

3,3-СИГМАТРОПНЫЕ СДВИГИ АЛЛИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПО ПЕРИМЕТРУ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОГО КОЛЬЦА

© 2020 г. Г. А. Душенко^{a,*}, И. Е. Михайлов^{a,b}, О. И. Михайлова^a,
Р. М. Миняев^a, В. И. Минкин^a

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

^b Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия
*e-mail: dushenko@ipoc.sfedu.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 2019 г.

После доработки 5 июля 2019 г.

Принято к печати 7 июля 2019 г.

Методом ЯМР исследованы обратимые невырожденные 3,3-сигматропные сдвиги аллильной группы по периметру пятичленного кольца в аллильных производных 5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиена ($\Delta G^{\circ\ddagger} = 28.5\text{--}30.2$ ккал/моль, *o*-дихлорбензол- d_4). Методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) показано, что вырожденные миграции аллильной группы в родственном 5-аллил-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиене должны происходить по механизму 3,3-сигматропных сдвигов через переходные состояния с конформацией шестичленного кольца типа *кресла* или *ванны* с близкими барьерами $\Delta G^{\circ\ddagger} = 27.4$ или 27.7 ккал/моль, соответственно. Рассчитанный более высокий барьер альтернативных 1,5-сигматропных сдвигов аллильной группы ($\Delta G^{\circ\ddagger} = 30.8$ ккал/моль) указывает на энергетическую предпочтительность ее миграций по пути 3,3-сдвигов.

Ключевые слова: перегруппировки Коупа, температурно-зависимые спектры ЯМР аллилциклопентадиенов, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X20020018

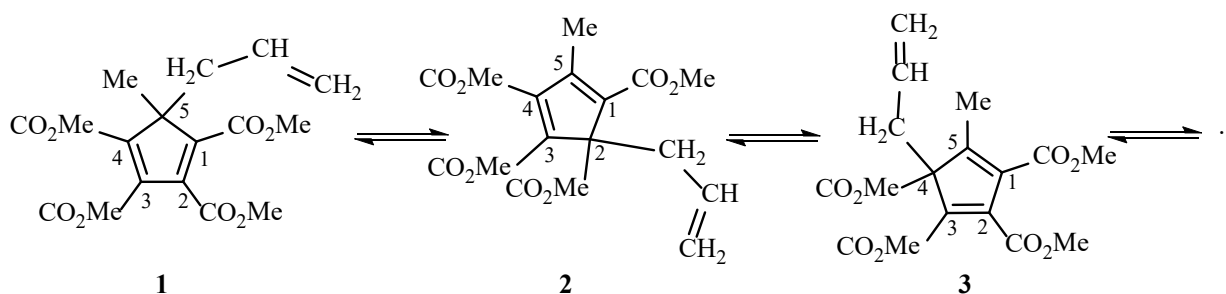
Перегруппировки Коупа, связанные с необратимыми сдвигами аллильных групп, широко используются в органическом синтезе, в частности, при получении природных соединений [1]. С другой стороны, структурно нежесткие циклопентадиены вследствие обратимых миграций органических и элементоорганических групп по периметру пятичленного кольца могут рассматриваться как прототипы молекулярных роторных моторов [2–5], а производные циклопентадиена с метоксикарбонильными заместителями используются при получении широкого ряда металлокомплексов [6], стереоселективных катализаторов в органическом синтезе [7, 8], комплексов с переносом заряда и допантов в молекулярной электронике [9]. В связи с этим, синтез аллильных производных метилте-

траметоксикарбонилциклопентадиена и изучение протекающих в них ранее неизвестных обратимых круговых перегруппировок Коупа представляют собой актуальную задачу.

Нами при взаимодействии таллиевой соли 5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиена с аллилбромидом в ацетонитриле были получены аллильные производные 5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиена в виде смеси изомеров **1–3** (схема 1). Изомеры **1–3** были препаративно выделены в индивидуальном виде путем хроматографии и многократной кристаллизации. Строение полученных соединений было доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии.

Спектр ЯМР ^1H изомера **1** благодаря C_s -симметрии существенно отличается от спектров

Схема 1.



изомеров **2** и **3**. Выбор между структурами **2** и **3** удалось провести в результате анализа сигналов аллильного фрагмента. Из-за различия в химическом окружении метиленовых протонов при sp^3 -гибризованном атоме углерода циклопентадиенового (*Sp*) кольца в изомере **3** (в соседних положениях находятся группы CO_2Me и Me) протоны CH_2 -группы обнаруживают диастереотопное расщепление ($\Delta\delta = 0.18$ м. д., $J_{\text{gem}} = 14.5$ Гц, C_6D_6), а так как имеет место еще и спин-спиновое взаимодействие с олефиновым протоном (${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), то они проявляются в виде двух квартетов, т. е. имеют мультиплетность, равную 8. В изомере **2** различие в химическом окружении CH_2 -группы невелико (в соседних положениях находятся группы CO_2Me и диастереотопное расщепление между протонами метиленовой группы не проявляется), поэтому ее протоны проявляются в виде дублета (3.50 м. д., ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, C_6D_6) из-за спин-спинового взаимодействия с олефиновым протоном аллильного фрагмента.

Данные ЯМР ${}^{13}\text{C}$ изомера **2** (C_6D_6) подтверждают правильность отнесения сигналов в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$. В спектре монорезонанса ${}^{13}\text{C}$ атом C_{sp^3} *Sp*-кольца (66.48 м. д.) проявляется в виде сложного мультиплета из-за спин-спинового взаимодействия с протонами метиленовой и олефиновой ($=\text{CH}$) групп. Селективное облучение CH_2 - и $=\text{CH}$ -групп позволяет наблюдать сигнал этого атома углерода в виде дублета (${}^3J_{\text{CH}} = 3.5$ Гц) и триплета (${}^2J_{\text{CH}} = 5.6$ Гц). При этом КССВ с протонами метильной группы (${}^4J_{\text{CH}}$), разделенными с атомом C_{sp^3} *Sp*-кольца четырьмя связями, не проявляется.

Выдерживание *o*-дихлорбензольных- d_4 растворов каждого из изомеров **1–3** при $353\text{--}403$ К в течение $0.5\text{--}3$ ч. приводит, по данным ЯМР ${}^1\text{H}$, к одной и той же равновесной смеси с соотношением **1:2:3** = $0.10:0.45:0.45$. При нагревании изомера **1** в первую

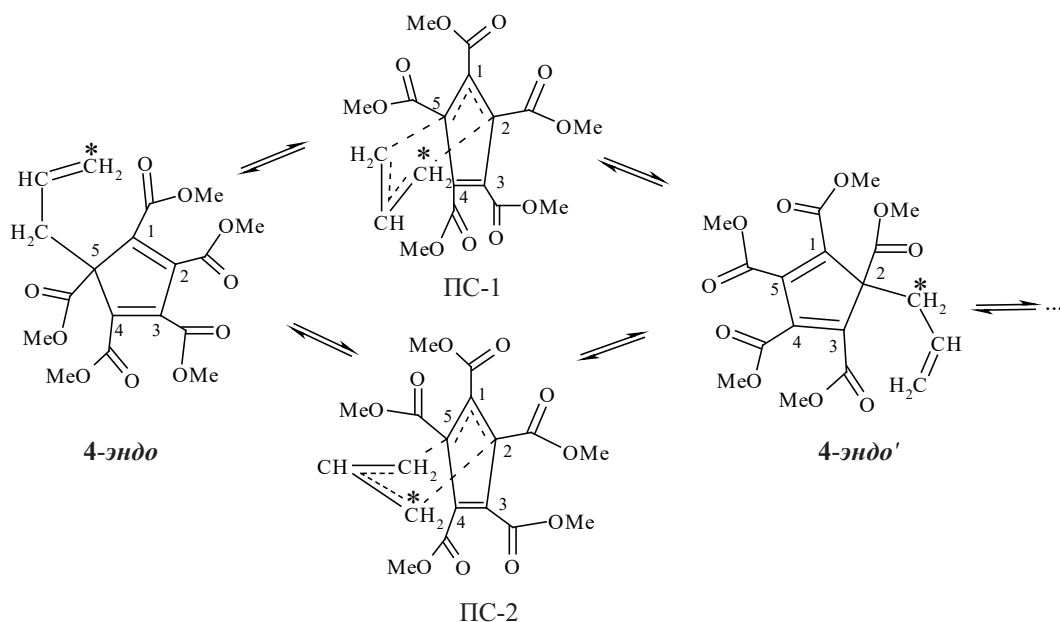
очередь образуется изомер **2**, а затем изомер **3**. Подобным образом, из изомера **3** в первую очередь образуется изомер **2**, а затем изомер **1**. Изучение временной зависимости спектров ЯМР ${}^1\text{H}$ изомеров **1–3** указывает на то, что их взаимопревращение происходит путем обратимых невырожденных 3,3-сигматропных сдвигов аллильной группы (перегруппировок Коупа) по периметру пятичленного кольца **1** \rightleftharpoons **2** \rightleftharpoons **3**. При этом отсутствует концентрационная зависимость динамики спектров ЯМР ${}^1\text{H}$ соединений **1–3**, что указывает на внутримолекулярный характер данного процесса (схема 1).

Кинетические и активационные параметры данных перегруппировок были определены путем изучения временной зависимости спектров ЯМР ${}^1\text{H}$ соединений **1–3** в *o*-дихлорбензоле- d_4 в температурном интервале $353\text{--}403$ К: **1** \rightarrow **2** $\Delta H^\ddagger = 25.7 \pm 0.6$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -9.5 \pm 0.8$ э. е., $\Delta G^{\circ\ddagger} = 28.5$ ккал/моль, $k_{403} = 8.1 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$; **2** \rightarrow **1** $\Delta H^\ddagger = 26.9 \pm 0.7$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -9.5 \pm 1.0$ э. е., $\Delta G^{\circ\ddagger} = 29.7$ ккал/моль, $k_{403} = 1.8 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$; **2** \rightarrow **3** $\Delta H^\ddagger = 27.9 \pm 0.6$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -7.8 \pm 0.9$ э. е., $\Delta G^{\circ\ddagger} = 30.2$ ккал/моль, $k_{403} = 1.1 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$; **3** \rightarrow **2** $\Delta H^\ddagger = 27.8 \pm 0.8$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -8.1 \pm 1.0$ э. е., $\Delta G^{\circ\ddagger} = 30.2$ ккал/моль, $k_{403} = 1.1 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$.

В полученном по ранее описанной методике [10] 5-аллил-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиене **4** нам не удалось зафиксировать методом динамического ЯМР ${}^1\text{H}$ вырожденные миграции аллильной группы при нагревании его растворов в *o*-дихлорбензоле- d_4 вплоть до 433 К.

Для подтверждения механизма взаимопревращений изомеров **1–3** и определения возможности вырожденных миграций аллильной группы в соединении **4**, которые могут быть связаны с 1,5-, 1,3-, 3,3-сигматропными сдвигами по периметру пятичленного кольца или процессом диссоциации

Схема 2.



и-рекомбинации, нами при помощи метода DFT B3LYP/6-311++G(d,p) были проведены расчеты соответствующих путей реакций в газовой фазе.

По данным расчетов, конформер **4-эндо** с *эндо*-расположением аллильной группы относительно кольца цикlopentadiена устойчивее на $\Delta E_{ZPE} = 3.4$ ккал/моль, чем конформер **4-экзо** (схемы 2, 3).

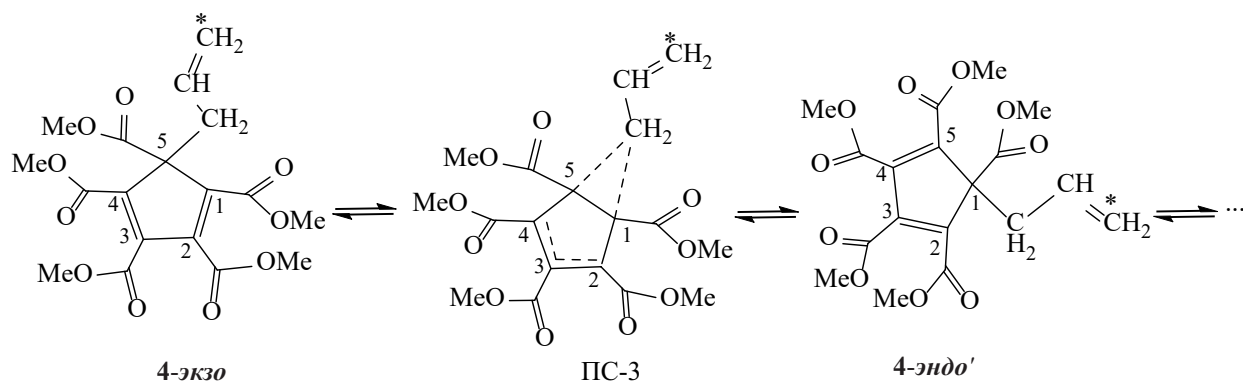
По данным расчетов, 3,3-сигматропные сдвиги аллильной группы по периметру кольца цикlopentadiена в конформере **4-эндо** могут осуществляться двумя путями: через переходные состояния с конформацией шестичленного кольца типа *кресла* (ПС-1) или *ванны* (ПС-2) с близки-

ми энергетическими барьерами $\Delta G^{\ddagger} = 27.4$ или 27.7 ккал/моль соответственно (схема 2, см. таблицу).

В менее устойчивом конформере **4-экзо**, по данным расчетов, должны осуществляться 1,5-сигматропные сдвиги аллильной группы по периметру кольца цикlopentadiена через переходное состояние ПС-3 с активационным барьером $\Delta G^{\ddagger} = 30.8$ ккал/моль, который на 3.4 ккал/моль выше, чем барьер 3,3-сдвигов, что указывает на энергетическую предпочтительность пути перегруппировок Коупа в соединении **4** (схема 3, см. таблицу).

Структурам, отвечающим механизмам 1,3-сигматропных сдвигов и диссоциации-рекомбинации

Схема 3.



Полные и относительные энергии структур основного состояния **4-эндо** и **4-экзо** и переходных состояний ПС-1–ПС-3 миграций аллильной группы, рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе^{а,б}

Структура	$E_{\text{полн}}$, а. е.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ΔG° , ккал/моль	ω_1 , см ⁻¹
4-эндо	-1450.59605	0	0	23
ПС-1	-1450.55156	26.5	27.4	-193
ПС-2	-1450.55086	26.8	27.7	-105
4-экзо	-1450.59078	3.4	3.9	17
ПС-3	-1450.53904	34.1	34.7	-277

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

^б $E_{\text{ЗРЕ}} = -1450.23036$, $G^\circ = -1450.29621$ а. е. (**4-эндо**).

для миграций аллильных групп в соединении **4**, не соответствуют локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии, что свидетельствует о низкой вероятности протекания перегруппировок по данным путям.

Данные расчетов находятся в хорошем соответствии с экспериментом для соединения **4**, в котором в шкале времени динамического ЯМР не удалось наблюдать круговые миграции аллильной группы, и родственных соединений **1–3**, барьеры 3,3-сигматропных сдвигов аллильной группы в которых находятся в пределах $\Delta G^\circ \neq = 28.5–30.2$ ккал/моль.

Ранее было обнаружено, что высокотемпературные сдвиги аллильной группы по циклопропенильному кольцу в 1,2-дифенил-3-аллил-3-метилциклопропене происходят как двухстадийные перегруппировки Коупа, включающие стабильные синглетные бирадикальные интермедиаты [11]. В системе циклопентадиена, как нами было показано ранее [2, 12–18], круговые миграции алкильных, ацильных, нитро-, О-, S-, Se-, Те-центрированных групп и галогенов протекают по механизму 1,5-сигматропного сдвига, арилазогрупп – через образование тесных ионных пар, а изо(тио, селено)цианато-, амидинильных, ацилокси- и дитиоацилокси групп – как гетеро-Коуповские перегруппировки.

Таким образом, методом ЯМР и DFT расчетами показано, что в аллильных производных 5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиена и в 5-аллил-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиене протекают обратимые невырожденные и вырожденные 3,3-сигматропные сдвиги

аллильной группы по периметру пятичленного кольца с энергетическими барьерами $\Delta G^\circ \neq = 27.4–30.2$ ккал/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H (250.13 МГц) и ¹³C (62.90 МГц) регистрировали на приборе Bruker DPX-250. Квантово-химические расчеты выполняли методом DFT с трехпараметрическим потенциалом B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311++G(d,p) в газовой фазе с использованием программного пакета Gaussian-09. Идентификацию всех стационарных точек осуществляли путем расчета матрицы Гессе.

Аллильные производные 5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиена (1–3). К раствору 2.06 г (0.004 моль) таллиевой соли 5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиена [8] в 50 мл ацетонитрила при комнатной температуре и перемешивании прибавляли 0.4 мл (0.005 моль) аллилбромид в 10 мл ацетонитрила. После 3 ч перемешивания при комнатной температуре осадок TiBr отфильтровывали. Растворитель удаляли в вакууме, остаток (смесь изомеров **1–3**, 1.41 г, выход 86%) для выделения изомеров в индивидуальном виде хроматографировали на силиохроме (элюент – хлороформ–гексан, 1:1), отбирая фракции с R_f 0.80, 0.70 и 0.65. После удаления элюента твердые остатки многократно перекристаллизовывали из гексана.

5-Алил-5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиен (1). Выход 0.17 г (12%),

R_f 0.80, бесцветные кристаллы, т. пл. 104–105°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1625 (C=C); 1715, 1745, 1765 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 1.45 с (3H, CH_3), 3.30 с (6H, CO_2CH_3), 3.35 с (6H, CO_2CH_3), 3.45 д (2H, CH_2 , $J = 7.0$ Гц), 4.45 д (2H, CH_2 , $J = 5.0$ Гц), 4.93–5.25 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_6\text{d}_4\text{Cl}_2$ -1,2), δ , м. д.: 1.51 с (3H, CH_3), 3.38 д (2H, CH_2 , $J = 6.5$ Гц), 3.46 с (6H, CO_2CH_3), 3.50 с (6H, CO_2CH_3), 4.37 д (2H, CH_2 , $J = 6.3$ Гц), 4.87–5.10 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$). Найдено, %: C 57.80; H 5.43. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 57.95; H 5.72.

5-Аллил-2-метил-1,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен (2). Выход 0.30 г (21%), R_f 0.70, бесцветные кристаллы, т. пл. 94–95°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1630 (C=C); 1720, 1745, 1770 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 2.27 с (3H, CH_3), 3.24 с (3H, CO_2CH_3), 3.25 с (3H, CO_2CH_3), 3.29 с (3H, CO_2CH_3), 3.39 с (3H, CO_2CH_3), 3.50 д (2H, CH_2 , $J = 7.0$ Гц), 4.70–5.70 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 4.90 д (2H, CH_2 , $J = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_6\text{d}_4\text{Cl}_2$ -1,2), δ , м. д.: 2.24 с (3H, CH_3), 3.04 д (2H, CH_2 , $J = 5.5$ Гц), 3.21 с (3H, CO_2CH_3), 3.33 с (3H, CO_2CH_3), 3.35 с (3H, CO_2CH_3), 3.41 с (3H, CO_2CH_3), 4.58–5.13 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 4.73 д (2H, CH_2 , $J = 4.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6), δ_{C} , м. д.: 13.62 (CH_3), 36.32 (CH_2), 51.11 (OCH_3), 51.77 (OCH_3), 51.92 (OCH_3), 52.43 (OCH_3), 66.48 (C), 118.01 ($=\text{CH}_2$), 131.15 ($\text{CH}=\text{C}$), 138.15 ($=\text{C}$), 141.81 ($=\text{C}$), 148.48 ($=\text{C}$), 152.33 ($=\text{C}$), 162.24 (C=O), 163.30 (C=O), 164.48 (C=O), 168.43 (C=O). Найдено, %: C 57.78; H 5.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 57.95; H 5.72.

5-Аллил-1-метил-2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен (3). Выход 0.49 г (35%), R_f 0.65, бесцветные кристаллы, т. пл. 91–92°C. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1625 (C=C); 1725, 1740, 1775 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 2.07 с (3H, CH_3), 2.95–3.40 м (2H, CH_2), 3.05 с (3H, CO_2CH_3), 3.15 с (3H, CO_2CH_3), 3.24 с (3H, CO_2CH_3), 3.59 с (3H, CO_2CH_3), 4.70–5.20 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 4.80 к (2H, CH_2 , $J = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_6\text{d}_4\text{Cl}_2$ -1,2), δ , м. д.: 2.18 с (3H, CH_3), 3.00–3.29 м (2H, CH_2), 3.31 с (3H, CO_2CH_3), 3.42 с (3H, CO_2CH_3), 3.49 с (3H, CO_2CH_3), 3.66 с (3H, CO_2CH_3), 4.65–5.18 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 4.84 к (2H, CH_2 , $J = 5.8$ Гц). Найдено, %: C 58.03; H 5.38. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 57.95; H 5.72.

5-Аллил-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиен (4) получали аналогично взаимодействием таллиевой соли 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена [8] с аллилбромидом. Выход 1.19 г (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 86–87°C (т. пл. 86.0–86.5°C [10]). Спектр ЯМР ^1H ($\text{C}_6\text{d}_4\text{Cl}_2$ -1,2), δ , м. д.: 3.44 с (3H, CO_2CH_3), 3.50 с (6H, CO_2CH_3), 3.64 с (6H, CO_2CH_3), 5.42 д (2H, CH_2 , $J = 4.8$ Гц), 4.72–5.04 м (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 3.25 д (2H, CH_2 , $J = 7.5$ Гц).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания Министерства образования и науки России (проект № 4.844.2017/4.6) и в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14 (направление «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», № госрегистрации АААА-А18-118011290115-6, И.Е. Михайлов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hiersemann M., Jaschinski T.* // *Comprehensive Chirality*. 2012. Vol. 2. P. 625. doi 10.1016/B978-0-08-095167-6.00213-5
2. *Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А.* // *Усп. хим.* 2003. Т. 72. P. 978; *Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2003. Vol. 72. P. 867. doi 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848
3. *Gridnev I.D., Rosario M.K.C.* // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 4519. doi 10.1021/om050039i
4. *Bulo R.E., Allaart F., Ehlers A.W., de Kanter F.J.J., Schakel M., Lutz M., Spek A.L., Lammertsma K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 12169. doi 10.1021/ja0627895
5. *Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 1. P. 21. doi 10.1016/j.mencom.2015.01.007
6. *Bruce M.I., White A.H.* // *Australian J. Chem.* 1990. Vol. 43. N 6. P. 949. doi 10.1071/CH9900949
7. *Gheewala C.D., Collins B.E., Lambert T.H.* // *Science*. 2016. Vol. 351. N 6276. P. 961. doi 10.1126/science.aad0591

8. Gheewala C.D., Radtke M.A., Hui J., Hon A.B., Lambert T.H. // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. P. 4227. doi 10.1021/acs.orglett.7b01867
9. Jayanty S., Kumar D.B.K., Radhakrishnan T.P. // *Synth. Met.* 2000. Vol. 114. P. 37. doi 10.1016/S0379-6779(00)00204-6
10. Qiu C., Wu M., Zhou Z. // *Chem. J. Chin. Univ.* 1987. Vol. 8. N 8. P. 712.
11. Padwa A., Blacklock T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. N 4. P. 1321. doi 10.1021/ja00472a064
12. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Садеков И.Д., Максименко А.А., Черныш Ю.Е. // Докл. АН. 1992. Т. 322. № 4. С. 706.
13. Михайлов И.Е., Минкин В.И., Кленкин А.А., Душенко Г.А., Компан О.Е., Стручков Ю.Т., Яновский А.И., Олехнович Л.П., Борисенко Н.И. // *ЖОрХ.* 1988. Т. 24. Вып. 11. С. 2301.
14. Mikhailov I.E., Kompan O.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. // *Mendeleev Commun.* 1991. Vol. 1. N 4. P. 121. doi 10.1070/MC1991v001n04ABEH000074
15. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Kisin A.V., Mugge C., Zschunke A., Minkin V.I. // *Mendeleev Commun.* 1994. Vol. 4. N 3. P. 85. doi 10.1070/MC1994v004n03ABEH000358
16. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. АН. 2018. Т. 479. № 6. С. 634; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. // *Doklady Chem.* 2018. Vol. 479. N 2. P. 53. doi 10.1134/S0012500818040067
17. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 9. С. 2043; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minkin V.I., Minyaev R.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 9. P. 2043. doi 10.1007/s11172-015-1115-z
18. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. N 17. P. 1181. doi 10.1039/C39880001181

3,3-Sigmatropic Shifts of Allyl Group Along Cyclopentadiene Ring Perimeter

G. A. Dushenko^{a,*}, I. E. Mikhailov^{a,b}, O. I. Mikhailova^a, R. M. Minyaev^a, V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Science,

Rostov-on-Don, 344006 Russia

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

Received July 5, 2019; revised July 5, 2019; accepted July 7, 2019

Reversible non-degenerate 3,3-sigmatropic shifts of the allyl group along the perimeter of the five-membered ring occurring with energy barriers $\Delta G^{\ddagger} = 28.5\text{--}30.2$ kcal/mol (*o*-dichlorobenzene-*d*₄) were detected in the allyl derivatives of 5-methyl-1,2,3,4-tetramethoxycarbonylcyclopentadiene by NMR method. Using DFT B3LYP/6-311++G(d,p) method, it was shown that degenerate migrations of the allyl group in the related 5-allyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonylcyclopentadiene should occur through a 3,3-sigmatropic shift mechanism via transition states with conformation of a six-membered ring like a *chair* or a *boat* with close barriers $\Delta G^{\ddagger} = 27.4$ or 27.7 kcal/mol, respectively. The calculated higher barrier of alternative 1,5-sigmatropic shifts of the allyl group ($\Delta G^{\ddagger} = 30.8$ kcal/mol) indicates the energy preference of its migrations along the path of 3,3-shifts.

Keywords: Cope rearrangements, temperature-dependent NMR spectra of allylcyclopentadienes, DFT calculations