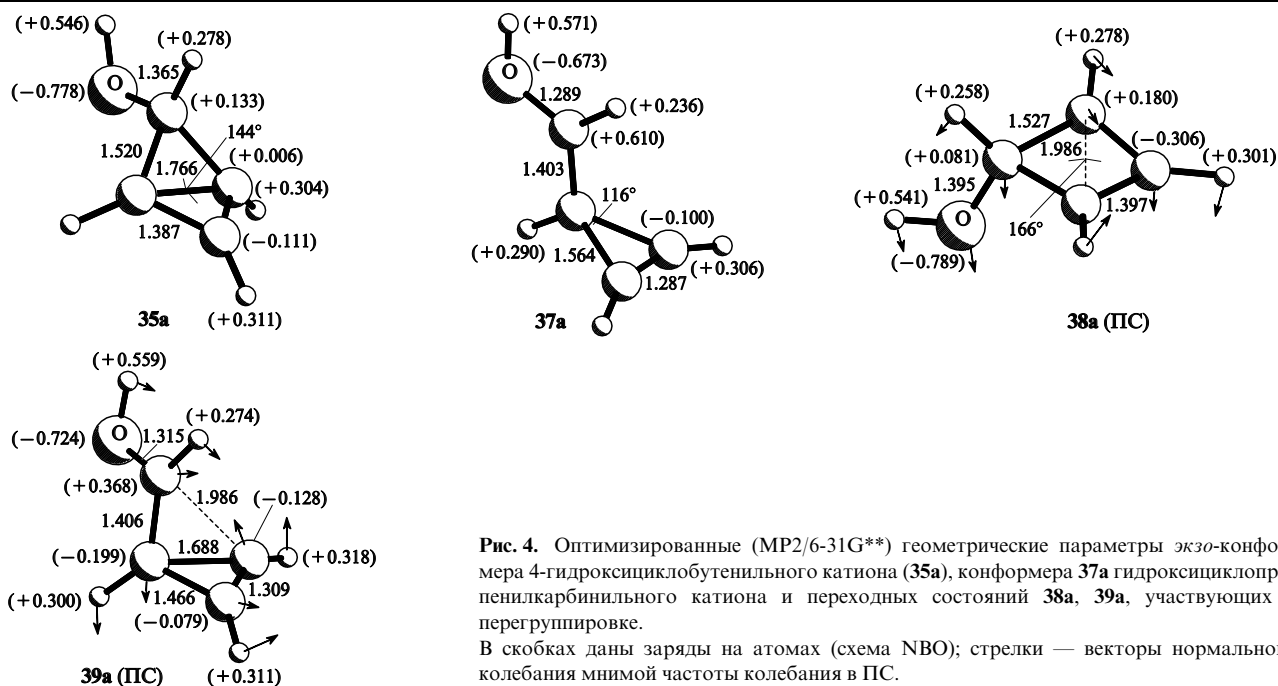
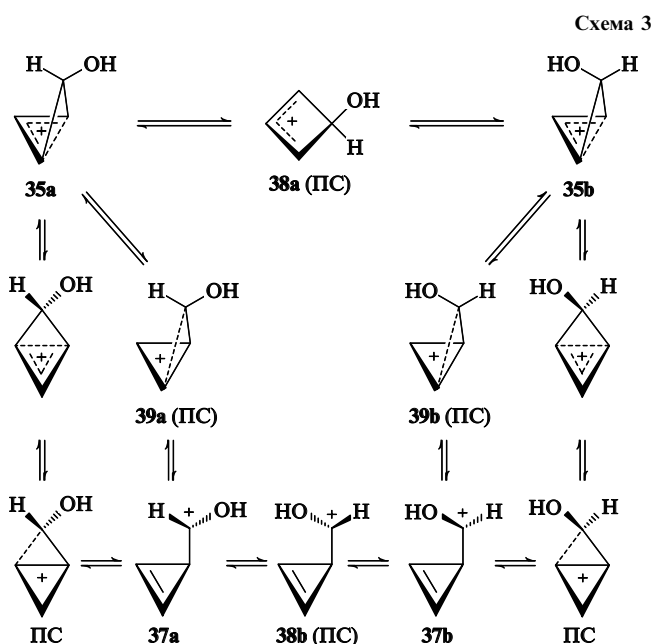


Рис. 4. Оптимизированные (MP2/6-31G**) геометрические параметры *экзо*-конформера 4-гидроксициклобутенильного катиона (**35a**), конформера **37a** гидроксиклопропенилкарбинового катиона и переходных состояний **38a**, **39a**, участвующих в перегруппировке.

В скобках даны заряды на атомах (схема NBO); стрелки — векторы нормального колебания мнимой частоты колебания в ПС.

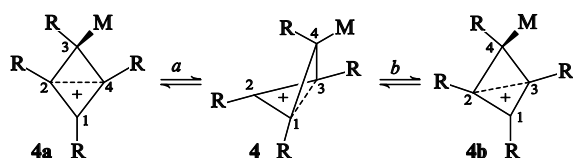


приводило бы к сохранению стереохимической конфигурации мигрирующего атома углерода, лежит на ППЭ вне этого пути. Пересечение путей реакции через механизм кольцевой инверсии $35a \rightleftharpoons 38a \rightleftharpoons 35b$ требует преодоления более высокого энергетического барьера, чем рассчитанный для перегруппировки $35a \rightleftharpoons 39a \rightleftharpoons 37a$. Таким образом, двухстадийная круговая перегруппировка *экзо*-изомера 4-гидроксициклобутенильного катиона $35a$ с инверсией конфигурации мигрирующего углеродного центра — это путь внутримолекулярной перегруппировки, отвечающий минимальной энергии.

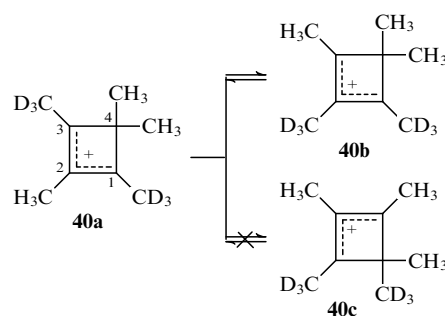
V. Круговые перегруппировки в четырехчленном цикле

Расчеты *ab initio* высокого уровня^{99, 103, 104} и рентгеноструктурные исследования¹⁰⁵ циклобутенильного катиона **4** свидетельствуют о его неплоской гомоароматической структуре, которая является промежуточной между планарной и бицикло[1.1.0]бутильной формами.

Миграция группы *M* в производных **4** в принципе может осуществляться как серия последовательных 1,2-сдвигов ([1,4]-сигматропные сдвиги) мигранта по четырехчленному циклу (путь *a*) или как [1,3]-сигматропные сдвиги циклопропильного фрагмента вокруг трехчленного кольца гомоароматического циклобутенильного (гомоциклопропенильного) катиона (путь *b*).



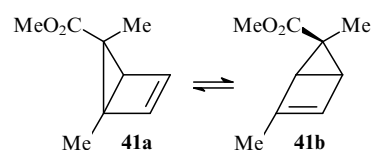
Коптлуг с соавт.¹⁰⁶ обнаружил, что катион **40a**, содержащий дейтерированные метильные группы в положениях 1 и 3, претерпевает внутримолекулярную обменную реакцию, в которой меченые группы распределяются в цикле между позициями 1, 2 и 3, но не 4. Это позволяет исключить возможность механизма, связанного с маршрутом *a*.



Сообщалось о сигматропных перегруппировках ряда других углеродцентрированных групп (алкильных, арильных и аллильных), а также атома водорода по циклобутеновому кольцу, энергетические барьеры которых, по оценкам, превышают 15–25 ккал·моль⁻¹ (см.^{53, 107}). В то же время миграция анионной трихлоралюминиевой группы в перметилированном σ -комплексе циклобутана **4** ($M = AlCl_3^-$, $R = Me$) происходит достаточно быстро ($\Delta G_{25}^\ddagger < 25$ ккал·моль⁻¹).¹⁰⁵ В отличие от перегруппировок циклобутенильных катионов с углеродцентрированными мигрантами этот динамический процесс включает последовательные 1,2-сдвиги группы $AlCl_3^-$.

Образование изомеров 2-азапирилевых солей в реакции σ -комплексов дихлорэтилен-, трихлорэтилен- и тетраалкилциклобутаденилдиалюминийгексабромидом с нитрозилхлоридом¹⁰⁸ послужило основанием для рассмотрения возможности σ, π -механизма перегруппировки нитрозоциклобутенильных катионов **4** ($M = NO$, $R = H$). Как показали полуэмпирические расчеты¹⁰⁹ и расчеты *ab initio*,¹¹⁰ промежуточный пирамидальный катион с η^4 -координированной нитрозогруппой соответствует локальному минимуму на ППЭ катиона $C_4H_4NO^+$. Однако энергетически предпочтительны другие пути реакции, интермедиатами которых являются структуры типа N,O-замещенного бензола Дьюара и бульвалена.^{105, 109}

Как показано в разделе III.5, круговые перегруппировки в нейтральных четырехчленных циклах протекают по $\eta^2-\eta^3$ -механизму, соответствующему [1,3]-сигматропному сдвигу. Один из ранних и наиболее изученных примеров термической перегруппировки этого типа — взаимопревращения изомеров бициклопентена **41**.¹¹¹ Эта перегруппировка высокостереоселективна и осуществляется в соответствии с правилами Вудворда–Хoffмана с инверсией стереохимической конфигурации мигрирующего атома углерода циклопропильного фрагмента.



$$\Delta G^\ddagger (41a \rightarrow 41b) = 21.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В отличие от перегруппировки бициклопентенов **41** аналогичная вырожденная перегруппировка *экзо*-конформера оксида тетраakis(трифторметильного) производного дьюаровского тиофена **42** (см.⁶⁵) протекает в растворе с

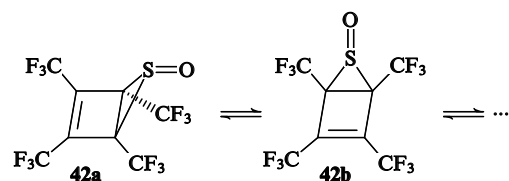


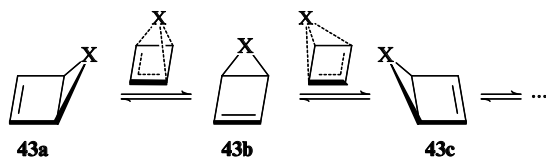
Таблица 3. Относительные энергии (ΔE) (по сравнению с ароматической структурой) и энергетические барьеры ($\Delta E^\ddagger$) перегруппировки дьюаровских изомеров пятичленных гетероциклов **43**.¹¹²

X	ΔE , ккал·моль ⁻¹		$\Delta E^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	
	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**
в 43				
O	66.6	67.8	23.2	16.1
S	57.2	57.2	26.4	16.0
Se	50.8	52.0	21.7	13.9
Te ^a	50.0	50.3	21.2	10.2

^a При расчете энергетических параметров для соединений теллура использовали базис орбиталей LanL/2DZ.

очень высокой скоростью даже при низких температурах: $\Delta G_{-124}^\ddagger = 6.8$ ккал·моль⁻¹.

Возможность динамического поведения исходного производного дьюаровского тиюфена — единственного известного к настоящему времени бициклического изомера ароматических пятичленных гетероциклов — не была исследована. Однако проведенные недавно расчеты методами *ab initio* (MP2/6-31 G**) и B3LYP/6-31G** (см.¹¹²) свидетельствуют о том, что в метастабильных дьюаровских изомерах фурана, тиюфена, селенофена и теллуорофена **43** (X = O, S, Se, Te) могут осуществляться 1,3-сигматропные сдвиги атомов кислорода и халькогенов по периметру четырехчленного цикла: оцененные для них энергетические барьеры не превы-



шают 25 ккал·моль⁻¹. Результаты этих расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 5.

VI. Круговые перегруппировки элементцентрированных мигрантов в циклопентадиеновом кольце

Циклопентадиен и его производные представляют собой наиболее важную группу лигандов в химии координационных соединений. Поэтому их строение и динамическое поведение, обусловленное круговыми перегруппировками, изучено особенно подробно. Рассмотрим эти перегруппировки, классифицируя их согласно положению центрального атома мигранта в Периодической таблице.

1. Мигранты, образованные элементами группы 13

Круговые перегруппировки мигрантов BR₂, AlR₂, GaR₂ и InR₂ (R = Alk, F, Cl, Br, I) в незамещенном или перметилированном циклопентадиеновом кольце происходят достаточно быстро ($\Delta G^\ddagger \leq 20$ ккал·моль⁻¹), так что при обычных температурах регистрируются полностью усредненные спектры ЯМР ¹H или ¹³C соединений **44**.^{16, 20, 26, 113}

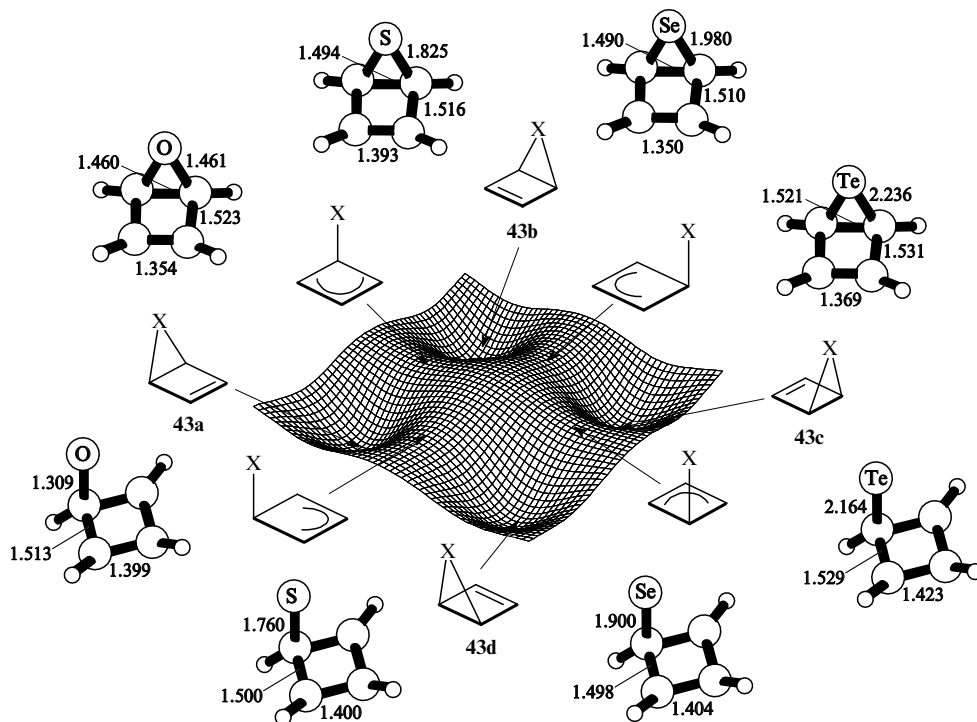
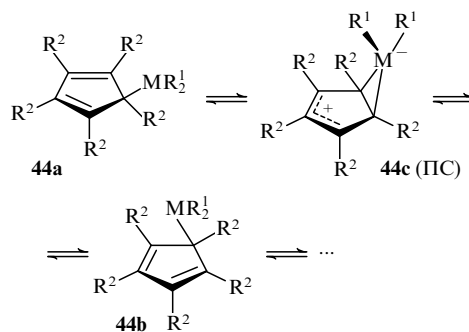
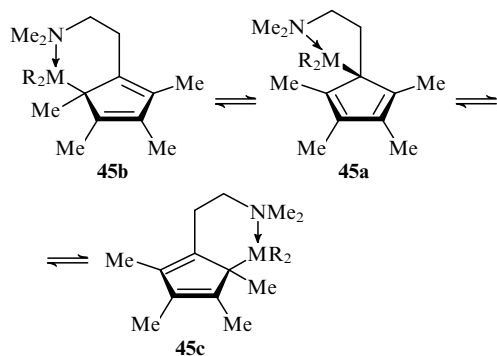


Рис. 5. Топология ППЭ для 1,3-сигматропных перегруппировок дьюаровских изомеров фурана, тиюфена, селенофена и теллуорофена по данным расчетов *ab initio* (MP2/6-31G**) и геометрические параметры исходных (вверху) и переходных (внизу) структур.

Хотя прямые экспериментальные свидетельства механизма перегруппировок отсутствуют, не вызывает больших сомнений, что каждая стадия представляет собой 1,2-сдвиг ([1,5]-сигматропный сдвиг) мигрирующей группы. Это заключение подтверждают расчеты методом MNDO.¹¹⁴

При наличии электронодонорных групп R у мигрирующего центра скорость перегруппировок существенно снижается, в результате энергетические барьеры миграций групп $B(NMe_2)_2$, $B(OMe)_2$ и $B(SeEt)_2$ в пентаметилциклопентадиенильном кольце становятся измеримыми в шкале времени ЯМР ($\Delta G_{25}^\ddagger = 17.2, 14.4$ и 10.2 ккал·моль⁻¹ соответственно).¹¹⁵ В пентаметилциклопентадиенилборанах, в которых атом бора координирован с молекулой пиридина (свободная электронная пара на атоме азота пиридинового цикла заполняет свободную р-орбиталь атома бора), перегруппировка полностью замедляется ($\Delta G_{25}^\ddagger > 25$ ккал·моль⁻¹).

Сообщалось об интересной перегруппировке ряда алюминиевых, галлиевых и индиевых производных 1-диметиламиноэтил-2,3,4,5-тетраметилциклопентадиена **45**.¹¹⁶ В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединения **45** четыре Me-группы у атомов углерода циклопентадиенового кольца проявляются в виде двух синглетов в соотношении 1:1, причем при изменении температуры вид спектра не меняется. Наличие внутримолекулярно координированного заместителя $Me_2NCH_2CH_2$ ограничивает диапазон сдвигов мигрантов, образованных элементами группы 13, только соседними атомами углерода. Поэтому динамическое поведение определяется перегруппировками между изомерами **45a–c**, что позволило авторам работы¹¹⁶ сравнить этот механизм с движением «дворников», очищающих ветровое стекло автомобиля.



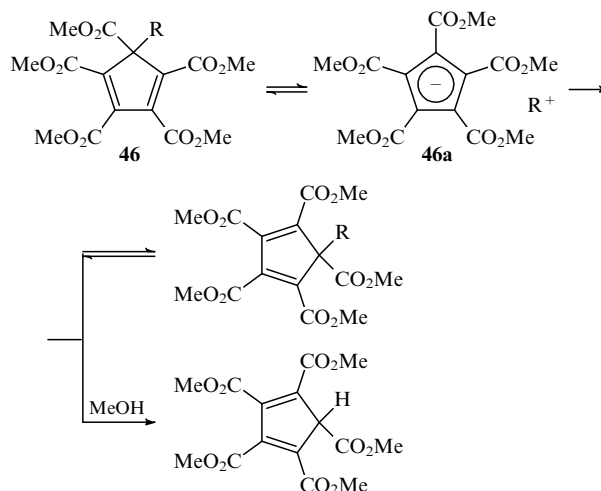
M = Al, R = H, Me, Et, Cl, Br, I; M = Ga, R = Cl; M = In, R = Cl.

2. Мигранты, образованные элементами группы 14

1,2-Алкильные сдвиги в циклопентадиеновом кольце можно наблюдать при температурах выше 300°C, что соответствует свободным энергиям активации > 40 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁸). Согласно наиболее точным данным, полученным для перегруппировки гексаметилциклопентадиена, содержащего одну тридегтерометильную группу, активационный барьер миграции группы CH_3 или CD_3 равен 43.1 ккал·моль⁻¹ (см.¹¹⁷). В молекуле 5-(*n*-нитробензил)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена миграция *n*-нитробензильной группы требует преодоления энергетического барьера, равного 30 ккал·моль⁻¹ (см.¹¹⁸), что приближается к условию структурной жесткости ($\Delta G_{25}^\ddagger \leq 25$ ккал·моль⁻¹).

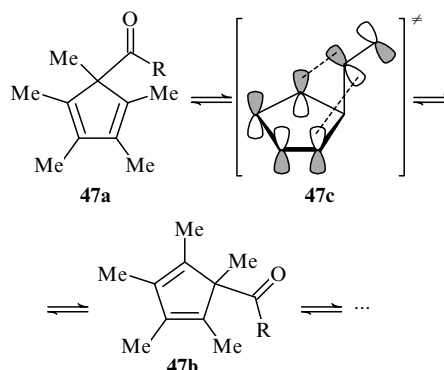
Высказано предположение,¹¹⁹ что в полярных растворителях круговые перегруппировки производных 5-R-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена **46** могут регулироваться механизмом ионизации – рекомбинации, включающим гетеролиз связи $C_{sp^3} - C_{sp}$. Действительно обнаружено, что в метаноле соединения **46** диссоциируют, образуя соль-

ватные ионные пары **46a**. Возможно, коллапс ионных пар в топомеры **46** (вырожденная круговая перегруппировка) может конкурировать с необратимой реакцией с растворителем.



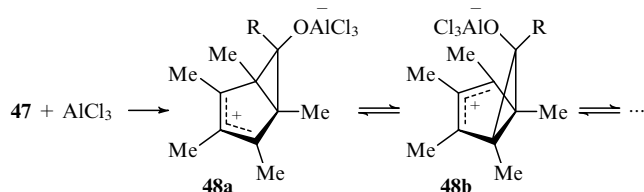
R = CH_2OMe , $CHPh_2$, $CH_2C_6H_4OMe-4$, адамантан-1-ил.

C_{sp^2} -Центрированные группы обладают большей способностью к миграции в пятичленном цикле, чем C_{sp^3} -центрированные группы. Энергетический барьер ($\Delta G_{25}^\ddagger$) для 1,2-сдвига фенильной группы в 5-дейтерометил-1,2,3,4-тетраметил-5-фенилциклопентадиене составляет 37.8 ккал·моль⁻¹ (см.¹²⁰). Термические перегруппировки ряда 5-замещенных пентаметоксикарбонилциклопентадиенов^{121, 122} осуществляются как последовательные 1,2-сдвиги заместителя, причем энергетический барьер этой миграции лишь незначительно превышает 25 ккал·моль⁻¹. Намного быстрее происходит миграция формильной группы в 5-формил-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиене **47** (R = H) при температуре 25°C ($k = 90$ с⁻¹), ее энергетический барьер составляет всего 14.8 ккал·моль⁻¹ (см.¹²³). Протеканию этой перегруппировки благоприятствует вторичное орбитальное взаимодействие с участием π -ВЗМО циклопентадиенового фрагмента и π^* -НСМО карбонильной группы в структуре переходного состояния **47c**. Полуэмпирические расчеты, выполненные методом MINDO/3,¹²⁴ подтвердили существенный вклад орбитального взаимодействия этого типа в стабилизацию структуры переходного состояния **47c**.

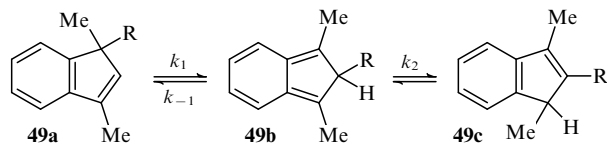


В то время как в молекулах соединения **47** (R = H) формильная группа претерпевает быстрые круговые перегруппировки в пятичленном цикле, другие 5-ацильные производные 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена являются структурно жесткими. Для понижения энергетического барьера миграций указанных групп требуется введение в ацильный фрагмент мощных электроноакцепторных замес-

тителей, таких как трифтор- или трихлорметильная группа. Энергетические барьеры ($\Delta G_{25}^\ddagger$) сдвигов этих групп по пентаметилциклопентадиеновому кольцу составляют 20.6 (гексахлорбутadiен) и 25.4 ккал·моль⁻¹ (ДМФА-d₇) соответственно.¹²⁵ Другой и более эффективный способ ускорения миграции ацильной группы — координация ацильного атома кислорода кислотой Льюиса.¹²⁶ При образовании комплекса с AlCl_3 соединения **47** формируют бициклические цвиттер-ионы **48**, которые претерпевают круговую перегруппировку в результате серии 1,3-сдвигов циклопропанового фрагмента (η^2 – η^3 -механизм). Энергетические барьеры этой перегруппировки зависят от способности заместителя R в цвиттер-ионе **48** стабилизировать положительный заряд и изменяются от ~5 (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$) до 10.9 (R = Me) и далее до 18.2 ккал·моль⁻¹ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$).¹²⁶



Аннелирование бензольного ядра к циклопентадиену приводит к увеличению энергетических барьеров 1,2-сдвигов углеродцентрированных групп на 9–11 ккал·моль⁻¹, так что для производных индена термические перегруппировки не могут быть зафиксированы в шкале времени метода ЯМР. Для изучения миграционной способности различных C_{sp^3} -, C_{sp^2} - и C_{sp} -центрированных групп авторы работ^{127–129} использовали оптически активные 1,3-диметилиндены **49**.



Если миграция групп R протекает медленнее, чем миграция атома водорода в 2H-индене **49b** ($k_2 > k_{-1}$), то мерой миграционной способности этой группы служит скорость образования соединения **49c**. Если группа R мигрирует быстрее, чем атом водорода в молекуле **49b** ($k_{-1} > k_2$), как это имеет место при R = CHO, Ar, то величину k_1 оценивают по данным о скорости рацемизации оптически активных инденов. Оцененная таким образом миграционная способность групп R снижается в следующем ряду: CHO > Acyl > H > CH=CH₂ > CO₂Me > C≡N > C≡CH > Ph > 1-Naphthyl > Alk.^{127–129}

Тенденция к повышению миграционной способности групп, образованных более тяжелыми элементами в пределах одной и той же группы Периодической системы, иллюстрируется значительным ускорением перегруппировок мигрантов SiR_3 , GeR_3 , SnR_3 и PbR_3 по сравнению с алкильными группами. Даже при качественном изучении спектров ЯМР ¹H 5-триметилсилилциклопентадиена⁴² было выявлено активное флуктуирующее поведение этого соединения. Дальнейшие исследования показали, что энергетические барьеры миграции триметилсилильной группы по периметру циклопентадиенового кольца составляют ~15 ккал·моль⁻¹. Такие значения энергии наиболее удобны для исследования кинетики и пермутационных механизмов методом динамической спектроскопии ЯМР. В силу этого миграционные процессы в силлилциклопентадиенах привлекли особое внимание на ранних стадиях изучения круговых перегруппировок (см., например, обзоры^{15–17, 19, 20}). Обычно 1,2-сдвиги олово- и свинецсодержащих мигрантов в пятичленном кольце различных производных циклопентадиена происхо-

Таблица 4. Энергетические барьеры ($\Delta G^\ddagger$) 1,2-сдвигов Si-, Ge- и Sn-центрированных групп (M) в производных циклопентадиена $\text{C}_5\text{R}_5\text{M}$.

M	R	$\Delta G_{27}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
SiH ₃	H	13.6	133
SiH ₂ Cl	H	12.9	133
SiHCl ₂	H	13.5	133
SiMe ₃	H	15.2	20
SiMe ₂ Cl	H	15.5	20
SiMeCl ₂	H	15.9	20
SiCl ₃	H	16.3	20
SiMe ₃	Me	15.3 ^a	134
SiCl ₃	Me	13.1 ^a	134
GeMe ₃	H	13.9	135
GeMe ₃	Me	< 11	136
GeCl ₃	Me	11.9	136
SnCl ₃	H	7.5	135

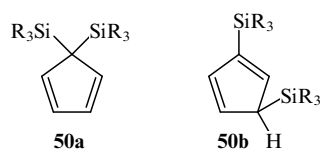
^a Энергия активации (E_a).

дят с очень высокими скоростями, которые не удается непосредственно измерить с помощью стандартных методик спектроскопии ЯМР ¹H или ¹³C (см.^{130–132}). Данные о величине энергетических барьеров 1,2-сдвигов заместителей, образованных элементами группы 14, приведены в табл. 4.

В отличие от перегруппировок производных циклопентадиена, в которых мигранты образованы элементами группы 13, на величины барьеров перегруппировок циклопентадиенилсиланов, -германов и -станнанов слабо влияют заместители у центрального атома мигранта. Это объясняется отсутствием низколежащей вакантной p-орбитали в sp^3 -гибридизованных центральных атомах групп SiR_3 и GeR_3 (структура переходного состояния **10a**), которая играет важную роль в стабилизации структур переходных состояний для мигрантов группы 13.

Механизм перегруппировок η^1 -инденильных производных элементов главных групп проанализирован в обзоре¹³⁷, посвященном реакционной способности этих соединений, а также инденильных производных переходных металлов и использованию их в качестве предшественников хиральных металлоценовых катализаторов. Продемонстрирована общность выводов о том, что миграция Si-, Ge-, Sn-, Pb-центрированных групп по циклу осуществляется как [1,5]-сигматропный сдвиг с образованием короткоживущих изоинденовых интермедиатов.

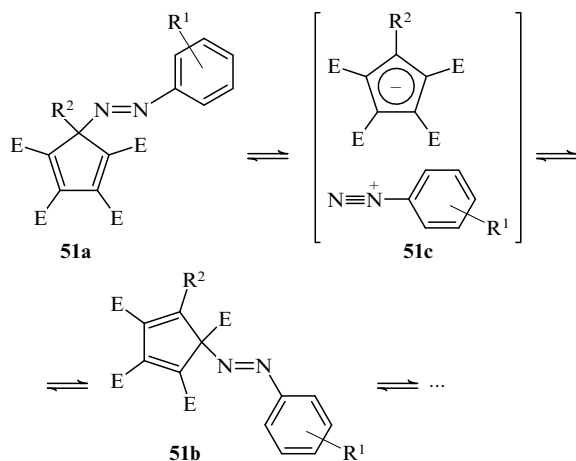
Перегруппировки производных циклопентадиена, содержащих две или три группы SiR_3 в кольце, подробно изучены Устынюком с сотр.⁴⁴ и другими авторами.²⁶ В случае ди- SiR_3 -замещенных циклопентадиенов, не имеющих никаких других заместителей в кольце, их равновесная смесь может содержать до семи изомеров, которые образуются в результате серии 1,2-сдвигов атомов водорода и групп SiR_3 в кольце. Однако обычно регистрируют только два изомера — **50a** и **50b** — продукты последовательных 1,2-сдвигов групп SiR_3 , причем первый является доминирующим. Повышенная стабильность соединения **50a** обусловлена гиперконъюгационной π -ароматичностью 5,5-дизамещенных циклопентадиенов с электроположительными группами типа SiR_3 , GeR_3 и SnR_3 .¹³⁸



3. Мигранты, образованные элементами группы 15

а. Азотцентрированные мигранты

Механизм ионизации–рекомбинации. Круговые миграции N-центрированных заместителей по пятичленному циклу впервые были изучены на примере перегруппировок арилазоциклопентадиенов **51**, которые осуществляются в соответствии с механизмом ионизации–рекомбинации.^{38, 39}



E = CO₂Me; R² = CO₂Me, Me (R¹ см. в табл. 5).

Дизайн этих перегруппировок базируется на стратегии, противоположной той, которую использовали для производных циклопропена (см. разделы III.1 и IV.1). Показано, что существует достаточно тонкий баланс в относительной устойчивости ковалентных (**51a**, **51b**) и ионного (**51c**) изомеров арилазоциклопентадиенов. Чтобы стабилизировать промежуточную ионную пару **51c**, следует дополнительно дело-

кализовать отрицательный заряд ароматического циклопентадиенил-аниона посредством введения π-акцепторных заместителей в Cp-кольцо. Так, при нагревании арилазопентаметилциклопентадиенов **51** (R¹ = NO₂, R² = E = Me) не происходит гетеролитического разрыва связи C_{Cp}–N; перегруппировка протекает посредством миграции арилазогруппы к соседнему атому углерода.¹³⁹ В то же время электронодонорные заместители в бензольном кольце избыточно стабилизируют ионную пару **51c**, которая становится основной формой существования соединений **51** (E = CO₂Me). В твердом состоянии такие изомеры арилазопентаметоксикарбонилциклопентадиенов являются преобладающими даже в случае R¹ = 4'-NO₂ (рис. 6).

В бензонитриле при низкой температуре моно-, ди- и тринитрофенилазопроизводные **51** существуют как ковалентные соединения, а при повышении температуры они легко диссоциируют с образованием ионных пар **51c**. Коллапс последних приводит к рандомизации положения арилазогруппы в цикле и, таким образом, к круговой миграции по периметру циклопентадиенового кольца. Константы скорости и активационные параметры перегруппировок соединений **51**, протекающих по механизму ионизации–рекомбинации, приведены в табл. 5. Концентрационная зависимость указанных параметров в диапазоне 0.03–0.30 моль·л⁻¹ для растворов арилазопроизводных **51** в ацетонитриле отсутствует, что свидетельствует о внутримолекулярной природе перегруппировки. Нагревание растворов арилазопентаметоксикарбонилциклопентадиенов приводит к элиминированию молекулярного азота и последующим перегруппировкам образующихся арилпентаметоксикарбонилциклопентадиенов, обусловленным 1,2-сдвигами метоксикарбонильной группы по пятичленному кольцу.^{121, 122, 140}

1,2-Сдвиги. Механизм 1,2-сдвига ([1,5]-сигматропного сдвига) по периметру циклопентадиенового кольца реализуется в случае медленной вырожденной круговой перегруппировки 1,2,3,4,5-пентаметил-5-нитроциклопента-

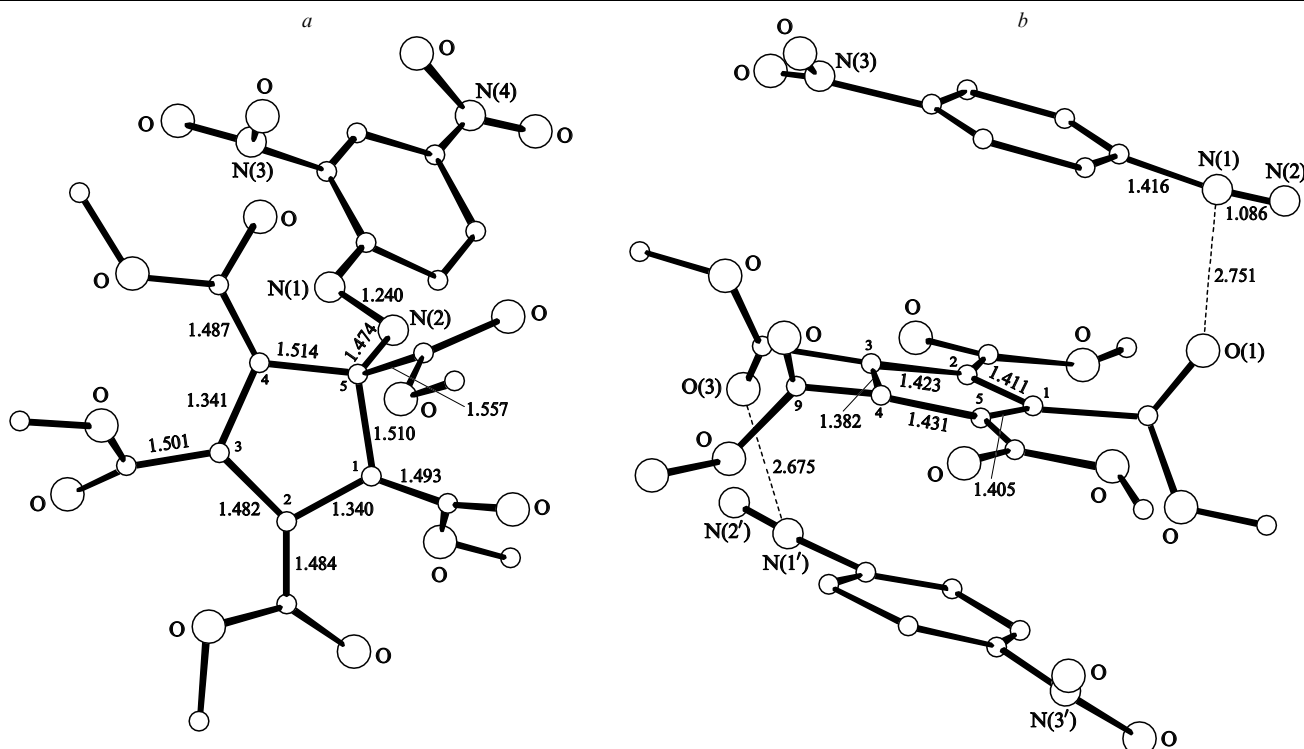


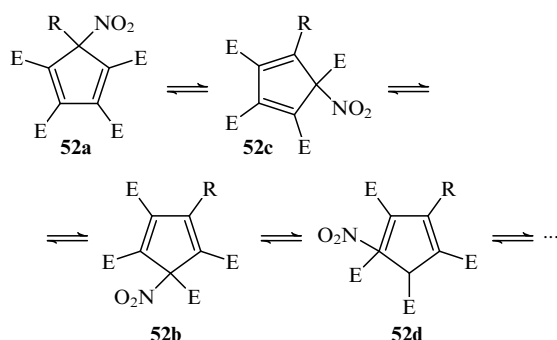
Рис. 6. Молекулярные структуры 5-(2,4-динитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена (а) и 5-(4-нитрофенилазо)-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена **51** (b) по данным РСА.^{38, 39}

Таблица 5. Кинетические и активационные параметры миграции арилазогрупп в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах **51** ($R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$) в бензонитриле.^{38, 39}

R^1 в соединении 51	k_{25} , с^{-1}	$\Delta H^\ddagger$, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ (см. ^а)	$\Delta G_{25}^\ddagger$, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
4'-NO ₂	$9 \cdot 10^2$	11.1 ± 0.8	-7.7 ± 1.2	13.4
2'-NO ₂	$6.3 \cdot 10^2$	13.3 ± 0.7	-0.9 ± 1.0	13.6
2'-I, 4'-NO ₂	$6.3 \cdot 10^2$	14.2 ± 0.6	-1.3 ± 1.1	13.6
2'-Cl, 4'-NO ₂	$5.4 \cdot 10^2$	11.3 ± 0.5	-8.2 ± 1.0	13.7
2'-Br, 4'-NO ₂	$4.6 \cdot 10^2$	11.7 ± 0.6	-7.0 ± 1.1	13.8
2',4'-(NO ₂) ₂	$1.0 \cdot 10^2$	9.9 ± 0.5	-16.1 ± 1.0	14.7
2',6'-(NO ₂) ₂	$7.2 \cdot 10^1$	11.5 ± 0.7	-11.4 ± 1.3	14.9
2',4',6'-(NO ₂) ₃	7.8	11.4 ± 0.7	15.4 ± 1.3	16.0

^а Величины $\Delta S^\ddagger$ даны в $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

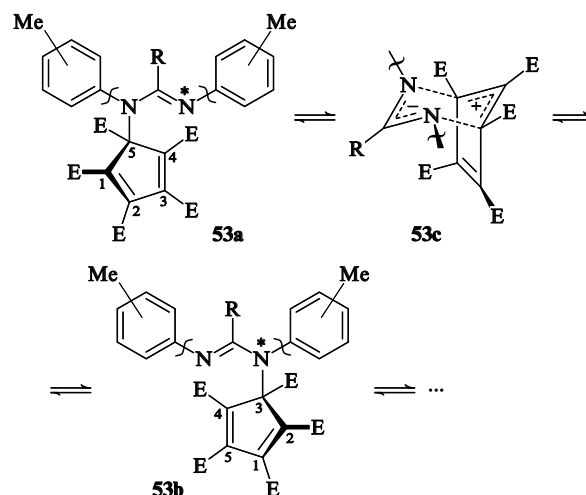
диена ($\Delta G_{172}^\ddagger = 25.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в ДМСО),¹⁴¹ 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-5-нитроциклопентадиена ($\Delta G_{25}^\ddagger = 24 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в хлорбензоле) и в невырожденных перегруппировках 5-алкил(бензил)-5-нитро-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов **52a**.¹⁴² Соединения **52a** были получены в смеси с их изомерами **52b** (в соотношении $\sim 1:1$) нитрованием соответствующих циклопентадиенов в уксусном ангидриде при 50°C и разделены хроматографически. По кинетике установления равновесия между этими изомерами, которое включает два последовательных 1,2-сдвига нитрогруппы с промежуточным образованием изомера **52c** (не наблюдаемого в спектрах ЯМР ¹H из-за его низкой равновесной концентрации), определены энергетические барьеры 1,2-сдвигов нитрогруппы ($\Delta G_{25}^\ddagger = 24.0 - 26.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).



$R = \text{CO}_2\text{Me}, \text{Me}, \text{CHMe}_2, \text{CH}_2\text{Ph}$.

Попытки синтеза производных нитрозоциклопентадиена пока не привели к успеху. Теоретическое моделирование перегруппировки этого соединения было выполнено с использованием полуэмпирических расчетов методом MINDO/3.¹⁴³ В результате этих расчетов выявлены две энергетически почти эквивалентные структуры переходного состояния, отвечающие 1,2- и 1,3-сдвигам нитрогруппы. Сравнительно высокая устойчивость последней структуры объясняется ее соответствием правилам электронного счета для пирамидальных структур этого типа.^{30, 31}

[3,3]-Сигматропные сдвиги. *N*-(1,2,3,4,5-Пентаметоксикарбонилциклопентадиенил)-*N,N'*-диариламины **53**, полученные реакцией *N,N'*-диариламинов с соединениями **52** ($R = \text{CO}_2\text{Me}$), претерпевают быстрые вырожденные перегруппировки, обусловленные последовательными [3,3]-сигматропными сдвигами амидинильных групп.^{144, 145}



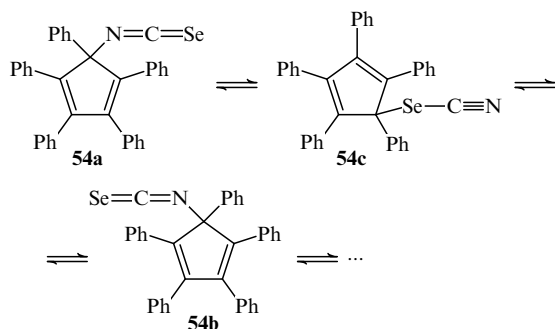
Протекание перегруппировки через последовательные 3,3-, а не 1,2-сдвиги амидинильных групп подтверждается одновременным усреднением сигналов метильных групп арильных и метоксильных фрагментов в спектрах ЯМР ¹H диариламинов **53** при повышении температуры их растворов в гексахлорбутадиене. Кинетические параметры (табл. 6) перегруппировки, рассчитанные на основании анализа полной формы линии обеих групп индикаторных сигналов, совпадают. Квантово-химические расчеты (см. раздел III.8) дают дополнительные доказательства в пользу [3,3]-сигматропных сдвигов (гетеро-коуповская перегруппировка) в молекулах амидинилциклопентадиенов.

Примером невырожденной круговой перегруппировки в циклопентадиеновой системе, протекающей по механизму [3,3]-сигматропного сдвига, является термическая перегруппировка 5-изоселеноцианато-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиена (**54a,b**).¹⁴⁶ Это соединение существует в растворе в равновесии с изомерным ему селеноцианатом **54c** (в соотношении 3:2 в CDCl₃ и 2:3 — в толуоле-d₈). В то время как изотиоцианатопроизводное пентафенилциклопентадиена не проявляет флуктуирующего поведения в растворе (так же, как и 5-изотиоцианато-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиен¹⁴⁷), для равновесной смеси его селеносодержащих аналогов **54a** — с обнаружена температурная зависимость спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Это указывает на параллельное протекание двух различных круговых перегруппировок. Более быстрая из них обусловлена 1,2-сдвигами селеноцианатогруппы по пятичленному кольцу (см. раздел VI.4.3), а более медленная ($\Delta G_{135}^\ddagger = 22 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) связана с взаимопревращениями изомеров через серию последовательных [3,3]-сигматропных сдвигов, затрагивающих все кольцевые атомы углерода.

Таблица 6. Кинетические и активационные параметры для круговых перегруппировок амидинилциклопентадиенов **53** в гексахлорбутадиене.¹⁴⁵

R, положение Me в соединении 53	k_{90} , с^{-1}	$\Delta H^\ddagger$, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ (см. ^а)	$\Delta G_{90}^\ddagger$, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
Ph, 4-Me	0.17	22.5 ± 0.4	-1.5 ± 0.5	22.7
1-Нафтил, 4-Me	3.9	15.1 ± 0.3	-14.7 ± 0.3	20.4
1-Нафтил, 3-Me	2.0	15.7 ± 0.4	-14.3 ± 0.9	20.9

^а Величины $\Delta S^\ddagger$ даны в $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.



6. Фосфорцентрированные мигранты

В незамещенном циклопентадиеновом кольце миграции фосфорцентрированных групп и атома водорода протекают с близкими скоростями, хотя в большинстве случаев скорость 1,2-сдвигов для Р-мигрантов выше, чем для водорода.^{26, 148} Способность фосфорцентрированных групп к миграции оценивали, изучая кинетику круговых перегруппировок соединений, в которых все атомы углерода циклопентадиенового кольца содержат в качестве заместителей немигрирующие группы. Энергетические барьеры (E_a) 1,2-сдвигов некоторых фосфорцентрированных групп М в молекулах C_5Me_5M представлены ниже.¹⁴⁹

М	E_a , ккал·моль ⁻¹	М	E_a , ккал·моль ⁻¹
P=C(SiMe ₃) ₂	< 8	PCl ₂	12.0 ± 1.6
PH ₂	31.3 ± 1.8	PBr ₂	5.2 ± 3.1
PMe ₂	23.0 ± 0.5	P(CN) ₂	16.4 ± 0.3
PMeCl	16.4 ± 1.1	P(OMe) ₂	21.2 ± 0.4
PBu ^t Cl	21.3 ± 1.5	P(SMe) ₂	17.5 ± 1.3
PPh ₂	24.3 ± 1.5	PMe ₃ ⁺	> 35
PF ₂	16.7 ± 0.7	PR ₂ Cr(CO) ₅	> 35

Соединения, содержащие двухкоординированный фосфор, в значительной степени склонны к флуктуирующему поведению, тогда как соединения с четырехкоординированным фосфором являются структурно жесткими. Миграционная способность Р(III)-центрированных групп резко возрастает при увеличении электроотрицательности лигандов, связанных с фосфором. Это можно объяснить, если учесть стабилизирующее взаимодействие орбиталей неподеленной электронной пары на центре Р(III) и HСМО циклопентадиенового фрагмента: электроотрицательные лиганды понижают энергетический уровень орбиталей неподеленной пары, и энергетическая щель между указанными орбиталями сужается. По данным расчетов методом MNDO¹⁵⁰ 1,2-сдвиги Р(III)-центрированных мигрантов могут происходить либо с сохранением, либо с инверсией конфигурации у атома фосфора в зависимости от типа связанных с ним лигандов: электроположительные лиганды способствуют инверсии, а электроотрицательные лиганды — сохранению конфигурации при мигрирующем центре. Тенденция к сохранению конфигурации увеличивается в ряду P < As < Sb.

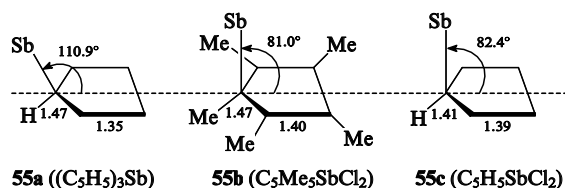
в. Мышьяк- и сурьмацентрированные мигранты

Подобное влияние лигандов, присоединенных к элементу группы 15, на его способность к миграции было обнаружено также для циклопентадиенильных соединений мышьяка и сурьмы. 1,2-Сдвиги групп AsMe₂ в $C_5H_5AsMe_2$ требуют преодоления энергетического барьера $E_a = 15.0$ ккал·моль⁻¹, а сдвиги группы AsCl₂ в $C_5H_5AsCl_2$ — $E_a < 7$ ккал·моль⁻¹. Тенденция к значительному возрастанию миграционной спо-

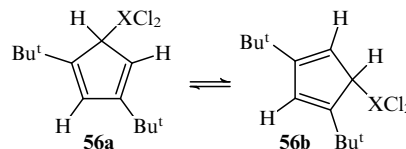
собности групп, образованных более тяжелыми элементами, четко проявляется при переходе от Р- к As- и Sb-центрированным мигрантам. Энергии активации для круговых перегруппировок диметил(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил)фосфана, -арсана и -стибана составляют 23.0, 17.1 и 11.3 ккал·моль⁻¹ соответственно.²⁶

Для 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенилдиалогенарсанов $C_5Me_5AsHal_2$ (Hal = F, Cl, Br, I) особенно характерна структурная нежесткость. Даже при -90°C в их спектрах ЯМР ¹H проявляются только узкие синглеты протонов Me-групп. В спектрах ЯМР ¹³C sp³- и sp²-гибридизованные атомы углерода и атомы углерода Me-групп¹⁵¹ также образуют общие синглетные пики; более того, миграцию группы AsHal[N(SiMe₃)₂] в моноамидозамещенных арсанах вообще не удается «заморозить» в шкале времени ЯМР.¹⁵²

Высокие константы скорости 1,2-сдвигов тяжелых мигрантов группы 15 связывают с тем, что в подобных соединениях создаются благоприятные условия для взаимодействия π-орбиталей центрального атома и циклопентадиенильного фрагмента.^{152, 153} При сравнении структур¹⁵³ трех флуктуирующих стибанов **55a–c**, для которых можно ожидать увеличения нежесткости при переходе от незамещенного соединения **55a** к дихлориду **55c**, наблюдается постепенное изменение типа связывания от η¹(σ) к η³(π). В молекуле **55c** длины связей C–C в пятичленном цикле выровнены, что указывает на увеличение степени ионности соединения с образованием симметричного циклопентадиенил-аниона. Последовательность структур **55a–55c** отображает часть пути 1,2-сдвига тяжелых мигрантов, образованных элементами группы 15 в циклопентадиеновых системах.

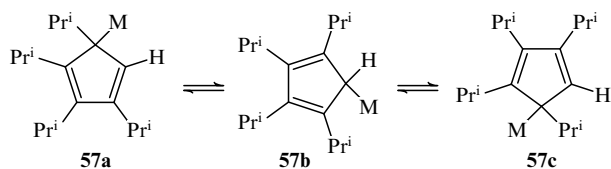


Объемистые заместители в циклопентадиеновом кольце влияют как на относительную устойчивость изомеров, возникающих в ходе круговых перегруппировок, так и на энергетические барьеры 1,2-сдвигов мигрантов М = XR₂ (X = P, As, Sb). Так, ди-*трет*-бутилциклопентадиенильные производные арсанов и стибанов **56** существуют главным образом в форме изомеров, содержащих заместитель М в аллильном положении и две *трет*-бутильные группы в винильных положениях. Перегруппировки сводятся к перемещениям мигрантов между двумя вицинальными атомами углерода кольца.¹⁵⁴



X = As, Sb.

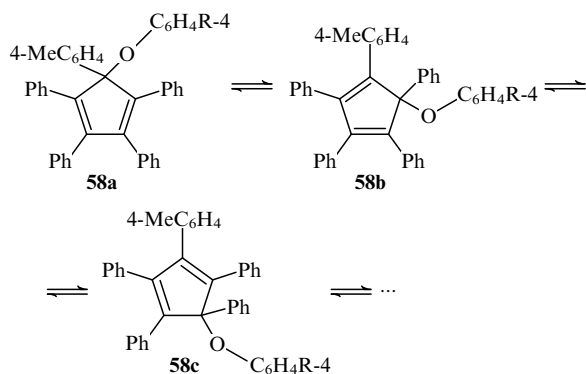
Иная динамика наблюдается для 5-M-(1,2,3,5-тетраизопропил)циклопентадиенов **57** (M = PCl₂, PBr₂, AsCl₂ и SbCl₂).¹⁵⁵ Как следует из анализа спектров ЯМР ¹H, перегруппировки, обусловленные миграцией групп PCl₂ ($E_a = 13.1 \pm 0.3$ ккал·моль⁻¹) и PBr₂ ($E_a = 13.2 \pm 0.3$ ккал·моль⁻¹), происходят как 1,2-сдвиги атома фосфора в пространстве, ограниченном только кольцевыми атомами углерода, которые располагаются по соседству с центром CH, и не затрагивают атомы C(1) и C(2).



4. Мигранты, образованные элементами группы 16

а. Кислородцентрированные мигранты

1,2-Сдвиги кислородцентрированных мигрантов по периметру циклопентадиенового кольца осуществляются слишком медленно, чтобы их можно было зафиксировать с помощью динамической спектроскопии ЯМР. Изучение кинетики смещения арилоксигрупп основано на измерении времен жизни индивидуальных изомеров 1,2,3,4,5-пентаарил-5-арилоксициклопентадиенов **58**. Для этого необходимо слабое возмущение вырожденности перегруппировки, например посредством замещения одной из фенильных групп в цикле *n*-толильной группой.¹⁵⁶



Энергетические барьеры (усредненные для 1,2-ОАг-сдвигов **58a** → **58b** и **58b** → **58c**) перегруппировки изомеров 5-арил-5-*n*-толил-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиена (180°C, в дифенилоксиде) представлены ниже.¹⁵⁶

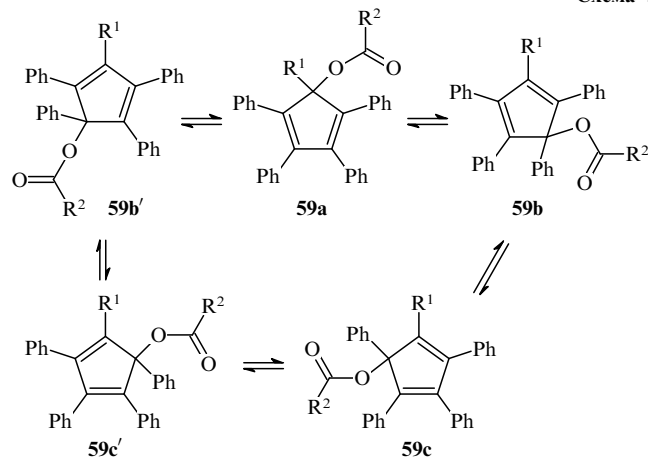
R	NH ₂	OMe	Me	H	Cl	NO ₂
$\Delta G_{180}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	23.8	24.6	24.8	25.5	26.3	31.6

Видно, что при наличии в мигранте электронодонорных групп перегруппировка облегчается, тогда как электроноакцепторные группы приводят к ее замедлению. Эти результаты свидетельствуют в пользу полярного переходного состояния **10c**, предложенного для [1,5]-сигматропных сдвигов в молекулах циклопентадиенов. Полуэмпирические квантово-химические расчеты¹⁴³ перегруппировки соединения **58** также подтверждают наличие положительного заряда в трехчленном цикле η²-структуры переходного состояния. Кроме ожидаемой η²-структуры полуэмпирические расчеты указывают на существование второй структуры переходного состояния η³-типа для запрещенного по симметрии 1,3-сдвига арилоксигруппы, причем последний энергетически менее благоприятен, чем 1,2-ОАг-сдвиг (разница в энергиях составляет 8–10 ккал·моль⁻¹).

Круговые перегруппировки, обусловленные [3,3]-сигматропными сдвигами О-центрированных мигрантов, также сопряжены с преодолением довольно высоких энергетических барьеров, значения которых не удовлетворяют условию структурной нежесткости.^{157, 158} Кинетические параметры перегруппировки ацилоксициклопентадиенов **59** (R¹ = C₆H₄Me-4), определенные по скорости установления равновесия изомеров **59a**, **59b** и **59c** (полученных обработкой

смеси изомеров бром-*n*-толилтетрафенилциклопентадиена с серебряными солями карбоновых кислот) в растворе (схема 4) приведены в табл. 7.

Схема 4



Равновесные соотношения изомеров **59** соответствуют статистическому распределению **59a** : **59b** : **59c** = 1 : 2 : 2. Концентрационная зависимость скорости перегруппировок отсутствует, и парамагнитные промежуточные частицы в температурном интервале 25–160°C не зафиксированы, что указывает на согласованный внутримолекулярный характер реакции. Протекание перегруппировки в соответствии с механизмом [3,3]-сигматропного сдвига, т.е. как последовательности **59a** ⇌ **59b** ⇌ **59c** ⇌ **59c'** ⇌ **59b'** ⇌ **59a** (см. схему 4), а не по пути альтернативного [1,5]-сигматропного сдвига **59a** ⇌ **59c'** ⇌ **59b** ⇌ **59b'** ⇌ **59c** ⇌ **59a** было доказано в результате изучения временной зависимости спектров ЯМР ¹H 5-бензил-5-трифторацетокси-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиена **59a** (R¹ = Bn, R² = CF₃) (рис. 7).

Благодаря присутствию стереогенного C_{sp³}-центра в цикле изомеров **59c, c'** (R¹ = Bn, R² = CF₃) энергетически предпочтительный путь реакции легко идентифицировать на основании спектров ЯМР ¹H, в которых наблюдается диастереотопное расщепление сигналов метиленовых протонов бензильного заместителя R¹, характерное для прохиральной метиленовой группы (AB-спектр, δ 2.88 и 3.97 м.д., ²J = 14.5 Гц). В спектре ЯМР ¹H изомеров **59b, b'** (R¹ = Bn, R² = CF₃), в которых стереогенный C_{sp³}-центр располагается наиболее далеко от прохиральной группы, такое расщепление отсутствует. Отнесение синглетных пиков метиленовых протонов при δ 3.48 и 3.62 м.д. к изомерам **59a** (симметрии C_s) и **59b** соответственно было сделано в результате их разделения и на основании данных PCA соединения **59a** (R¹ = Bn, R² = CF₃).¹⁵⁷ При выдерживании раствора изо-

Таблица 7. Равновесные соотношения изомеров при 130°C, константы скорости и активационные параметры перегруппировок соединений **59** (R¹ = C₆H₄Me-4) в *o*-дихлорбензоле.¹⁵⁷

R ² в соединении 59	59a : 59b : 59c	<i>k</i> ₁₃₀ , с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ (см. ^a)	$\Delta S^\ddagger$ (см. ^b)	$\Delta G_{25}^\ddagger$ (см. ^a)
CF ₃	85 : 10 : 5	1.0 · 10 ⁻²	24.0 ± 0.5	-3.6 ± 0.7	26.6
CCl ₃	85 : 5 : 10	1.7 · 10 ⁻³	25.9 ± 0.6	-7.4 ± 0.8	28.1
CHCl ₂	75 : 15 : 10	1.9 · 10 ⁻⁴	28.7 ± 0.5	-5.0 ± 0.7	30.2
CH ₂ Cl	60 : 20 : 20	4.4 · 10 ⁻⁶	31.1 ± 0.7	-6.6 ± 0.9	33.0
CH ₃	55 : 30 : 15	5.9 · 10 ⁻⁷	33.6 ± 0.6	-4.1 ± 0.8	34.8

^a Величины $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta G_{25}^\ddagger$ даны в ккал·моль⁻¹.

^b Величины $\Delta S^\ddagger$ даны в кал·моль⁻¹·град⁻¹.

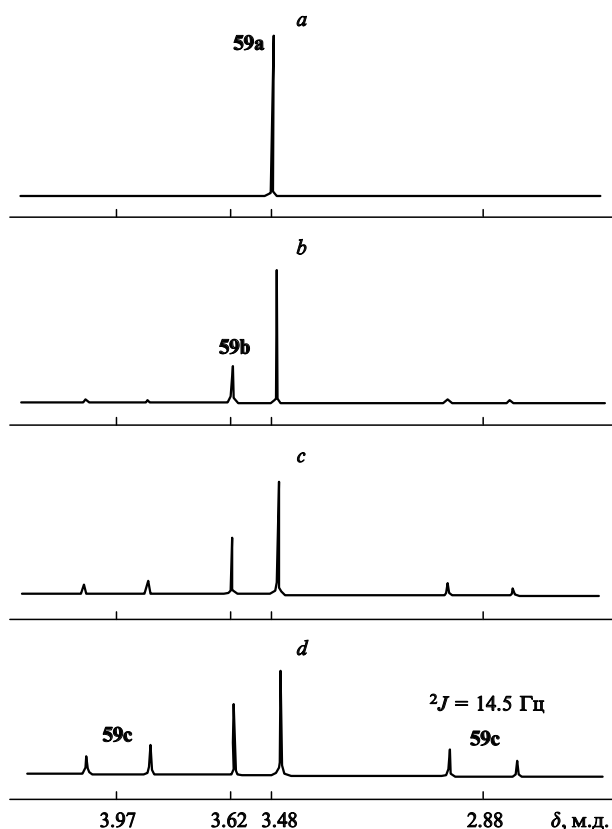


Рис. 7. Временная зависимость спектров ЯМР ^1H соединения **59** ($\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$) в *o*-дихлорбензоле в области сигналов, отвечающих протонам бензильной группы (δ 2.50–4.30 м.д.), при 25°C (*a*) и после нагревания при 80°C в течение 0.5 (*b*), 1 (*c*) и 2 ч (*d*).¹⁵⁷

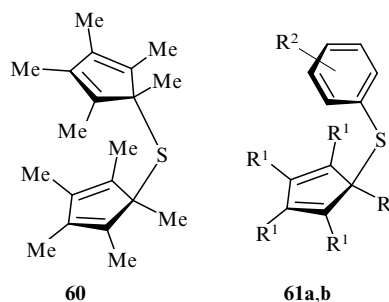
мера **59a** при 80°C в спектрах ЯМР ^1H постепенно появляется синглетный пик (δ 3.62 м.д.), отвечающий метиленовым протонам изомера **59b**. При дальнейшем нагревании происходит более медленный процесс накопления в реакционной смеси изомера **59c**, регистрируемый по появлению АВ-кварета метиленовой группы. Равновесие между взаимопревращающимися изомерами **59** (**59a** : **59b** : **59c** = 65 : 22 : 13) достигается после выдерживания раствора в *o*-дихлорбензоле при 80°C в течение 2 ч. Такое спектральное поведение однозначно указывает на последовательность взаимопревращений изомеров **59**, соответствующую механизму [3,3]-сигматропных сдвигов (см. схему 4). Свободные энергии активации ($\Delta G_{80}^\ddagger$) взаимопревращения различных изомеров **59** ($\text{R}^1 = \text{Bn}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$), рассчитанные по временной зависимости интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^1H , находятся в пределах 26.5–27.2 ккал·моль⁻¹. Различия в механизмах смещения арилокси- и ацилокси групп по периметру цикlopentadiенового кольца проявляется также в неодинаковом влиянии заместителей в мигранте на энергетический барьер перегруппировки. Как видно из табл. 7, в отличие от перегруппировок арилокси- и ацилокси-циклопентадиенов **58** аналогичные превращения соединений **59** ускоряются при введении в мигрирующую группу электроноакцепторных заместителей R^2 .

В отличие от [3,3]-сигматропных перегруппировок аллилацетатов, катализируемых солями ртути или палладия,¹⁵⁹ для круговых перегруппировок их кислородных аналогов **59** отмечен относительно слабый каталитический эффект ($\Delta(\Delta G_{80}^\ddagger) = 1.3\text{--}2.9$ ккал·моль⁻¹) при действии $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$ и $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$. Это можно объяснить пространственными затруднениями при формировании комплексов этих солей с

кислородными центрами в тетра- и пентаарилзамещенных соединениях **59**.

6. Серацентрированные мигранты

1,2-Сдвиги. Перегруппировка бис(пентаметилциклопентадиенил)сульфида **60** не наблюдается в шкале времени ЯМР,¹⁶⁰ однако замена одного пентаметилциклопентадиенильного фрагмента в молекуле **60** на арильную группу приводит к флуктуирующим соединениям **61a**; при этом энергетические барьеры миграции арилтиогруппы по цикlopentadiеновому кольцу находятся в пределах $\Delta G^\ddagger = 22\text{--}24.5$ ккал·моль⁻¹ (см.^{161,162}).



61: $\text{R}^1 = \text{Me}$ (*a*), CO_2Me (*b*) (R^2 см. в табл. 8).

Замена метильных групп в цикlopentadiенильном фрагменте соединения **61a** на электроноакцепторные метоксикарбонильные группы позволяет существенно ускорить протекание перегруппировки.^{161,163–166} Как видно из табл. 8, энергетические барьеры вырожденных перегруппировок соединений **61b** на 5–8 ккал·моль⁻¹ ниже соответствующих барьеров для сульфидов **61a** с такими же мигрирующими группами. Это наблюдение и тот факт, что электронодонорные группы в арильных циклах мигранта облегчают перегруппировку, согласуются с полярной структурой переходного состояния **10c** для 1,2-сдвигов в цикlopentadiеновой системе. Анализ формы линий температурно зависимых спектров ЯМР ^{13}C соединений **61a,b** и полуэмпирические (MINDO/3 и MNDO) расчеты путей этой перегруппировки¹⁶⁷ указывают на предпочтительность механизма 1,2-сдвига для миграции арилтиогрупп.

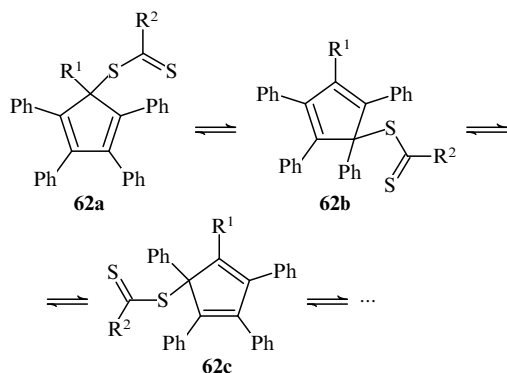
Интересная особенность соединений **61** — их полусэндвичевая структура, т.е. *s-цис*-конформация относительно связи SC_CP —S. Такая конформация благоприятна для сульфидов **60**¹⁶⁰ и, как показали рентгеноструктурные исследования, для тетра- и пентаметоксикарбонильных производных **61b**.^{164,165} Для миграции фенилтиогруппы кроме обычной структуры переходного состояния η^2 -типа **6** для 1,2-сдвига

Таблица 8. Энергетические барьеры ($\Delta G_{25}^\ddagger$) 1,2-сдвигов арилтиогрупп в цикlopentadiеновом кольце соединений **61**.

Структура	R^2 в соединении 61	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
61a	4-OMe	<i>o</i> -Дихлорбензол	24.5	161, 163
61a	H	»	23.0	161, 163
61a	3-NO ₂	»	22.1	161, 163
61a	2,3,4,5,6-F ₅	ДМСО- <i>d</i> ₆	23.2	162
61b	4-OMe	Хлорбензол	16.1	161, 163
61b	H	»	17.4	161, 163
61b	3-NO ₂	»	17.6	161, 163
61b	2-NO ₂	»	18.5	161, 163
61b	4-NO ₂	»	17.8	161, 163
61b	2,4-(NO ₂) ₂	»	19.0	161, 163
61b	4-CF ₃	»	20.7	161, 163

найденa другая структура переходного состояния η^3 -типа **7**, энергетически менее выгодная (на 10 ккал·моль⁻¹), чем структура переходного состояния **6** для 1,2-сдвига. Обратная ситуация наблюдается в случае миграции дисульфидной (SSR) группы, когда переходное состояние, отвечающее 1,3-сдвигу, энергетически предпочтительнее (на 7 ккал·моль⁻¹). Это можно объяснить орбитальными взаимодействиями мигранта и циклической части молекулы.^{167, 168} Исследование перегруппировки бис(пентаметоксикарбонилциклопентадиенил)дисульфида в растворе методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C показало, что она протекает с достаточно низким энергетическим барьером (15–17 ккал·моль⁻¹), однако доказательства в пользу механизмов 1,2- или 1,3-сдвига для миграции группы RSS не представлены.¹⁶⁴

[3,3]-Сигматропные сдвиги. Для выбора между механизмами 1,2-сдвига ([1,5]-сигматропного сдвига) и [3,3]-сигматропного сдвига как пути миграции дитиоацильных групп в цикlopентадиеновом кольце использовали замещение кольцевого положения прохиральной группой. Такой же подход был применен для ацилоксициклопентадиенов (см. раздел VI.4.a). В процессе круговой перегруппировки *S*-(5-бензил-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиенил)-*O*-этилдитиокарбоната **62a** (R¹ = CH₂Ph, R² = OEt) образуются два изомера **62b, c**. С учетом того, что диастереотопное расщепление пиков, отвечающих метиленовым протонам в спектре ЯМР ¹H изомера **62b**, должно быть большим, чем в спектре изомера **62c**, вследствие близости прохиральных и стереогенного центров в молекуле **62b**, была выявлена такая последовательность стадий перегруппировки.¹⁶⁹



R¹ = CH₂Ph, Ph, C₆H₄Me-4; R² = OEt, Ph.

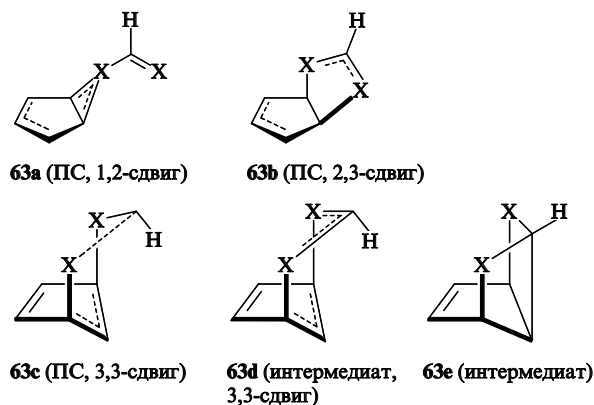
В нитробензоле-d₅ при 60°C равновесие устанавливалось за 25 мин; соотношение изомеров **62a** : **62b** : **62c** = 45 : 25 : 30. Кинетические параметры для отдельных стадий миграции *O*-этилдитиокарбонатной группы в изомерах **62** (R¹ = CH₂Ph, R² = OEt) приведены в табл. 9. Усредненные константы скорости и активационные параметры для более медленного смещения дитиобензоатной группы в растворе соединения **62** (R¹ = C₆H₄Me-4, R² = Ph) в дейтеронитробензоле составили: $k_{130} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $\Delta G_{130}^\ddagger = 30.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 28.9 \pm 0.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -4.5 \pm 1.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Таблица 9. Константы скорости и свободные энергии активации [3,3]-сигматропных сдвигов изомеров *O*-этилдитиокарбонатной группы в изомерах **62** (R¹ = CH₂Ph, R² = OEt) в нитробензоле-d₅.¹⁶⁹

Перегруппировка	$k_{60}, \text{с}^{-1}$	$\Delta G_{60}^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
62a → 62b	7.5	24.3
62b → 62a	13.2	23.9
62b → 62c	8.9	24.2
62c → 62b	7.2	24.3

Можно сделать заключение, что для смещения дитиоацильной группы в цикlopентадиеновом кольце энергетически благоприятны 1,3- или 3,3-, но не 1,2-сдвиги, характерные для миграции арилтиогрупп (см. раздел VI.4.б). Хотя однозначный выбор между механизмами 1,3- и 3,3-сдвигов требует введения одного меченого атома серы, последний по данным теоретического моделирования путей реакции представляется наиболее вероятным.¹⁷⁰

В табл. 10 представлены некоторые результаты расчетов относительных энергий структур переходных состояний и интермедиатов, которые могут возникнуть на различных путях миграции гетероаллильных групп в цикlopентадиеновом кольце.



В расчетах (см. табл. 10) не учитывались эффекты заместителей в кольце цикlopентадиена и в мигрантах соединений **53**, **59** и **62**, тем не менее они достаточно определенно указывают на низкую вероятность [2,3]-сигматропных сдвигов (структура **63b**) гетероаллильных групп в цикlopентадиеновом кольце. Как и в случае гетеро-коуповских перегруппировок в ряде соединений циклопропена (см. раздел IV.2), пути реакции для механизма [3,3]-сигматропных сдвигов включают переход через симметричные бирадикалоидные структуры (**63d**), которые могут изомеризоваться в трициклические структуры (**63e**). Энергетический профиль этих перегруппировок аналогичен изображенному на рис. 2.

Таблица 10. Относительные (по сравнению со структурами основного состояния) энергии (ΔE) структур переходного состояния и интермедиатов на различных путях круговых перегруппировок гетероаллилциклопентадиенов, рассчитанные методом MINDO/3.¹⁷⁰

X	$\Delta E, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$				
	63a	63b	63c	63d	63e
NH	39.3	72.7	~48.5 ^a	46.4	40.1
O	44.1	85.8	~47.9 ^a	43.6	37.0
S	19.3	37.9	17.5	См. ^b	1.9

^a Седловая точка не найдена.

^b Бирадикальный интермедиат не обнаружен.

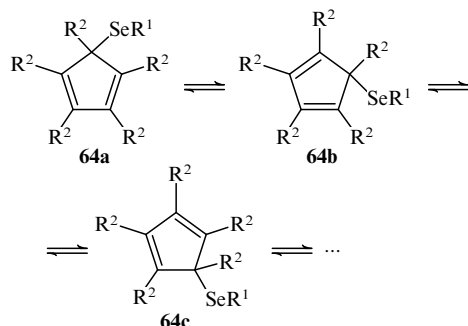
в. Селен- и теллурцентрированные мигранты

Как уже отмечалось в разделе VI.3.a, 5-селеноцианато-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиен (**54c**) в растворе претерпевает две взаимосвязанные перегруппировки: невырожденную с образованием изоселеноцианатного изомера **54a**, осуществляющуюся посредством [3,3]-сигматропных сдвигов, и быструю вырожденную круговую перегруппировку, обусловленную 1,2-сдвигами селеноцианатной группы по цикlopентадиеновому кольцу. В табл. 11 представлены кинетические

Таблица 11. Кинетические и активационные параметры круговой перегруппировки $64a \rightleftharpoons 64b \rightleftharpoons 64c \rightleftharpoons \dots$

R ¹ в соединении 64	R ² в соединении 64	Растворитель	k_{25} , с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
CN	Ph	Толуол-d ₈	3.4	14.2 ± 0.3	-8.4 ± 0.4	16.7	146
CF ₃	CO ₂ Me	<i>o</i> -Дихлорбензол	1.8	11.1 ± 0.8	-20.1 ± 1.0	17.1	164
C ₆ H ₄ OMe-4	Me	»	1.5 · 10 ⁻¹	15.3 ± 0.5	-10.8 ± 0.8	18.5	168
Ph	Me	»	4.2 · 10 ⁻²	13.9 ± 0.7	-18.4 ± 0.9	19.4	168
C ₆ F ₅	Me	DMCO-d ₆	1.1 · 10 ⁻²	18.9 ± 0.5	-3.6 ± 0.7	20.0	171

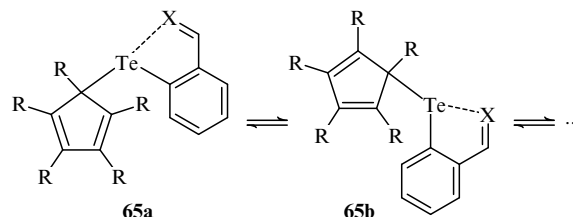
тические и активационные параметры этой и другой вырожденной круговой перегруппировки органоселеноциклопентадиенов **64**, протекающей посредством 1,2-сдвигов Se-центрированных мигрантов. Смещение селенцентрированных групп по замещенным циклопентадиеновым кольцам происходит быстрее ($\Delta(\Delta G^\ddagger) = 3-4$ ккал·моль⁻¹), чем миграция аналогичных серацентрированных групп (см. табл. 8). Как электронодонорные (R¹), так и электроноакцепторные заместители (R²) способствуют ускорению перегруппировки.



Недавно были синтезированы бис(пентаметилциклопентадиенил)селенид и бис(пентаметилциклопентадиенил)полиселениды Se_n(C₅Me₅)₂ ($n = 2-4$).¹⁷² Вследствие термической неустойчивости этих соединений наблюдать их спектры ЯМР ¹H и ⁷⁷Se при повышенной температуре оказалось затруднительным. При комнатной температуре эти полиселениды в шкале времени ЯМР сохраняют жесткую структуру.

Высокая термическая чувствительность характерна также для замещенных теллурициклопентадиенов. Единственные известные представители соединений этого класса содержат внутримолекулярные координационные связи Te ← O или Te ← N, которые обеспечивают значительные кинетический и термодинамический стабилизирующий эффект в ряду органических соединений теллура в низкой степени окисления.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Изучено флуктуирующее поведение нескольких теллурициклопентадиенов **65**. Анализ формы линии спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹H 2D EXSY, записанных для растворов соединений **65** в дейтерохлороформе, позволяет однозначно отнести их динамическое поведение к быстрому внутримолекулярным перегруппировкам в результате 1,2-сдвигов арилтеллурильных групп по периметру циклопентадиенового кольца.^{166, 176} Миграционный процесс

является быстрым в шкале времени ЯМР ¹H и ¹³C даже при -90°C, протоны всех пяти метоксикарбонильных групп проявляются в виде единственного слабоуширенного пика.



R = CO₂Me.

X в соединении 65	k_{25} , с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹
O	890	10.1 ± 0.7	-11.1 ± 1.0	13.4
NPh	—	—	—	7.0 ± 2.0

Таким образом, миграционная способность заместителей, образованных элементами группы 16, в циклопентадиеновой системе увеличивается в ряду O < S < Se < Te.

5. Мигранты, образованные элементами группы 17

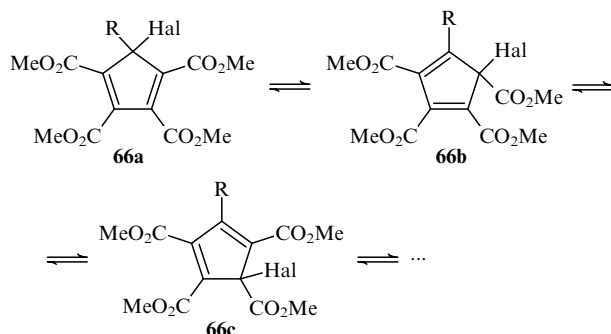
Механизм ионизации-рекомбинации в случае миграции атомов галогенов в пятичленном кольце нереализуем, потому что гетеролиз связи C_{sp}-Hal приводил бы к антиароматическим циклопентадиенильным катионам. Внутримолекулярная миграция атомов хлора и брома в ряду 5-алкил-5-хлор(бром)-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ и 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенов¹⁷⁸ происходит в результате последовательных 1,2-сдвигов атома галогена по циклопентадиеновому кольцу.

Изомеры **66a-c** (Hal = Cl) были выделены из смеси, полученной взаимодействием 5-алкил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов с *N*-хлорсукцинимидом в присутствии каталитических количеств бензоилпероксида. При выдерживании растворов каждого изомера **66a, b** в дихлорбензоле устанавливается равновесие $66a \rightleftharpoons 66b \rightleftharpoons 66c$, требующее преодоления энергетических барьеров в диапазоне 25.7–27.3 ккал·моль⁻¹ (табл. 12). Хотя изомеры **66c** присутствуют в равновесных смесях в бензоле в концентрации,

Таблица 12. Равновесные концентрации изомеров **66a** и **66b** (Hal = Cl) и кинетические параметры их взаимопревращений в *o*-дихлорбензоле при 80°C.¹⁷⁹

R в соединении 66	66a : 66b	k_{25} , с ⁻¹		$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹		$\Delta S^\ddagger$, кал·моль ⁻¹ ·град ⁻¹		$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	
		a → b	b → a	a → b	b → a	a → b	b → a	a → b	b → a
Me	11 : 89	4.3 · 10 ⁻⁷	5.6 · 10 ⁻⁴	25.1 ± 0.2	26.1 ± 0.2	-3.5 ± 0.3	-5.7 ± 0.3	26.1	27.3
Pr ⁱ	35 : 65	5.0 · 10 ⁻⁷	2.6 · 10 ⁻⁷	23.9 ± 0.4	24.1 ± 0.3	-6.9 ± 0.5	-7.6 ± 0.5	26.0	26.4
CH ₂ Ph	25 : 75	9.1 · 10 ⁻⁷	3.2 · 10 ⁻⁷	24.1 ± 0.3	24.3 ± 0.4	-5.5 ± 0.4	-6.6 ± 0.6	25.7	26.3

сопоставимой с концентрацией соединений **66a,b**, в *o*-дихлорбензоле их не удалось обнаружить методом спектроскопии ЯМР.



R = Me, Prⁱ, Bn; Hal = Cl, Br.

В молекуле **66** (Hal = Br) 1,2-миграция атома брома происходит быстрее, энергетические барьеры этих перегруппировок находятся в диапазоне 16.2–23.0 ккал·моль⁻¹. В 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиене энергетический барьер внутримолекулярных 1,2-сдвигов атома брома составляет 16.7 ккал·моль⁻¹ (в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле). При этом не наблюдается образования стабильного пентафенилциклопентадиенильного радикала, который мог бы существовать как интермедиат перегруппировки, протекающей по гомолитическому механизму.¹⁷⁸ Как и в случае миграции тиоарильной группы (см. раздел VI.4.6), полумпирические квантово-химические (AM1) расчеты помимо низкоэнергетического пути реакции, соответствующего 1,2-сдвигам атомов галогена в цикле, указывают также на возможность альтернативных путей реакции, включающих 1,3-сдвиги мигрантов. Однако отвечающие этому механизму структуры переходного состояния энергетически значительно менее благоприятны, чем структуры переходных состояний, соответствующих механизму 1,2-сдвига (разница в энергиях составляет 35–40 ккал·моль⁻¹).

Зафиксирована также быстрая миграция атома иода в кольце циклопентадиена, протекающая, по-видимому, посредством 1,2-сдвигов.¹⁸⁰ При выделении изомеров дейтерированного иодциклопентадиена, полученного в системе эфир–бензол (2 : 1) при –15°C, было обнаружено, что дейтерий распределяется по всем положениям циклопентадиенового кольца. Такое поведение метки свидетельствует о быстрой миграции атома иода в цикле. Этот вывод был подкреплён данными по переносу намагниченности при ~20°C,¹⁸⁰ показавшими, что достаточно полное замедление перегруппировки достигается только при понижении температуры раствора дейтерированного CpI до –40°C.

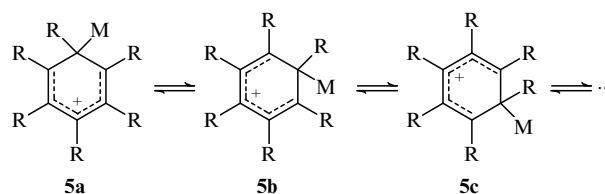
VII. Круговые перегруппировки в шестичленном цикле

1. Перегруппировки, протекающие посредством 1,2-сдвигов

Круговые перегруппировки в шестичленных циклах в катионных системах осуществляются посредством 1,2-сдвига (η^1 – η^2 -сдвига) или η^2 – η^3 -сдвига, а также по механизму σ , π -сдвига (см. разделы III.2 и III.6). Перегруппировки первого типа в ряду производных бензениевого катиона — одни из самых ранних подробно изученных катионных перегруппировок, реализующихся в шкале времени ЯМР. Эти перегруппировки детально рассмотрены в обзорах^{17,53,181}, здесь

будут схематически изложены только некоторые наиболее важные результаты.

Механизм перегруппировок катионов **5** как последовательность 1,2-сдвигов мигранта М по шестичленному циклу был подтвержден исследованиями формы линии температурно зависимых спектров ЯМР ¹H и ¹³C, экспериментами по спиновому эху и переносу намагниченности, а также данными двумерной (2D) спектроскопии ЯМР. Выявление природы флуктуирующего поведения гептаметилбензениевого катиона **5a** (M = R = Me) как результата серии последовательных 1,2-сдвигов метильной группы в цикле продемонстрировало преимущества использования двумерной спектроскопии ЯМР для расширения пермутационных механизмов обменных реакций.¹⁸²



Способность к миграции различных групп М в гексаметилбензениевых катионах **5** (R = Me) снижается в следующем ряду:¹⁸¹ Br > H > CH₂Ph > NO₂ > Cl > SO₃H > Et > > Ph > Me > CH₂Cl > CHCl₂.

Энергетические барьеры миграции некоторых из указанных групп в соединениях **5** приведены в табл. 13.

Для корреляции миграционной способности различных групп в карбокатионах были предложены полезные полумпирические уравнения.^{53,181} Основное уравнение (1)

$$\Delta G^\ddagger = a + bE_1 + cE_2. \quad (1)$$

содержит два параметра: E_1 — энергия, требуемая для разрыва связи C(1)–М и деформации валентного угла М–C(1)–C(2), и E_2 — энергия, полученная при образовании новой связи М–C(2) в результате смещения мигранта М к соседнему катионному центру C(2). Один из подходов к оценке параметров E_1 и E_2 состоит в том, чтобы аппроксимировать их энергиями связей С–М в молекуле H₃C–М и сродством к протону или метильному катиону соответственно.

Найдено, что круговые перегруппировки некоторых катионов **5** в твердом состоянии происходят так же быстро, как и в растворе. Например, энергетический барьер перегруппировки гептаметилбензениевого катиона **5** (M = R = Me, анион — SbCl₆⁻) в кристалле составляет 17.3 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁸³), что на 0.6 ккал·моль⁻¹ ниже, чем для его раствора в дихлорметане. Энергетические барьеры перегруппировки катиона **5** в твердом состоянии очень чувствительны к кристаллическим параметрам ячейки. Так,

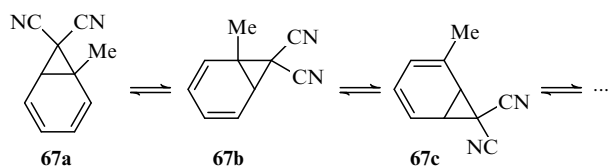
Таблица 13. Энергетические барьеры ($\Delta G_{25}^\ddagger$) круговых перегруппировок в гексаметилбензениевых катионах **5** (R = Me), протекающих посредством 1,2-сдвигов мигрантов М.^{53,181}

М в катионе 5	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹
Me	HSO ₃ Cl	17.9
Et	HSO ₃ Cl	16.0
SO ₃ H	HSO ₃ F	15.6
Cl	HSO ₃ F	14.7
OMe	HSO ₃ F	> 11.7
NO ₂	HSO ₃ F – SO ₂ Cl ₂	12.2
H	HSO ₃ Cl	10.3
Br	HSO ₃ F – SO ₂ ClF	9.2

перегруппировку соединения **5** ($M = \text{Ph}$, $R = \text{Me}$), обладающего менее симметричной кристаллической ячейкой, чем его аналог с $M = R = \text{Me}$, не удастся наблюдать в твердом состоянии даже при повышенной температуре.

2. η^2 – η^3 -Перегруппировки

Миграции циклопропанового фрагмента по шестичленному кольцу были обнаружены Берсоном,¹⁸⁴ который объяснил обмен положений дейтерия в 2,6-дидейтеро-3,7,7-триметилциклопентадиене при высоких температурах (300°C) промежуточным образованием производных норкарadiens, претерпевающих [1,5]-сигматропную (η^2 – η^3) перегруппировку. Миграцию этого типа непосредственно наблюдали на примере перегруппировки при 77°C соответствующего дицианопроизводного, для которого норкардиеновый валентный таутомер **67** энергетически предпочтителен по сравнению с 7,7-дицианоциклопентадиеновой формой.^{185, 186}



Как правило, подобные перегруппировки связаны с преодолением более высоких энергетических барьеров, чем те, которые соответствуют условию структурной жесткости.^{17, 69, 186} Установлено, что смещение метиленовой группы по периметру ароматического цикла сопровождается инверсией конфигурации мигрирующего атома углерода¹⁸⁷ (вопреки правилу Вудворда–Хоффманна). Этот результат получил объяснение, основанное на расчетах с использованием теории функционала плотности UB3LYP/3-21G и UB3LYP/6-31G*+ZPE путей перегруппировки 7-метил-7-цианоноркарadiens.¹⁸⁸ Структуры переходных состояний для обоих путей — как с инверсией, так и с сохранением стереохимической конфигурации мигрирующего центра — были локализованы, причем первая из них оказалась энергетически более предпочтительной (на ~ 1 ккал·моль⁻¹). Эта разность соответствует соотношению процессов инверсии и сохранения конфигурации 97:3, что согласуется с отношением 92:8, найденным экспериментально.

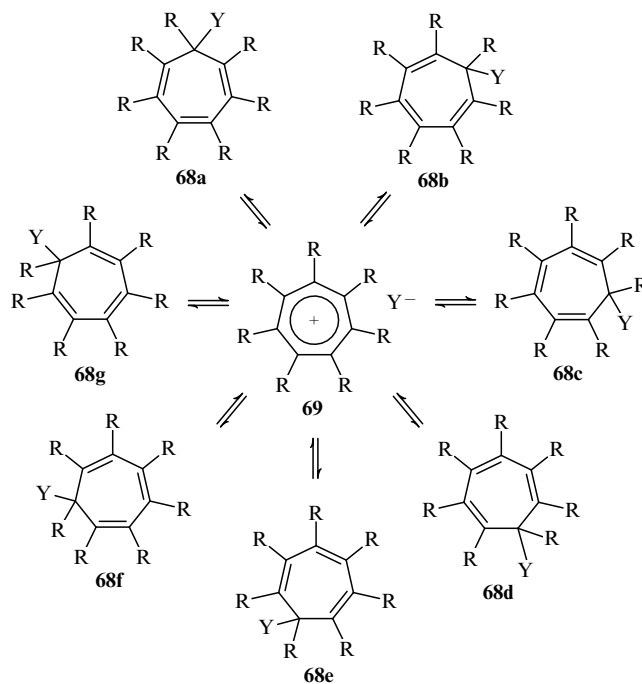
VIII. Круговые перегруппировки в семичленном цикле

1. Перегруппировки, протекающие по механизму ионизации – рекомбинации

Гетеролиз связи C–M в 7-замещенном циклогептатриене **3** приводит к образованию ароматического катиона тропилия. Это способствует протеканию перегруппировок соединений, мигранты M в которых обладают достаточно высоким сродством к электрону, т.е. образуют стабильные анионы по пути ионизации – рекомбинации. Поэтому неудивительно, что круговые перегруппировки^{37, 189} изотиоцианатов и изоселеноцианатов **68a–g** — производных циклогептатриена — происходят как случайные перегруппировки, включающие предварительную ионизацию связей C–N. Кинетические параметры этих перегруппировок, рассчитанные на основании анализа формы линии температурно зависимых спектров ЯМР ¹H, приведены в табл. 14.

Таблица 14. Свободные энергии активации круговых перегруппировок циклогептатриенов **68**.

X в соединении 68	R в соединении 68	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
O	Ph	Нитробензол-d ₅	> 25	189
S	H	CDCl ₃ – CD ₃ CN (1:3)	12.1	37
S	H	CDCl ₃	14.3	37
S	H	CS ₂ – CDCl ₃ (10:1)	14.8	37
S	Ph	Нитробензол-d ₅	24.3	189
Se	Ph	»	22.4	189



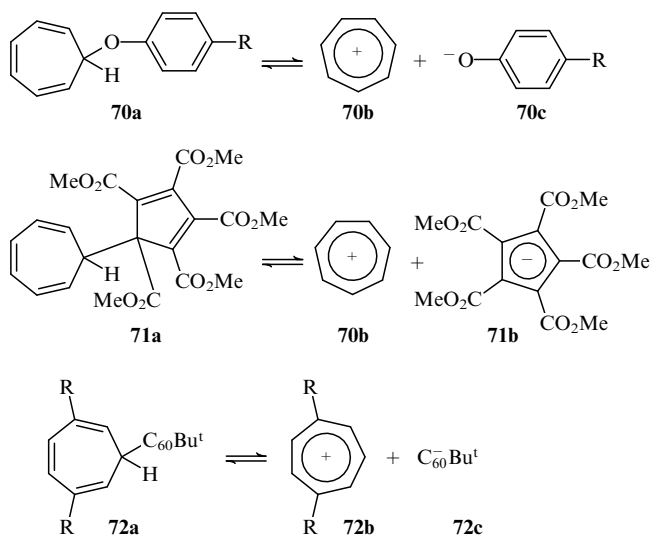
R = H, Ph; Y = NCX (X = S, Se).

Ускорение перегруппировки соединения **68** (X = S, R = H) с увеличением полярности растворителя указывает на протекание предравновесной стадии ионизации. Миграция изотиоцианатогруппы в гептафенилциклопентадиене проходит намного медленнее, чем аналогичная перегруппировка в изотиоцианатоциклопентадиене, что может быть связано с пространственными затруднениями, создаваемыми объемистыми фенильными группами на стадии рекомбинации. Энергетические барьеры затрудненного вращения фенильных групп в молекуле **68** (R = Ph, X = O, S, Se) составляют ~ 16 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁸⁹). Скорость миграции изотиоцианато- и изоселеноцианатогрупп не зависит от концентрации раствора; это свидетельствует о том, что интермедиатами перегруппировки являются тесные ионные пары **69**.

Термически инициируемый гетеролиз связи C–N в N-(циклопента-1,3,5-триен-7-ил)фталимиде также приводит к круговой перегруппировке фталимидогруппы, которая мигрирует по циклогептатриеновому кольцу с промежуточным образованием тесной ионной пары: тропилий-катион – фталимид-анион (C₆D₅NO₂, $\Delta G_{180}^\ddagger = 24.8$ ккал·моль⁻¹).¹⁹⁰

Описаны некоторые примеры гетеролитической диссоциации связей C_{тропил}–O, C_{тропил}–C и C_{тропил}–N в молекулах соединений, потенциально склонных к круговым случайным перегруппировкам.^{191–197} Сама возможность таких

перегруппировок в этих работах не обсуждалась, но были изучены равновесия $70a \rightleftharpoons 70b + 70c$,¹⁹¹ $71a \rightleftharpoons 70b + 71b$ (см.¹⁹²) и $72a \rightleftharpoons 72b + 72c$.¹⁹³ Теплоты гетеролиза (ΔH°) 7-арилоксициклопентадиенов **70a** существенно зависят от природы заместителей в арильном кольце. Так, величина $\Delta H^\circ = 10.6$ ккал·моль⁻¹ для соединения **70a** (R = 4-NO₂) почти на 10 ккал·моль⁻¹ ниже, чем для его метоксизамещенного аналога (R = 4-OMe). Это различие свидетельствует о том, что важную роль играет делокализация отрицательного заряда в анионе, благоприятствующая ионизации соединений **70a**. Свободные энергии активации гетеролиза производных фуллера **72a**, диссоциирующих на ионы в диметилсульфоксиде или системе DMSO–SO₂, которые были найдены с использованием динамической спектроскопии ЯМР ¹³C, довольно невысоки: 7.7–9.3 ккал·моль⁻¹.

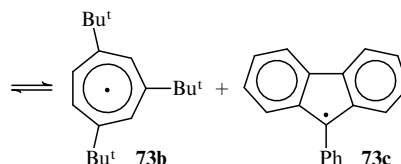
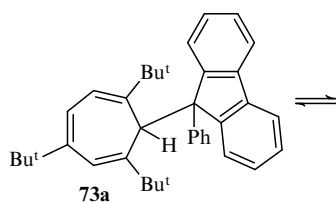


R = H, Bu^t, cyclo-C₆H₁₁.

В качестве других примеров равновесий этого типа, которые, вероятно, включают стадии рекомбинации ионов по произвольному положению кольца, можно привести реакции детропирования *N,N*-диметилтропиламина и *N*-тропил-ацетамида¹⁹⁸ и динамическое равновесие между 1-, 2- и 3-хлорзамещенными 7-хлорциклопентадиенами.¹⁹⁹

2. Гомолитический путь реакции

Термическая диссоциация σ-связей C–C в молекулах углеводородов обычно включает их гомолитический разрыв. Так, стерически перегруженный 1,3,5-три-*трет*-бутил-7-(9-фенил-9-флуоренил)циклопента-1,3,5-триен (**73a**) диссоциирует при нагревании в *m*-ксилоле или циклогексане с образованием обнаруживаемых методом спектроскопии ЭПР 1,3,5-три-*трет*-бутилтропильного (**73b**) и 9-фенилфлуоренильного (**73c**) радикалов ($\Delta H^\ddagger = 23$ ккал·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 22.0$ кал·моль⁻¹·град⁻¹).²⁰⁰ Очевидно, что стадия рекомбинации осуществляется случайным образом. Эта реакция является первым примером перегруппировок циклогептатриена, реализующихся по радикальному механизму.

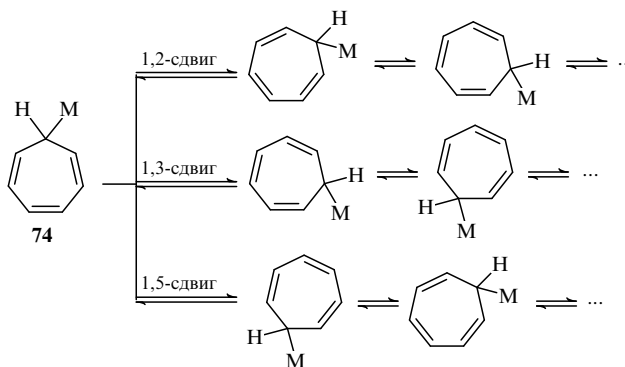


Формирование радикальной пары, последующая рекомбинация которой приводит к сдвигам заместителя в кольце, может также быть инициировано фотохимически, как это происходит при перегруппировках производных 1-инденилциклопропена.⁹⁵

3. Перегруппировки, протекающие посредством 1,2(2,3)-сдвигов

Как было показано в разделе III.2, 1,2-сдвиги ([1,7]-сигматропные сдвиги) диалкилборильной группы приводят к быстрой перегруппировке [1-4-η⁴-экс-7-(дипропилборил)-циклопентадиен]трикарбонилжелеза (**11**).⁵⁰ Возникает вопрос, может ли перегруппировка этого типа осуществляться без координации циклогептатриенильного кольца, например в соединении **74** (M = BPr₂).⁶² Исследования 7-дипропилборилциклопентадиена, выполненные методом ЯМР ¹H 2D EXSY, показали, что в растворе этого соединения быстро устанавливается равновесие с его 7-экс-(дипропилборил)норкарадиеновым изомером, а также происходит миграция дипропилборильной группы, причем последняя обнаруживается при температурах выше 293 К. Согласно расчетам с использованием теории функционала плотности B3LYP/6-311+G*//B3LYP/6-31G*, проведенным для модельной системы, энергетически наиболее благоприятному механизму миграции соответствуют 1,2-сдвиги дипропилборильной группы в циклогептатриеновом кольце ($\Delta H^\ddagger = 18.4$ ккал·моль⁻¹). Энергетические барьеры возможных 1,5- и 1,3-сдвигов (схема 5) по расчетам составляют 27.4 и 25.7 ккал·моль⁻¹ соответственно.

Схема 5



Преимущественная реализация механизма 1,2-сдвига в процессе миграции диалкилборильной группы в циклогептатриеновом кольце объяснялась в работе⁶² особенной электронной структурой переходного состояния, строение которого соответствует ароматической системе мёбиусовского типа с восемью электронами на восьми активных орбиталях.²⁰¹ С этой точки зрения 1,2-сдвиг должен быть неблагоприятным для миграции групп с дополнительными двумя электронами на активных орбиталях по сравнению с борцентрированными группами. Однако в случае перегруппировок срацентрированных мигрантов указанное предположение не подтверждается. 7-Фенилтиоциклопентадиен **74** (M = SPh)^{40, 202} и циклогептатриен-7-илэтилдитиокарбонат **74** (M = SC(OEt)=S)²⁰³ претерпевают круговые перегруппировки со скоростями, сопоставимыми с найденными для

Таблица 15. Кинетические и активационные параметры круговых перегруппировок 7-фенилтиоциклопептатриена **74** ($M = SPh$)^{40, 202} и циклопептатриен-7-илэтилдитиокарбоната **74** ($M = SC(OEt)=S$)²⁰³ рассчитанные по данным динамической спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

М в соединении 74	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$ (см. ^a)	$\Delta H^\ddagger$ (см. ^a)	$\Delta S^\ddagger$ (см. ^b)	k_{25}, c^{-1}
SPh	Бензол-d ₆	19.2	18.3 ± 0.4	-4.0 ± 0.4	2.9 · 10 ⁻²
SPh	Нитро-бензол-d ₅	20.1	18.5 ± 0.5	-5.5 ± 0.4	1.1 · 10 ⁻²
SC(OEt)=S	Бензол-d ₆	17.9	16.9 ± 0.3	-3.3 ± 0.4	4.5 · 10 ⁻¹
SC(OEt)=S	Толуол-d ₈	17.4	15.4 ± 0.2	-6.6 ± 0.3	1.1

^a Величины $\Delta G_{25}^\ddagger$ и $\Delta H^\ddagger$ даны в ккал · моль⁻¹.

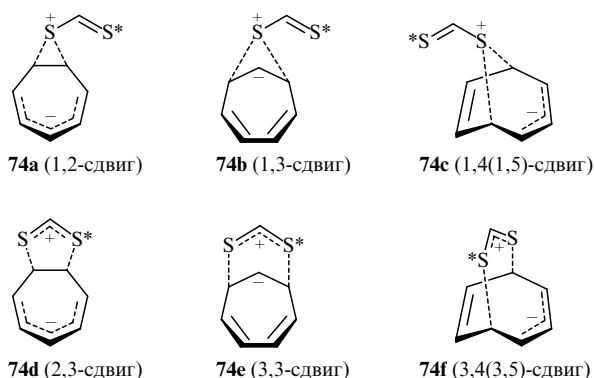
^b Величины $\Delta S^\ddagger$ даны в кал · моль⁻¹ · град⁻¹.

миграций борцентрированных групп ($M = BPr_2$) в соединении **74**. По данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C 2D EXSY фенилтио- и, возможно, этилдитиокарбонатная группы мигрируют по циклопептатриеновому кольцу в результате последовательных 1,2-сдвигов ([1,7]-сигматропных сдвигов). Кинетика обеих перегруппировок не зависит от концентрации раствора, что указывает на их внутримолекулярный характер. Кинетические параметры таких перегруппировок суммированы в табл. 15.

Поскольку исследования механизмов при помощи динамического ЯМР раскрывают только тип пермутационного механизма, альтернативный механизм [2,3]-сигматропного сдвига для перегруппировки соединения **74** ($M = SC(OEt)=S$) не может быть исключен.

Для модельной системы **74** ($R = H, M = SCH(=S)$), представляющей собой аналог соединения **3**, было проведено теоретическое моделирование механизма перегруппировки с использованием расчетов *ab initio* (MP2/6-31G**).⁹³ Оптимизированные геометрические параметры и энергии структур переходных состояний относительно основного состояния тиоформилтиоциклопептатриена **74** представлены на рис. 8. Расчеты показали, что энергетически наиболее

предпочтительным каналом перегруппировки может быть 2,3-сдвиг. Больший, чем в низших циклополиенах, размер циклопептатриенового кольца допускает более разнообразные маршруты круговых перегруппировок, в том числе включающие образование переходных состояний **74a–f**.



4. Перегруппировки, протекающие посредством 1,3-сдвигов

Наличие группировки $Fe(CO)_3$ в молекуле **11** облегчает фиксируемую методом динамической спектроскопии ЯМР 1,3-миграцию дипропилборильной группы, которая наряду с основным реакционным каналом (1,2-сдвиг) вносит вклад в механизм круговой перегруппировки.⁵⁰ В некоординированном соединении **74** ($M = BPr_2$) 1,3-миграция происходит намного медленнее и экспериментально не обнаруживается, хотя известна способность борильных групп в полиненасыщенных диалкилборанах претерпевать быстрые [1,3]-сигматропные сдвиги.^{204, 205}

5. Перегруппировки, протекающие посредством 1,4-сдвигов

В отличие от циклопентадиеновой системы, для которой термически разрешенные супераповерхностные [1,5]-сигматропные сдвиги мигранта (1,4-сдвиги) представляют собой энергетически наиболее благоприятный механизм круговых перегруппировок (см. раздел VI), в циклопептатриенах перегруппировки этого типа сопряжены с преодолением высоких энергетических барьеров. Так, не удастся наблюдать миграцию кремний- или германийцентрированных групп в соединениях **74** ($M = SiPh_3$ (см.²⁰⁶) и $GePh_3$ (см.²⁰⁷)). При температурах выше 130°C в этих производных циклопептатриена осуществляется [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода. В 7,7-диметоксициклопептатриене были обнаружены [1,5]-сигматропные сдвиги метоксильной группы, происходящие при 150°C с довольно высокими активационными барьерами.²⁰⁸ Достаточно быстрые перегруппировки по механизму [1,5]-сдвига в циклопептатриенах наблюдались только для мигрантов, образованных элементами группы 14 низших периодов: $SnPh_3$, $SnMe_3$ и $SnMe_2Cl$ (см. раздел III.4). Это объясняют тем, что в циклопентадиеновой системе [1,5]-сигматропные сдвиги происходят как 1,2-сдвиги по пути наименьшего движения мигрантов, тогда как в циклопептатриеновой системе они не соответствуют такому пути (1,4-сдвиги). Дополнительные аргументы в пользу 1,2-сдвига дают расчеты геометрии структур переходного состояния для различных путей реакции, связанных с миграцией диметилборильной группы в соединении **74** ($M = BMe_2$)⁶⁰ и дитиоформатной группы в его аналоге с $M = SCH(S)$ (см. рис. 8). При реализации механизма 1,2-сдвига ([1,7]-сигматропного сдвига) семичленный цикл в переходном состоянии остается почти плоским, и длины связей C–B и C–S увеличиваются

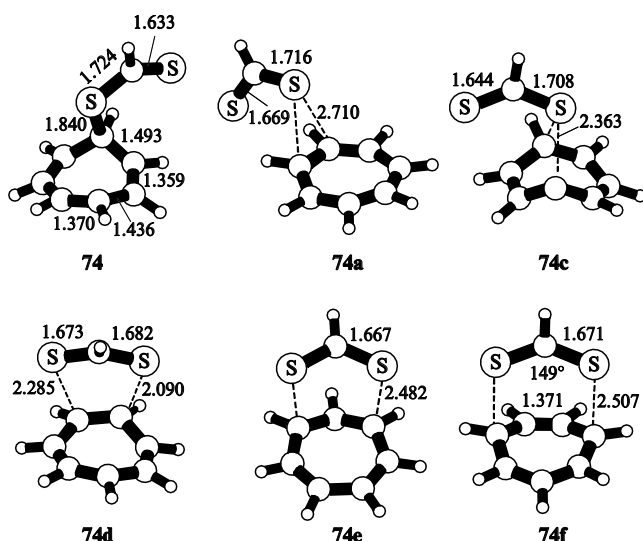
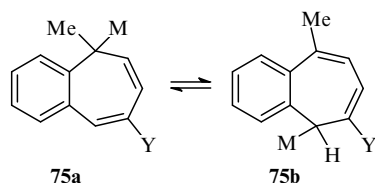


Рис. 8. Оптимизированные (MP2/6-31G**) структуры тиоформилтиоциклопептатриена **74** и переходных состояний **74a, c–f** для различных механизмов круговых сигматропных перегруппировок.⁹³ Структура переходного состояния для механизма [1,3]-сигматропного сдвига (**74b**) не была локализована.

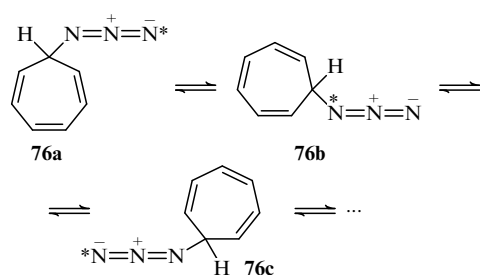
умеренно, а на пути 1,4-сдвига ([1,5]-сигматропного сдвига) цикл вынужден приобрести искаженную конформацию с существенно удлиненными контактами C—B (1.859 Å) и C—S (2.363 Å). Таким образом, можно считать, что за относительно высокие значения энергетических барьеров [1,5]-сигматропных сдвигов в циклогептатриеновой системе ответственны преимущественно пространственные, а не электронные факторы. Это объясняет, почему способность к миграции различных углеродцентрированных групп в бензоциклогептатриенах **75** намного меньше зависит от природы мигранта, чем в инденовой системе **49**. Перегруппировки **75a** $\rightleftharpoons$ **75b** происходят при нагревании растворов соединений **75** в бензоле в герметизированных ампулах.²⁰⁹



Способность углеродцентрированных групп к миграции уменьшается в следующем ряду: CHO > CN > C $\equiv$ CH > C(O)Me > CO₂Me > Alk.

6. Перегруппировки, протекающие посредством [3,3]-сигматропных сдвигов

В то время как сдвиги изотиоцианатогруппы в тропилизоцианате **69** относятся к случайным процессам, т.е. после ионизации исходной молекулы мигрант выбирает новое положение в ядре случайным образом (см. схему 5), энергетически предпочтительным механизмом перегруппировки тропилазида **76** является селективная 1,3-миграция азидогруппы.⁸⁷ Методом динамической спектроскопии ЯМР ¹⁵N было подтверждено, что эта миграция связана также с обменом положений терминальных атомов азота в азидной группе. Поскольку скорость этого процесса совпадает со скоростью круговых миграций азидогруппы по семичленному циклу, 1,3-смещения должны соответствовать механизму [3,3]-сигматропного сдвига.



Наряду с [3,3]-сигматропным сдвигом реализуются и альтернативные пути реакции: механизм ионизации–рекомбинации и [1,5]-сигматропный сдвиг. Вклад ионного механизма возрастает с увеличением полярности растворителя (26% в ТГФ и 34% в CD₃CN). Значения барьеров свободной энергии активации для различных механизмов круговых перегруппировок соединения **76**, оцененные по данным анализа формы линии спектров ЯМР, приведены в табл. 16.

Хотя прямые доказательства [3,3]-сигматропных сдвигов изоселеноцианатогруппы в 7-изоселеноцианатоциклогептатриене **68** (Y = NCSe) не получены, присутствие малых количеств селеноцианатного изомера **68** (Y = SeCN), зафиксированного в масс-спектре исходного изоселеноциа-

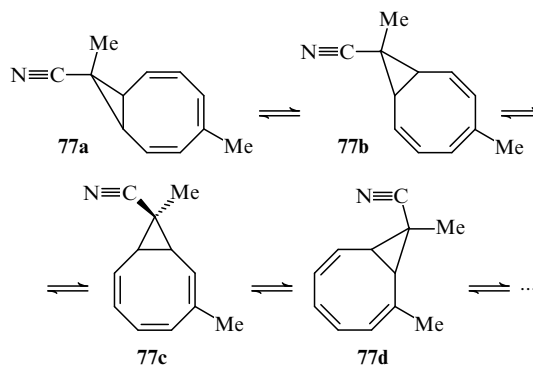
Таблица 16. Свободные энергии активации ($\Delta G_{-48}^\ddagger$) круговых перегруппировок тропилазида **76**.^{87, 88}

Растворитель	$\Delta G_{-48}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹		
	случайный сдвиг	[3,3]-сдвиг	[1,5]-сдвиг
CD ₃ CN	14.8 ± 0.2	14.0 ± 0.2	16.0 ± 0.5
CDCl ₃	15.2 ± 0.5	14.9 ± 0.6	17.0
ТГФ	16.5 ± 0.4	15.9 ± 0.4	17 ± 1

ната,¹⁸⁹ указывает на возможность такой перегруппировки в газовой фазе.

IX. Круговые перегруппировки в многочленных циклах

Круговые миграции в восьми- и девятичленных циклополиеновых кольцах почти не изучены. Перегруппировки в нейтральных восьмичленных системах возможны только для бисаптосоединений (см. раздел III.5). Единственный известный пример — взаимопревращения изомеров 4,9-диметил-9-циано-бисцикло[8.1.0]нона-триена (**77**), осуществляющиеся как миграция циклопропильного остатка.²¹⁰

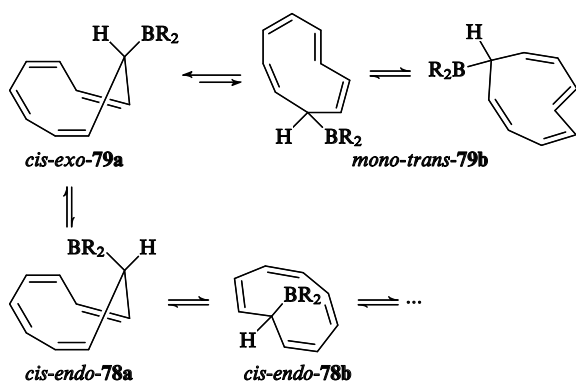


Соединение 77	a	b	c	d
Выход при 102°C, %	35	33	21	11

При нагревании раствора циклополиена **77a** была получена смесь всех четырех изомеров. Свободная энергия активации перегруппировки **77a** $\rightarrow$ **77b** равна 29 ккал·моль⁻¹. Каждый шаг круговой перегруппировки включает инверсию стереохимической конфигурации при центре C(9). Термическая перегруппировка изомера **77a**, при которой происходит обмен положений циано- и метильной групп, осуществляется подобным образом.

Быстрая круговая перегруппировка циклонона-триенил(дипропил)борана **78** изучена Бубновым и сотр.⁵⁶ Динамический процесс, связанный с 1,3-сдвигами дипропилборильной группы в молекуле **78** (R = Pr), регистрируется в спектре ЯМР ¹H даже при –100°C. Барьер свободной энергии активации миграций дипропилборильной группы, вычисленный по данным анализа формы линии спектров ЯМР ¹³C в температурном интервале –100 ÷ –40°C, невысок: $\Delta G_{-78}^\ddagger$ = 8.8 ккал·моль⁻¹. Расчеты, выполненные для модельных соединений **78** и **79** (R = Me) с использованием метода функционала плотности,²¹¹ хорошо воспроизводят это значение, связывая его с взаимопревращениями наиболее стабильных *цис-эндо*-изомеров **78a** $\rightleftharpoons$ **78b** $\rightleftharpoons$ Согласно расчетам в менее энергетически благоприятном *цис-экзо*-изомере **79** происходит 1,2-сдвиг диалкилборильной группы с образованием *моно-транс*-конформера **79a**, который, в свою очередь, проявляет способность к 1,3-сдвигам атома бора. Эти перегруппировки изображены на схеме 6.

Схема 6



Флуктуирующее поведение циклооктатриенил(три-метил)олова в диапазоне температур $-100 \div -78^\circ\text{C}$ было подробно изучено с использованием спектров ЯМР $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ EXSY, которые доказывают, что в экзо-конформере реализуются 1,2-сдвиги ([1,9]-сигматропные сдвиги) группы Me_3Sn по девятичленному циклу.²¹² Энергия активации этого процесса (6.0 ± 0.6 ккал·моль $^{-1}$) хорошо согласуется с рассчитанным (B3LYP/3-21G*) значением.

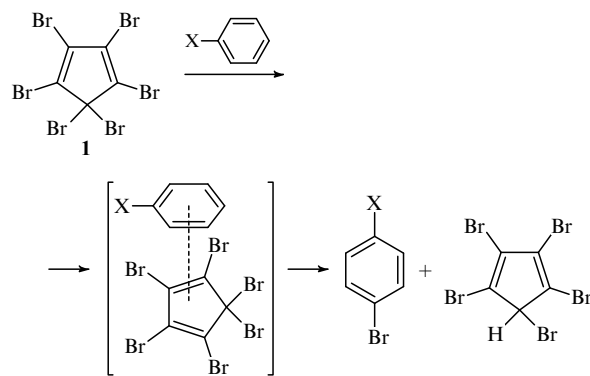
Х. Флуктуирующие соединения как эффективные переносчики групп и предшественники структурно жестких хиральных лигандов

Соединения, флуктуирующее поведение которых обусловлено механизмом ионизации–рекомбинации, включающим стадию диссоциации на ионы, могут служить мягкими реагентами-переносчиками функциональных групп. Это происходит, если перегруппировка протекает в растворах, содержащих другой субстрат, который обладает достаточно высоким сродством к мигранту и, таким образом, конкурирует с исходным противоионом на стадии рекомбинации. Например, арилазопроизводные 1,2,3,4,5-пентаметоксикар-

бонилциклопентадиена **51** (см. раздел VI.3.а) служат эффективными переносчиками арилазогрупп, содействуя их перемещению к нуклеофильным углеродным и азотным центрам в различных ацидофобных соединениях.^{38, 39, 213–216} Реакции гладко протекают при комнатной температуре в бензоле, в результате образуются различные арилазосоединения с выходами $\sim 90\%$. Наиболее важные из этих превращений показаны на схеме 7.

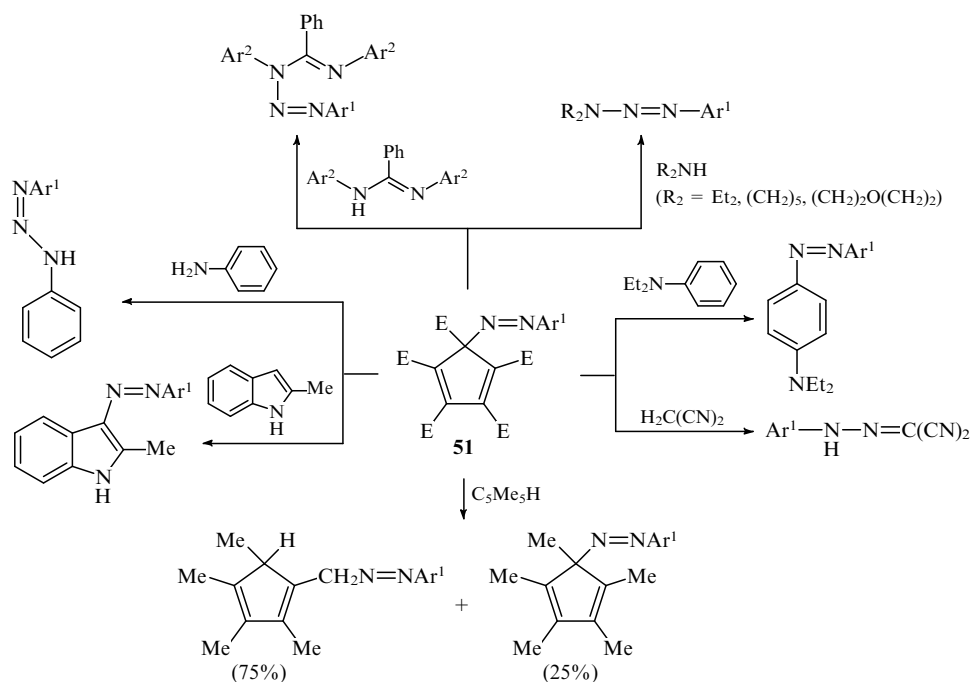
Не только ионизируемые арилазосоединения **51**, но и 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены **61**, характеризующиеся низкими энергетическими барьерами круговых миграций арилтиогрупп (см. раздел VI.4.б), ведут себя как эффективные реагенты-переносчики этих групп.^{217–220} На схеме 8 проиллюстрированы реакции межмолекулярного переноса арилтиогрупп.

Потенциально флуктуирующий гексабромциклопентадиен **1** ($\text{R} = \text{M} = \text{Br}$) также способен к межмолекулярному переносу атома брома к нуклеофильным углеродным центрам.^{221, 222} Этот реагент гладко броморирует ароматические амины и спирты, фураны, тиофены, а также кетоны, активированные по α -атомам углерода, причем электрофильное замещение ароматических соединений протекает селективно в *para*-положение благодаря образованию промежуточных π -комплексов.



$\text{X} = \text{NMe}_2, \text{NMeCOMe}, \text{OH}, \text{OMe}.$

Схема 7



$\text{E} = \text{CO}_2\text{Me}; \text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CF}_3-4; \text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4.$

тадиенового кольца.²³⁸ Аналогичные таллиевые комплексы сохраняют стабильную хиральную структуру за счет координации атома таллия как с атомом азота в боковой цепи (N—Tl), так и с π -системой циклопентадиенового кольца (Tl—Cp, η^5 -связывание).²³⁹

XI. Заключение

Круговые перегруппировки могут служить моделями многих важных химических процессов, связанных с реакциями переноса функциональных групп, которые позволяют получать соединения разнообразной структуры. Установление механизмов таких перегруппировок, их движущих сил и факторов, определяющих энергетические барьеры смещения мигрантов по циклу, помогает лучше понять механизмы и стереоэлектронные требования ряда более сложных реакций. Как следует из результатов, представленных в этом обзоре, круговые перегруппировки не ограничиваются смещениями по кольцу мобильных металлоорганических групп, а охватывают целый ряд мигрантов, образованных элементами групп 13–17 Периодической системы. В определенных случаях такие элементцентрированные мигранты проявляют высокую способность к внутримолекулярным сдвигам, сопоставимую с подвижностью металлоорганических групп.

К настоящему времени достаточно подробно изучены круговые перегруппировки производных циклопентадиена. В большинстве случаев они протекают как последовательность 1,2-сдвигов ([1,5]-сигматропных сдвигов) мигранта по пятичленному циклу. Энергетические барьеры миграции заместителей М, центральные атомы которых принадлежат к одной и той же группе Периодической системы, при увеличении атомного номера понижаются, что обусловлено главным образом постепенным уменьшением энергий связей C_{sp^3} —М для элементов нижележащих периодов. При наличии электроноакцепторных заместителей в пятичленном цикле скорость миграции увеличивается. Если мигрант может образовать стабильный катион и пятичленное кольцо содержит электроноакцепторные заместители, которые способствуют делокализации отрицательного заряда в циклопентадиенидном анионе, ионизация связи C_{sp^3} —М происходит достаточно легко, и перегруппировка протекает по механизму ионизации—рекомбинации внутри сформировавшейся тесной ионной пары. В присутствии нуклеофилов, обладающих более высоким сродством к мигранту, чем исходный циклопентадиеновый остаток, катионный мигрант может смещаться к постороннему нуклеофильному центру. Такие соединения служат эффективными мягкими реагентами-переносчиками функциональных групп.

Электронные требования к реализации круговых перегруппировок производных трех- и семичленных циклополиенов, характеризующихся низкими энергетическими барьерами, противоположны рассмотренным выше для циклопентадиенов. Ароматическая стабилизация этих циклополиеновых колец достигается в их катионных формах и возрастает при замене атомов водорода в цикле электронодонорными группами. Как следствие, механизм ионизации—рекомбинации в ходе круговых перегруппировок реализуется для таких производных циклопропена и циклогептатриена, которые содержат электроотрицательные мигранты и электроположительные заместители в кольцах. Различия в стереоэлектронных требованиях для миграций гетероаллильных групп в разных циклополиенах, напротив, продиктованы в основном стерическими факторами.

Константы скорости круговых перегруппировок варьируются в широких пределах, характерных для внутримолекулярной миграции: от 10^6 до 10^{-8} с⁻¹ при комнатной температуре, что соответствует энергетическим барьерам 5–40 ккал·моль⁻¹. В зависимости от размера цикла, при-

роды мигранта, заместителей в цикле и среды соединения 1–5 и их высшие гомологи могут проявлять очень высокую структурную нежесткость или, наоборот, значительную жесткость, т.е. в соответствии с классификацией²⁴⁰ их можно отнести как к флуктуирующим, так и к медленно перегруппировывающимся структурам. Интересной особенностью круговых перегруппировок является множественность механизмов, обуславливающих относительно простые внутримолекулярные реакции смещения мигрирующих групп по периметру циклополиенового кольца. К ним относятся различные сигматропные сдвиги мигрантов, гаптропные перегруппировки и ионизационные пути реакции. Весьма тонкие вариации структуры могут вызывать «переключение» реакции между возможными путями, ведущими к топомеризации или изомеризации производных циклополиенов. В этом отношении круговые перегруппировки замещенных циклополиенов служат хорошим примером ограниченности так называемого принципа «бритвы Оккама»,²⁴¹ нередко используемого в качестве качественного критерия для анализа механизмов реакций. Правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда—Хоффмана также не универсальны для прогнозирования механизмов и стереохимии круговых перегруппировок циклополиеновых соединений, хотя эти перегруппировки относятся к типичным перидиклическим процессам. Для достаточно полного учета роли электронных и пространственных факторов требуется проведение квантово-химических расчетов критических участков ППЭ на высоком уровне приближения.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32551), фонда CRDF (грант RO-004-XI) и в рамках проекта поддержки исследований ведущих научных школ (грант НШ-945.2003.3). В.И.Минкин благодарит за поддержку фонд Александра фон Гумбольдта.

Литература

1. *Внутреннее вращение молекул*. (Под ред. В.Д.Орвилл-Томаса). Мир, Москва, 1974
2. D.G.Lister, J.M.Macdonald, N.L.Owen. *Internal Rotation and Inversion*. Academic Press, London, 1978
3. F.A.Cotton. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 257, (1968)
4. F.A.Cotton. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (Eds L.M.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. P. 377
5. V.I.Minkin, L.P.Olekhovich, Yu.A.Zhdanov. *Molecular Design of Tautomeric Compounds*. Reidel, Dordrecht; Boston, 1988
6. G.Binsch, H.Kessler. *Angew. Chem.*, **92**, 445 (1980)
7. J.Sandström. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, London, 1982
8. J.I.Kaplan, G.I.Fraenkel. *NMR of Chemically Exchanged Systems*. Academic Press, New York, 1980
9. M.Oki. *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*. VCH, Weinheim, 1985
10. C.L.Perrin, T.J.Dwyer. *Chem. Rev.*, **90**, 935 (1990)
11. R.H.Holm. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (Eds L.M.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. P. 317
12. G.Wilkinson, T.S.Piper. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 32 (1956)
13. T.S.Piper, G.Wilkinson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956)
14. M.J.Bennett Jr., F.A.Cotton, A.Davison, J.W.Faller, S.J.Lippard, S.M.Morehouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4371 (1966)
15. F.A.Cotton. *J. Organomet. Chem.*, **100**, 29 (1975)
16. B.E.Mann. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 3. Ch. 20. (Eds G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.V.Abel). Pergamon Press, New York, 1982. P. 89
17. R.F.Childs. *Tetrahedron*, **38**, 567 (1982)
18. C.W.Spangler. *Chem. Rev.*, **76**, 187 (1976)
19. P.Jutzi. *Chem. Rev.*, **86**, 983 (1986)

20. N.M.Sergeev. In *Progress in NMR Spectroscopy. Pt. 2.* (Eds J.W.Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe). Academic Press, New York, 1973. P. 71
21. Л.А.Федоров, Д.Н.Кравцов, А.С.Перегулов. *Успехи химии*, **50**, 1304 (1981)
22. В.А.Миронов, А.Д.Федорович, А.А.Ахрем. *Успехи химии*, **50**, 1272 (1981)
23. P.Jutzi. *Adv. Organomet. Chem.*, **26**, 217 (1986)
24. M.L.Hays, T.P.Hanusa. *Adv. Organomet. Chem.*, **40**, 117, (1996)
25. M.A.Beswick, J.S.Palmer, D.S.Wright. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 225 (1998)
26. P.Jutzi, N.Burford. *Chem. Rev.*, **99**, 969 (1999)
27. P.Jutzi, G.Reumann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2237 (2000)
28. N.T.Anh, M.Elian, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 110 (1978)
29. R.Hoffmann. *Angew. Chem.*, **94**, 725 (1982)
30. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, Р.Хоффманн. *Успехи химии*, **71**, 989 (2002)
31. V.I.Minkin, R.M.Minayev, Yu.A.Zhdanov. *Nonclassical Structures of Organic Compounds*. Mir, Moscow, 1987
32. J.D.Fisher, P.H.M.Budzelaar, P.J.Shapiro, R.J.Staples, G.P.A.Yap, A.L.Rheinhold. *Organometallics*, **16**, 871 (1997)
33. R.Breslow, G.Ryan, J.T.Groves. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 988 (1970)
34. G.L.Closs, A.M.Harrison. *J. Org. Chem.*, **37**, 1051 (1972)
35. R.Curci, V.Lucchini, G.Modena. *J. Org. Chem.*, **38**, 3149 (1973)
36. C.E.Wolfman, J.J.Ward. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 276 (1967)
37. M.Feigl, H.Kessler, A.Walter. *Chem. Ber.*, **111**, 2947 (1978)
38. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, Н.И.Борисенко, Ю.А.Жданов. *Докл. АН СССР*, **270**, 891 (1983)
39. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин, Л.П.Олехнович. *Журн. орг. химии*, **20**, 2306 (1984)
40. В.И.Минкин, И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, О.Е.Компан, А.Жунке. *Изв. АН. Сер. хим.*, 913 (1998)
41. V.A.Mironov, E.V.Sobolev, A.N.Elizarova. *Tetrahedron*, **19**, 1939 (1963)
42. H.P.Fritz, G.G.Kreiter. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 313 (1965)
43. Ю.А.Устынюк, А.В.Кисин, Д.Е.Оксиноид. *Журн. общ. химии*, **38**, 391 (1968)
44. Yu.A.Ustynyuk, A.V.Kisin, I.M.Pribytkova, A.Zarkin, A.A.Antonova. *J. Organomet. Chem.*, **42**, 47 (1972)
45. A.Bonny, R.D.Holmes-Smith, G.Hunter, S.R.Stobart. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1855 (1982)
46. G.A.Schembelov, Yu.A.Ustynyuk. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4189 (1974)
47. K.S.Replogle, B.K.Carpenter. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5751 (1984)
48. H.-M.Steuhl, C.Bornemann, M.Klessinger. *Chem. A Eur. J.*, **5**, 2404 (1999)
49. D.M.Heinekey, W.A.G.Graham. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 915 (1982)
50. I.D.Gridnev, O.L.Tok, M.E.Gurskii, Yu.N.Bubnov. *Chem. Eur. J.*, **2**, 1483 (1996)
51. В.А.Коптют, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **16**, 1977 (1980)
52. V.G.Shubin. *Top. Curr. Chem.*, **116–117**, 267 (1984)
53. Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. *Успехи химии*, **64**, 672 (1995)
54. A.J.Ashe III. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1233 (1970)
55. M.Stradiotto, M.A.Brook, M.J.McGlinchey. *New J. Chem.*, **23**, 317 (1999)
56. M.E.Gurskii, I.D.Gridnev, A.V.Buevich, Yu.N.Bubnov. *Organometallics*, **13**, 4658 (1994)
57. S.J.Heyes, C.M.Dobson. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 463 (1991)
58. L.S.F.Chao, H.K.Gupta, D.W.Hughes, J.F.Britten, S.Rigby, A.D.Bain, M.J.McGlinchey. *Organometallics*, **14**, 1139 (1995)
59. R.B.Larrabee. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1510 (1971)
60. В.Е.Манн, В.Ф.Тейлор, Н.А.Тейлор, Р.Вуд. *J. Organomet. Chem.*, **162**, 137 (1978)
61. J.F.Weidenborner, R.B.Larrabee, A.L.Bednowitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4140 (1972)
62. I.D.Gridnev, O.L.Tok, N.A.Gridneva, Yu.N.Bubnov, P.R.Schreiner. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1034 (1998)
63. R.F.Childs, S.Winstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6409 (1974)
64. M.Saunders, H.A.Jimenez-Vazquez. *Chem. Rev.*, **91**, 375 (1991)
65. J.A.Ross, R.P.Seiders, D.M.Lemal. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4325 (1976)
66. J.P.Snyder, T.A.Halgren. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2861 (1980)
67. G.D.Andrews, J.E.Baldwin. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4851 (1977)
68. A.Padwa. In *Rearrangements in Ground and Excited States. Vol. 3.* (Ed. P.de Mayo). Academic Press, New York, 1980. P. 501
69. F.-G.Kläerner. *Top. Stereochem.*, **15**, 1 (1984)
70. W.-D.Stohrer, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1661 (1972)
71. P.Margl, K.Schwarz, P.E.Bloch. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1177 (1994)
72. R.Blom, A.Haal, J.Weidlein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 266 (1985)
73. В.Е.Манн. *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 167 (1986)
74. Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. *Успехи химии*, **70**, 241 (2001)
75. W.D.Reents, B.S.Freiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 271 (1980)
76. K.Raghavachari, W.D.Reents, R.C.Haddon. *J. Comput. Chem.*, **7**, 265 (1986)
77. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, И.А.Юдилевич. *Журн. орг. химии*, **21**, 926 (1985)
78. S.Skokov, R.A.Wheeler. *J. Phys. Chem.*, **103**, 4261 (1999)
79. S.R.Gwaltlny, S.V.Rosokha, M.Head-Gordon, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3273 (2003)
80. K.Y.Lee, D.J.Kuchinka, J.K.Kochi. *Inorg. Chem.*, **29**, 4196 (1990)
81. А.Е.Мефед, С.М.Наги, Г.И.Бородкин, В.И.Маматюк, В.Г.Шубин. *Докл. АН СССР*, **297**, 133 (1987)
82. Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, М.Шакиров, В.Г.Шубин. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 153 (1993)
83. R.Rathore, S.V.Lindeman, J.K.Kochi. *Angew. Chem.*, **110**, 1665 (1998)
84. S.V.Rosokha, S.V.Lindeman, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1468 (2002)
85. A.Padwa, T.J.Blacklock. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1321 (1978)
86. H.Neunhoffer, R.Bopps, W.Diehl. *Liebigs Ann. Chem.*, 367 (1993)
87. M.Feigl, H.Kessler, D.Leibfritz, A.Walker. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1943 (1979)
88. H.Kessler, M.Feigl. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 2 (1982)
89. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, I.V.Dorogan, R.M.Minayev, N.Hakam, A.Zschunke, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 213 (1995)
90. V.I.Minkin, I.V.Dorogan, R.M.Minayev. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **398–399**, 237 (1997)
91. J.Tomasi, R.Cammi, O.F.J.Valle. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **234**, 401 (1991)
92. I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, I.V.Dorogan, R.M.Minayev, V.V.Negrebetskii, A.Zschunke, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 9 (1994)
93. V.I.Minkin, I.V.Dorogan. In *Proceedings of the 1st International Organic Chemistry Meeting*. Antakya, 2002. SC-5
94. A.Padwa, T.J.Blacklock. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2797 (1980)
95. A.Padwa, D.M.Cordowa, M.J.Pulwer. *J. Org. Chem.*, **56**, 4747 (1991)
96. G.Parkin, R.Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 142 (1994)
97. B.Coleman, N.Conrad, M.Baum, M.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7743 (1979)
98. Р.М.Миняев, И.А.Юдилевич, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **19**, 22 (1986)
99. V.I.Minkin, I.V.Dorogan, R.M.Minayev. *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 3 (2000)
100. K.Fukui. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 363 (1981)
101. R.P.Bell. *The Proton in Chemistry. Ch. 9*. Chapman and Hall, London, 1993
102. G.Maier, R.Emrich, H.-O.Kalinowski. *Angew. Chem.*, **97**, 427 (1985)
103. S.Sieber, P.v.R.Schleyer, A.H.Otto, J.Gauss, F.Reichel, D.Cremer. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 445 (1993)
104. R.Notario, J.Elguero. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1543 (1995)
105. H.Hogveen, P.B.J.Dressen. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1193 (1978)
106. В.А.Коптют, И.А.Шляйдер, И.С.Исаев. *Журн. орг. химии*, **7**, 852 (1971)
107. С.А.Осадчий, В.А.Дробыш, М.М.Шакиров, В.А.Маматюк, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **24**, 267 (1988)
108. Q.B.Broxterman, H.Hogveen, F.Kingma, F. van Bolhuis. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5722 (1985)
109. В.И.Минкин, И.А.Юдилевич, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **23**, 717 (1987)

110. M.N.Glukhovtsev, P.v.R.Schleyer, V.I.Minkin. *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 529 (1993)
111. F.-G.Kläerner, F.Adamsky. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 674 (1979)
112. I.V.Dorogan, V.I.Minkin, L.M.Novikova. *Mendeleev Commun.*, (5), (2003)
113. P.Jutzi, B.Neumann, G.Reumann, H.-G.Stammler. *Organometallics*, **17**, 1305 (1998)
114. W.W.Schoeller. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2233 (1984)
115. P.Jutzi, A.Seufert. *Chem. Ber.*, **112**, 2481 (1979)
116. P.Jutzi, J.Dühlhaus, B.Neumann, H.-G.Stammler. *Organometallics*, **15**, 747 (1996)
117. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **19**, 1004 (1983)
118. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, А.В.Кисин, И.С.Никишина, О.И.Михайлова, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 1502 (2002)
119. E.A.Jefferson, J.Warkentin. *J. Org. Chem.*, **59**, 463 (1994)
120. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **21**, 451 (1985)
121. R.W.Hoffmann, P.Schmidt, J.Backes. *Chem. Ber.*, **109**, 1918 (1976)
122. R.W.Hoffmann, J.Backes. *Chem. Ber.*, **109**, 1928 (1976)
123. R.J.Bushby, D.W.Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 688 (1979)
124. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, И.А.Юдильевич, М.Е.Клецкий. *Журн. орг. химии*, **24**, 2241 (1988)
125. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, Ю.А.Устынюк, Л.П.Олехнович, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **20**, 2626 (1984)
126. R.F.Childs, M.Zeya. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6418 (1974)
127. D.J.Field, D.W.Jones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 714 (1980)
128. M.J.Collet, D.W.Jones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1471 (1986)
129. D.W.Jones, R.J.Marmon. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 681 (1993)
130. Yu.N.Luzikov, N.M.Sergeyev, Yu.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 303 (1974)
131. C.Gaffney, A.G.Harrison. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2055 (1982)
132. C.Janiak, M.Schwichtenberg, F.E.Hahn. *J. Organomet. Chem.*, **365**, 37 (1989)
133. A.Bonny, S.R.Stobbard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 224 (1980)
134. P.Jutzi, H.Saleske, D.Buhl, H.Grohe. *J. Organomet. Chem.*, **252**, 29 (1983)
135. P.Jutzi. *J. Organomet. Chem.*, **400**, 1 (1990)
136. V.S.Shirio, Yu.A.Strelenko, Yu.A.Ustynyuk, N.N.Zemlyansky, K.A.Kocheshkov. *J. Organomet. Chem.*, **117**, 321 (1976)
137. M.Stradiotto, M.J.McGlinchey. *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 311 (2001)
138. L.Nyulaszi, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6872 (1999)
139. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин, Ю.А.Устынюк, Л.П.Олехнович. *Журн. орг. химии*, **20**, 207 (1984)
140. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2522 (1987)
141. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2797 (1985)
142. И.Е.Михайлов, О.Е.Компан, Ю.Т.Стручков, В.И.Минкин, Г.А.Душенко, А.А.Кленкин, Л.П.Олехнович. *Журн. орг. химии*, **23**, 1029 (1987)
143. В.И.Минкин, И.А.Юдильевич, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **23**, 1387 (1987)
144. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 1109 (1987)
145. V.I.Minkin, I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1181 (1988)
146. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, A.Zschunke, N.Hakam, C.Mügge, R.V.Skachkov, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 182 (1995)
147. P.Jutzi, K.-H.Schwartz, A.Mix. *Chem. Ber.*, **123**, 837 (1990)
148. R.T.Paine, R.W.Leight, D.E.Maier. *Inorg. Chem.*, **18**, 368 (1979)
149. P.Jutzi, H.Saleske. *Chem. Ber.*, **117**, 222 (1984)
150. W.W.Schoeller. *Z. Naturforsch., B*, **39**, 1767 (1984)
151. E.A.Avtonomov, K.Megges, S.Wocadlo, J.Lorberth. *J. Organomet. Chem.*, **524**, 253 (1996)
152. E.A.Avtonomov, K.Megges, X.Li, J.Lorberth, S.Wocadlo, W.Massa, K.Harms, A.Churakov, J.A.K.Howard. *J. Organomet. Chem.*, **544**, 79 (1997)
153. R.A.Bartlett, A.Cowley, P.Jutzi, M.M.Olmstead, H.-G.Stammler. *Organometallics*, **11**, 2837 (1992)
154. S.T.Abu-Orabi, P.Jutzi. *J. Organomet. Chem.*, **347**, 307 (1988)
155. Y.Ehleiter, G.Wolmershauser, H.Sitzmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 923 (1996)
156. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, Г.А.Душенко, И.А.Каменецкая, Л.П.Олехнович. *Докл. АН СССР*, **299**, 1399 (1988)
157. I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, I.A.Kamenetskaya, O.E.Kompan, Yu.T.Struchkov, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 83 (1991)
158. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, И.А.Каменецкая, Р.В.Скачков, А.Жунке, К.Мюгге, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1481 (1994)
159. R.P.Lutz. *Chem. Rev.*, **84**, 205 (1984)
160. A.J.Bard, A.H.Cowley, J.K.Lel, G.J.N.Thomas, N.C.Norman, P.Jutzi, C.P.Morley, E.Schluter. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1303 (1985)
161. И.Е.Михайлов, А.А.Кленкин, В.И.Минкин, Л.П.Олехнович. *Журн. орг. химии*, **22**, 865 (1986)
162. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **23**, 1125 (1987)
163. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, А.А.Кленкин, Г.А.Душенко, Л.П.Олехнович, Ю.А.Жданов. *Докл. АН СССР*, **287**, 1404 (1986)
164. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, А.А.Кленкин, Г.А.Душенко, О.Е.Компан, Ю.Т.Стручков, Л.П.Олехнович, Н.И.Борисенко. *Журн. орг. химии*, **24**, 2301 (1988)
165. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, А.А.Кленкин, Г.А.Душенко, О.Е.Компан, Ю.Т.Стручков. *Журн. орг. химии*, **26**, 28 (1990)
166. I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, I.D.Sadekov, A.Zschunke, V.I.Minkin. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **136–138**, 541 (1998)
167. V.I.Minkin, R.M.Minayev, J.A.Yudilevich. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **186**, 203 (1989)
168. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, А.А.Кленкин, Л.П.Олехнович. *Журн. орг. химии*, **22**, 1331 (1986)
169. I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, O.E.Kompan, Yu.T.Struchkov, A.Zschunke, C.Mügge, V.N.Droz, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 120 (1994)
170. И.А.Юдильевич, Р.М.Миняев, И.Е.Михайлов, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **27**, 1805 (1991)
171. Г.И.Бородкин, Е.Р.Сушарин, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2465 (1990)
172. C.M.Bates, C.P.Morley. *J. Organomet. Chem.*, **533**, 193 (1997)
173. W.R.McWhinnie, I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulf. Rep.*, **18**, 295 (1996)
174. R.M.Minayev, V.I.Minkin. *Can. J. Chem.*, **76**, 766 (1998)
175. V.I.Minkin, R.M.Minayev. *Chem. Rev.*, **101**, 1247 (2001)
176. В.И.Минкин, И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Ю.Е.Черныш. *Докл. АН*, **322**, 706 (1992)
177. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, Г.А.Душенко, А.А.Кленкин, Л.П.Олехнович. *Журн. орг. химии*, **24**, 1179 (1988)
178. V.I.Minkin, I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, J.A.Yudilevich, R.M.Minayev, A.Zschunke, K.Mügge. *J. Phys. Org. Chem.*, **4**, 31 (1991)
179. I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, A.V.Kisin, C.Mügge, A.Zschunke, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 85 (1994)
180. R.Breslow, J.W.Canary. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3950 (1991)
181. V.A.Kortuyug. *Top. Curr. Chem.*, **122**, 1 (1985)
182. V.H.Meier, R.R.Ernst. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6441 (1979)
183. Г.И.Бородкин, С.М.Наги, Ю.В.Гатиолов, М.М.Шакиров, Т.В.Рыбалова, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **28**, 1806 (1992)
184. J.Berson. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 152 (1968)
185. E.E.Cyganek. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1458 (1967)
186. J.F.Liebman, A.Greenberg. *Chem. Rev.*, **89**, 1225 (1989)
187. F.-G.Kläerner, J.E.Baldwin, B.M.Broline. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2857 (1982)
188. A.Kless, M.Nendel, S.Wilsey, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4524 (1999)
189. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, A.Zschunke, G.Reck, B.Schulz, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 222 (1999)
190. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, О.И.Михайлова, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 1265 (2002)
191. E.M.Arnett, R.A.Flowers. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 9 (1993)
192. M.I.Bruce. *Austr. J. Chem.*, **43**, 949 (1990)
193. T.Kitagawa, T.Tanaka, Y.Takata, K.Takeuchi. *Tetrahedron*, **53**, 9965 (1997)

194. K.Takeuchi, T.Kitagawa, A.Miyabo, H.Hort, K.Komatsu. *J. Org. Chem.*, **58**, 5802 (1993)
195. A.Miyabo, T.Kitagawa, K.Takeuchi. *J. Org. Chem.*, **58**, 2428 (1993)
196. E.M.Arnett, K.Amarnath, N.G.Harvey, H.-P.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 344 (1990)
197. E.M.Arnett, S.Venimadhavan, K.Amarnath. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5598 (1992)
198. J.Paoou, P.M.Robinson, C.I.E.Watt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999 (1995)
199. M.Feigel, H.Kessler. *Tetrahedron*, **32**, 1575 (1976)
200. T.Kitagawa, Y.Okazaki, T.Mori, M.Matsidou, T.Sugie, K.Takeuchi. *J. Org. Chem.*, **62**, 888 (1997)
201. V.I.Minkin, M.N.Glukhovtsev, B.Ya.Simkin. *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic Structural Aspects*. Wiley, New York, 1994
202. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, A.Zschunke, N.Hakam, C.Mügge, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 50 (1997)
203. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, A.Zschunke, N.Hakam, C.Mügge, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 133 (1995)
204. M.E.Gurskii, I.D.Gridnev, A.V.Geiderich, A.V.Ignatenko, Yu.N.Bubnov, V.I.Mstislavskii, Yu.A.Ustynyuk. *Organometallics*, **11**, 4056 (1992)
205. M.E.Gurskii, I.D.Gridnev, Y.V.Ill'ichev, A.V.Ignatenko, Yu.N.Bubnov. *Angew. Chem.*, **104**, 762 (1992)
206. A.J.Ashe III. *J. Org. Chem.*, **37**, 2053 (1972)
207. R.B.Larrabee. *J. Organomet. Chem.*, **74**, 313 (1974)
208. R.W.Hoffmann, K.R.Eicken, H.J.Luthard, B.Dittrich. *Tetrahedron Lett.*, 3789 (1969)
209. P.J.Battye, D.W.Jones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1479 (1986)
210. F.-G.Klürner, M.Wette. *Chem. Ber.*, **111**, 282 (1978)
211. I.D.Gridnev, P.R.Schreiner, M.E.Gurskii, Yu.N.Bubnov, A.O.Krasavin, V.I.Mstislavskii. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2507 (1998)
212. I.D.Gridnev, P.R.Schreiner, O.L.Tok, Yu.N.Bubnov. *Chem.-Eur. J.*, **5**, 2828 (1999)
213. О.Е.Компан, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, Л.П.Олехнович, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **21**, 2032 (1985)
214. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2028 (1987)
215. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, Р.В.Скачков, А.А.Кленкин, Л.Н.Диваева, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 790 (1994)
216. Г.А.Душенко, Р.В.Скачков, И.Е.Михайлов, Л.Н.Диваева, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1076 (1994)
217. И.Е.Михайлов, А.А.Кленкин, Г.А.Душенко, Р.В.Скачков, А.Жунке, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1074 (1994)
218. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, Р.В.Скачков, А.Жунке, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **32**, 1003 (1996)
219. Г.А.Душенко, Р.В.Скачков, И.Е.Михайлов, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **33**, 465 (1997)
220. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, А.Жунке, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **34**, 1176 (1998)
221. S.Magen, J.Oren, B.Fuchs. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3369 (1984)
222. B.Fuchs, Y.Belsky, E.Tartakovsky, J.Zizushvily. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 778 (1982)
223. P.Jutzi, G.Reumann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2237 (2000)
224. I.E.Mikhailov, O.E.Kompan, G.A.Dushenko, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 121 (1991)
225. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, O.E.Kompan, A.Zschunke, G.Reck, B.Schulz, C.Mügge, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 127 (1997)
226. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, Г.Рек, Б.Шульц, А.Жунке, Н.Н.Харабаев, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 1024 (2002)
227. Н.Н.Харабаев, Р.Н.Борисенко, Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 210 (2002)
228. A.A.Zeijden. *J. Organomet. Chem.*, **518**, 147 (1996)
229. R.L.Halterman. *Chem. Rev.*, **92**, 965 (1992)
230. J.Okuda, T.Eberle, T.P.Spaniol, V.Piquet-Faure. *J. Organomet. Chem.*, **591**, 127 (1999)
231. C.Müller, D.Lilge, M.O.Kristen, P.Jutzi. *Angew. Chem.*, **112**, 800 (2000)
232. P.Jutzi, T.Redeker, B.Neumann, H.-G.Stammler. *Organometallics*, **15**, 4153 (1996)
233. P.Jutzi, C.Müller, B.Neumann, H.-G.Stammler. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 180 (2001)
234. C.Müller, D.Vos, P.Jutzi. *J. Org. Chem.*, **600**, 127 (2000)
235. P.Jutzi, J.Dahlhaus. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 179 (1994)
236. P.Jutzi, U.Siemeling. *J. Organomet. Chem.*, **500**, 175 (1995)
237. P.Jutzi, T.Redeker. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 663 (1998)
238. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, A.Zschunke, G.Reck, B.Schulz, C.Mügge, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 67 (1999)
239. Г.А.Душенко, И.Е.Михайлов, Г.Рек, Б.Шульц, А.Жунке, В.И.Минкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 85 (2001)
240. M.L.Kee. In *Encyclopedia of Computational Chemistry. Vol. 2*. (Ed. P.v.R.Schleyer). Wiley, New York, 1998. P. 1002
241. R.Hoffmann, V.I.Minkin, B.K.Carpenter. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **133**, 117 (1996)

CIRCUMAMBULATORY REARRANGEMENTS OF CYCLOPOLYENES CONTAINING ELEMENT-CENTRED MIGRANTS

V.I.Minkin, I.E.Mikhailov, G.A.Dushenko, A.Zschunke

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243-4667

Institute of Chemistry, Humboldt University

2, Brook Taylor Str., 12489 Berlin, Germany, Fax +49(30)2093-7561

Data on the circumambulatory rearrangements caused by rapid migration of substituents formed by group 13–17 elements of the Periodic System around the 3- to 9-membered cyclopolyene rings are surveyed and described systematically. Depending on the size of the ring, the nature of the migrating group, substituents in the ring and the medium, the rate constants of the circumambulatory rearrangements cover a wide range from 10^6 to 10^{-8} s $^{-1}$ at room temperature. Particular attention is given to the analysis of diverse rearrangement mechanisms ([1,*j*]-, [2,3]- and [3,3]-sigmatropic shifts, haptotropic rearrangements and ionisation – recombination) and to the correlation of these mechanisms with the structural characteristics of the rearranging compounds.

Bibliography — 241 references.

Received 24th April 2003