

КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 5-ГАЛОГЕН-1,2,3,4,5-ПЕНТАФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

© 2020 г. Г. А. Душенко*, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин

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

*e-mail: gadushenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 02 июля 2020 г.

После доработки 14 июля 2020 г.

Принята к публикации 18 июля 2020 г.

Квантовохимическими расчетами SAM-B3LYP/Def2TZVP показано, что внутримолекулярные миграции галогенов в 5-галоген-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенах (C_5Ph_5Hlg , $Hlg = F, Cl, Br, I$) происходят в хиральной конформации молекул с пропеллерным расположением фенильных групп по механизму 1,5-сигматропных сдвигов по периметру пятичленного кольца через асимметрические переходные состояния с энергетическими барьерами ΔE_{ZPE}^\ddagger 42.5 (F), 26.2 (Cl), 20.2 (Br), 15.2 (I) ккал/моль, что согласуется с данными динамического ЯМР. При этом энантиомеры *P* и *M* могут легко взаимопревращаться (ΔE_{ZPE}^\ddagger 1.7–3.7 ккал/моль) за счет синхронных флип-вращений фенильных групп. Рассчитанные барьеры альтернативных 1,3-сдвигов галогенов в C_5Ph_5Hlg значительно выше, чем 1,5-сдвигов: ΔE_{ZPE}^\ddagger 60.7 (F), 38.6 (Cl), 32.0 (Br), 27.9 (I) ккал/моль.

Ключевые слова: фтор-, хлор-, бром-, иод-пентафенилциклопентадиены, перегруппировки, молекулярные пропеллеры, хиральность, расчеты DFT.

DOI: 10.31857/S0514749220100122

Установление строения и изучение структурной нежесткости пентаарилциклопентадиенил галогенидов имеет большое значение, поскольку они являются прекурсорами широкого ряда циклопентадиеновых соединений с полезными для практического использования свойствами, в том числе, и комплексов, способных выступать в качестве прототипов молекулярных моторов [1–5]. Кроме того, многочисленные металлокомплексы на основе пентаарилциклопентадиенильных лигандов широко используются в качестве катализаторов асимметрических реакций циклоприсоединения и ряда других важных процессов [1, 6], являются высокоэффективными люминофорами и соединениями с нелинейными оптическими свойствами [7–9], а сам пентафенилциклопентадиен относится к классу флуоресцентных молекулярных роторов, в которых эмиссия индуцируется внутри- и межмолекулярными взаимодействиями фенильных колец [10].

Ранее нами при помощи методов ЯМР 1H , ^{13}C были обнаружены и исследованы внутримолекулярные миграции галогенов в соответствующих производных циклопентадиена. Так, было показано, что в системе толилтетрафенилциклопентадиена хлор и бром перемещаются по периметру кольца циклопентадиена с энергетическими барьерами ΔG_{25C}^\ddagger 25.9 и 18.1 ккал/моль соответственно [11–13]. Миграции хлора и брома по периметру колец пентаметоксикарбонил- и алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиенов протекают с барьерами 25.7–27.3 и 16.2–22.9 ккал/моль соответственно [14]. Круговые перегруппировки иода в 5-иодциклопентадиене происходят значительно быстрее и требуют преодоления барьера 14 ккал/моль [15], а при приложении вращающегося электрического поля это соединение, согласно расчетам DFT, ведет себя как прототип молекулярного мотора роторного типа с быстрым ($k_{298} \approx 630 \text{ c}^{-1}$) однонаправленным движе-

Полные и относительные энергии структур основных состояний 5-галоген-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенов **1a–d** и переходные состояния миграций галогенов в них в газовой фазе, рассчитанные методом CAM-B3LYP/Def2TZVP^{a–c}.

№ соединения	$E_{\text{полн}}$, а.е.	$\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$, ккал/моль	ω_1 , см ⁻¹
1a	-1448.32371	0	19
ПС 3a	-1448.25329	42.5	-717
ПС 4a	-1448.22319	60.7	-347
ПС 5a	-1448.31759	3.7	-24
ПС 6a	-1448.24807	45.3	-752
1b	-1808.68406	0	14
ПС 3b	-1808.64051	26.2	-468
ПС 4b	-1808.62001	38.6	-196
ПС 5b	-1808.68008	2.4	-23
1c	-3922.73668	0	16
ПС 3c	-3922.70280	20.2	-379
ПС 4c	-3922.68332	32.0	-179
ПС 5c	-3922.73303	2.1	-24
1c (растворитель C ₆ H ₅ Cl)	-3922.74403	0	16
ПС 3c (растворитель C ₆ H ₅ Cl)	-3922.71131	19.5	-296
1d	-1646.16402	0	19
ПС 3d	-1646.13832	15.2	-329
ПС 4d	-1646.11743	27.9	-232
ПС 5d	-1646.16084	1.7	-25

^a $E_{\text{полн}}$ – полная энергия, 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль;

^b $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ – относительная энергия с учетом энергии нулевых гармонических колебаний; ω_1 , см⁻¹ – наименьшая величина гармонической колебательной частоты или величина единственной мнимой гармонической колебательной частоты;

^c $E_{\text{ЗРЕ}}$ –1447.82915 (**1a**), –1808.19108 (**1b**), –3922.24429 (**1c**), –3922.25176 (**1c**, растворитель C₆H₅Cl), –1645.67205 (**1d**) а.е.

нием иода по периметру пятичленного кольца [16].

Перегруппировки в циклополиенах и других системах, связанные с миграцией галогенов, наряду с сигматропными сдвигами водорода и ряда других органических, элементо- и металлоорганических групп находят широкое применение в органической и металлоорганической химии [12, 13, 17–21].

В данной работе нами изучены возможные пути миграций галогенов в 5-галоген-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенах **1a–d** [Hlg = F (**a**), Cl (**b**), Br (**c**), I (**d**)] и структуры образующихся при этом

переходных состояний методом теории функционала плотности (DFT) CAM-B3LYP/Def2TZVP. Имеющиеся в литературных источниках экспериментальные данные не позволяют корректно выбрать один из альтернативных механизмов флуктуирующего поведения соединений **1a–d**. Миграции галогенов по периметру циклопентадиенового кольца в соединениях **1a–d** могут протекать в результате 1,5-или 1,3-сигматропных сдвигов, а также по механизму рэндомизации через образование тесных ионных пар. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о влиянии природы всего ряда галогенов на активационные барьеры и характер их миграций в системе пентафенилциклопента-

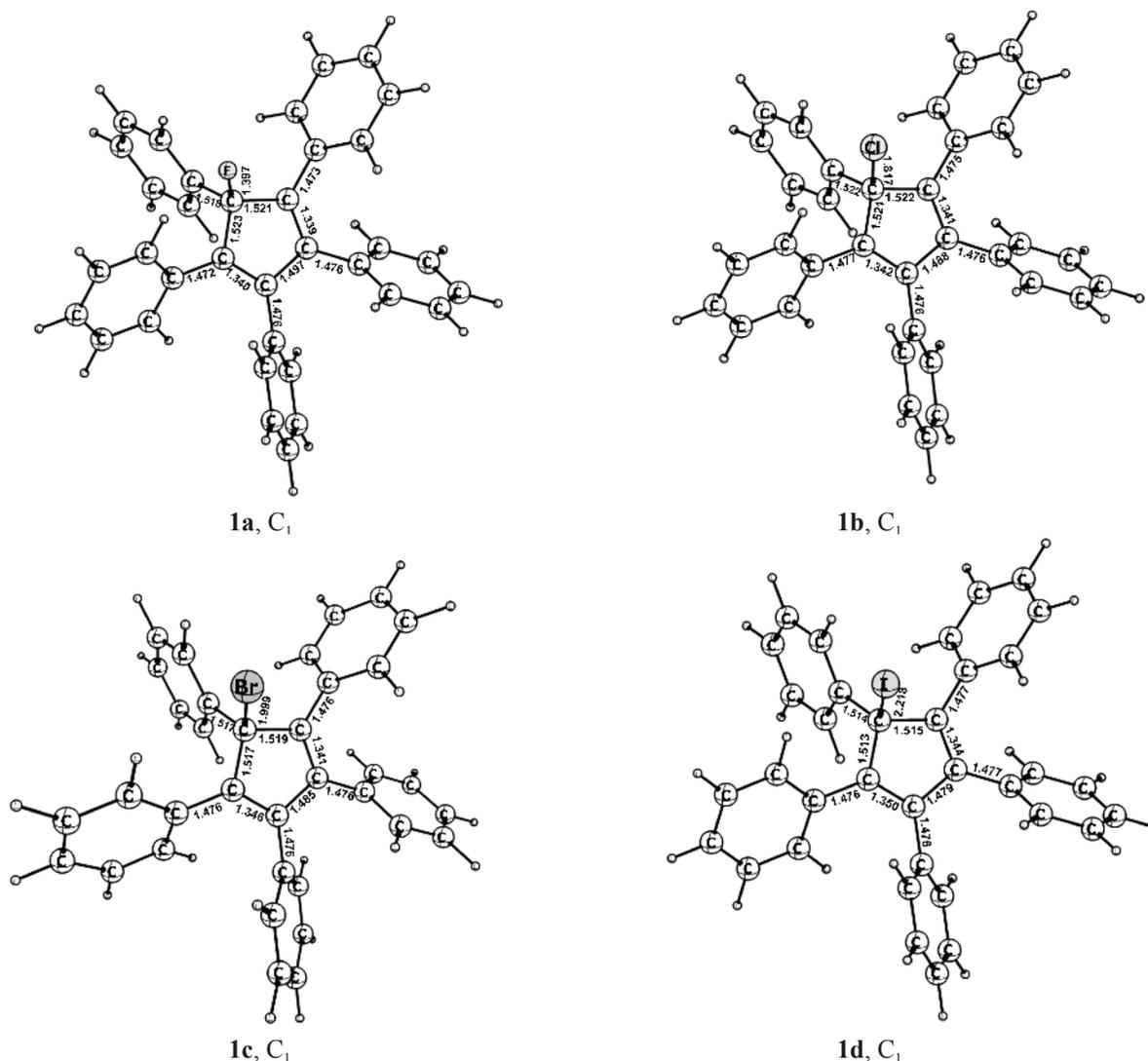
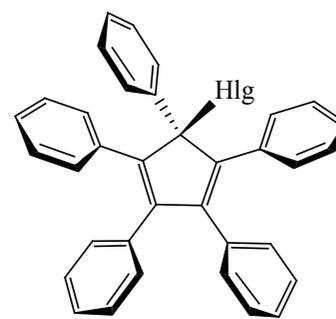


Рис. 1. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/Def2TZVP геометрические параметры хиральных структур основных состояний **1a–d** (*P*) в газовой фазе. Здесь и далее длины связей даны в ангстремах.

125.6° (**1a**), 126.9° (**1b**), 128.2° (**1c**), 130.4° (**1d**); C³C²C⁸C⁹ 129.8° (**1a**), 128.4° (**1b**), 127.4° (**1c**), 126.2° (**1d**); C⁴C³C¹⁰C¹¹ 115.8° (**1a**), 113.5° (**1b**), 112.5° (**1c**), 113.2° (**1d**); C⁵C⁴C¹²C¹³ 132.0° (**1a**), 135.9° (**1b**), 137.7° (**1c**), 139.1° (**1d**). В минимумах, отвечающих переходным состояниям миграций ПС **3a–d** (*P*) (изомерах **1a–d** и **1'a–d**), пропеллерная конформация фенильных колец (*P*) сохраняется.

Рассчитанные заряды на атомах галогенов в переходных состояниях ПС **3a–d** [Hlg = F (−0.514 *e*), Cl (−0.301 *e*), Br (−0.221 *e*), I (−0.063 *e*)] отрицательны и достаточно велики для атомов фтора, хлора и брома, что указывает на значительное разделение зарядов между мигрантом и системой.

Схема 2.


2a–d

 Hlg = F (**a**), Cl (**b**), Br (**c**), I (**d**).

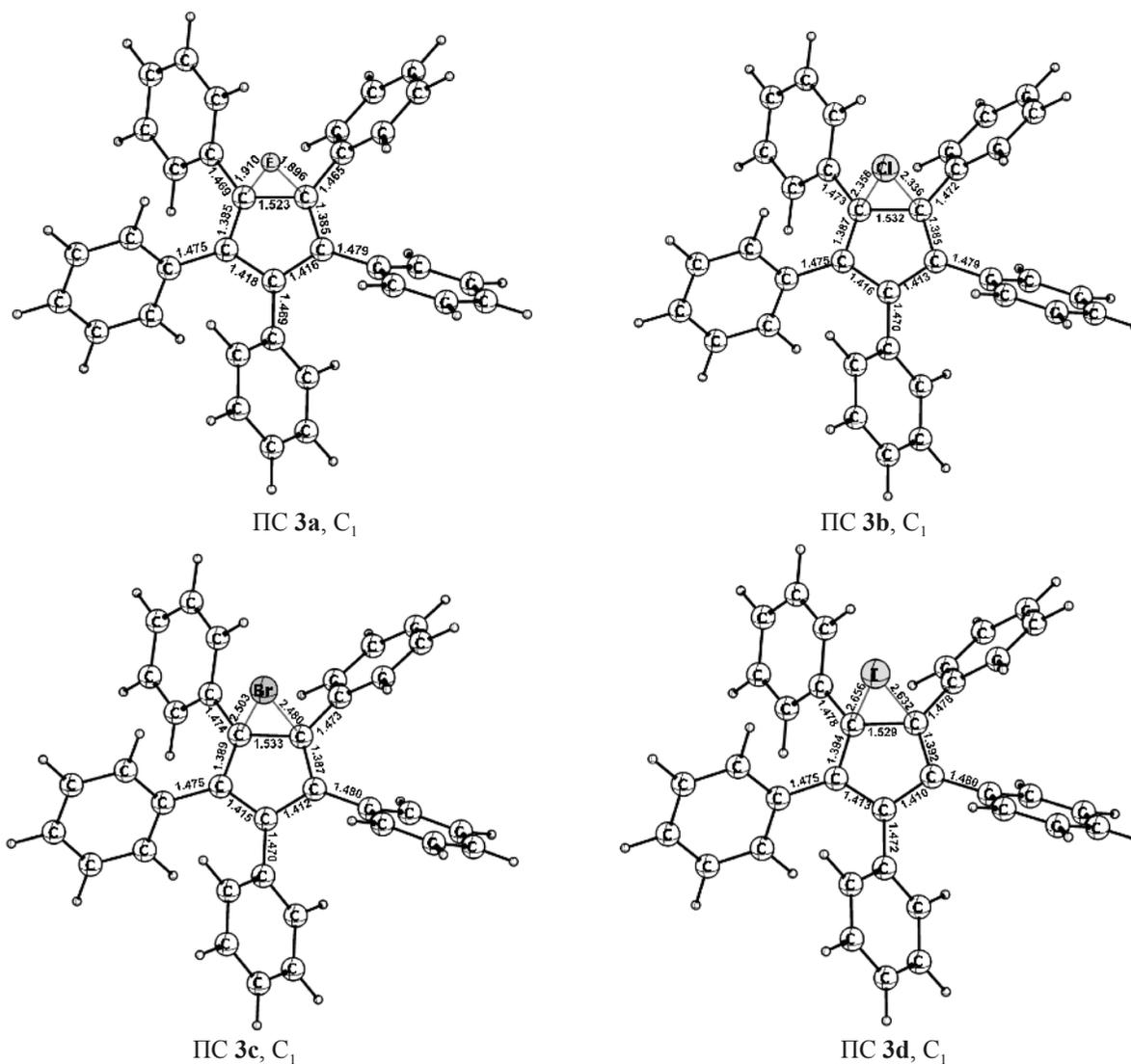


Рис. 2. Рассчитанные методом SAM-B3LYP/Def2TZVP геометрические параметры хиральных структур переходных состояний 1,5-сдвигов галогенов ПС **3a–d** (*P*) в газовой фазе.

По данным расчетов в структурах **1a–d** 1,5-сдвиги галогенов по периметру пятичленного кольца через переходные состояние ПС **3a–d** происходят с энергетическими барьерами ΔE_{ZPE}^\ddagger 42.5 (Hlg = F), 26.2 (Hlg = Cl), 20.2 (Hlg = Br), 15.2 (Hlg = I) ккал/моль (см. таблицу).

Расчетами с учетом сольватации (PCM) для соединения **1c** показано, что барьер 1,5-сдвигов брома в хлорбензоле на 0.7 ккал/моль ниже, чем в газовой фазе и составляет ΔE_{ZPE}^\ddagger 19.5 ккал/моль, что хорошо согласуется со значением барьера миграции брома в **1c** по данным динамического ЯМР [11].

Атомы галогенов могут мигрировать в каждом из двух энантиомеров **1a–d** (*P*) или **1a–d** (*M*). В свою очередь, энантиомеры **1a–d** (*P*) и **1a–d** (*M*), по данным расчетов, должны легко взаимопревращаться с энергетическими барьерами ΔE_{ZPE}^\ddagger 3.7 (Hlg = F), 2.4 (Hlg = Cl), 2.1 (Hlg = Br), 1.7 (Hlg = I) ккал/моль за счет синхронных флип-вращений [22] – попуоворотов четырех фенильных групп при C¹–C⁴ через ПС **5a–d** симметрии C_s (схема 4, см. таблицу, рис. 4), что приводит к быстрой рацемизации структур **1a–d**.

Следует отметить, что энантиомеры (*P*) и (*M*) пентафенилциклопентадиенильных металлоком-
ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 10 2020

Схема 3.

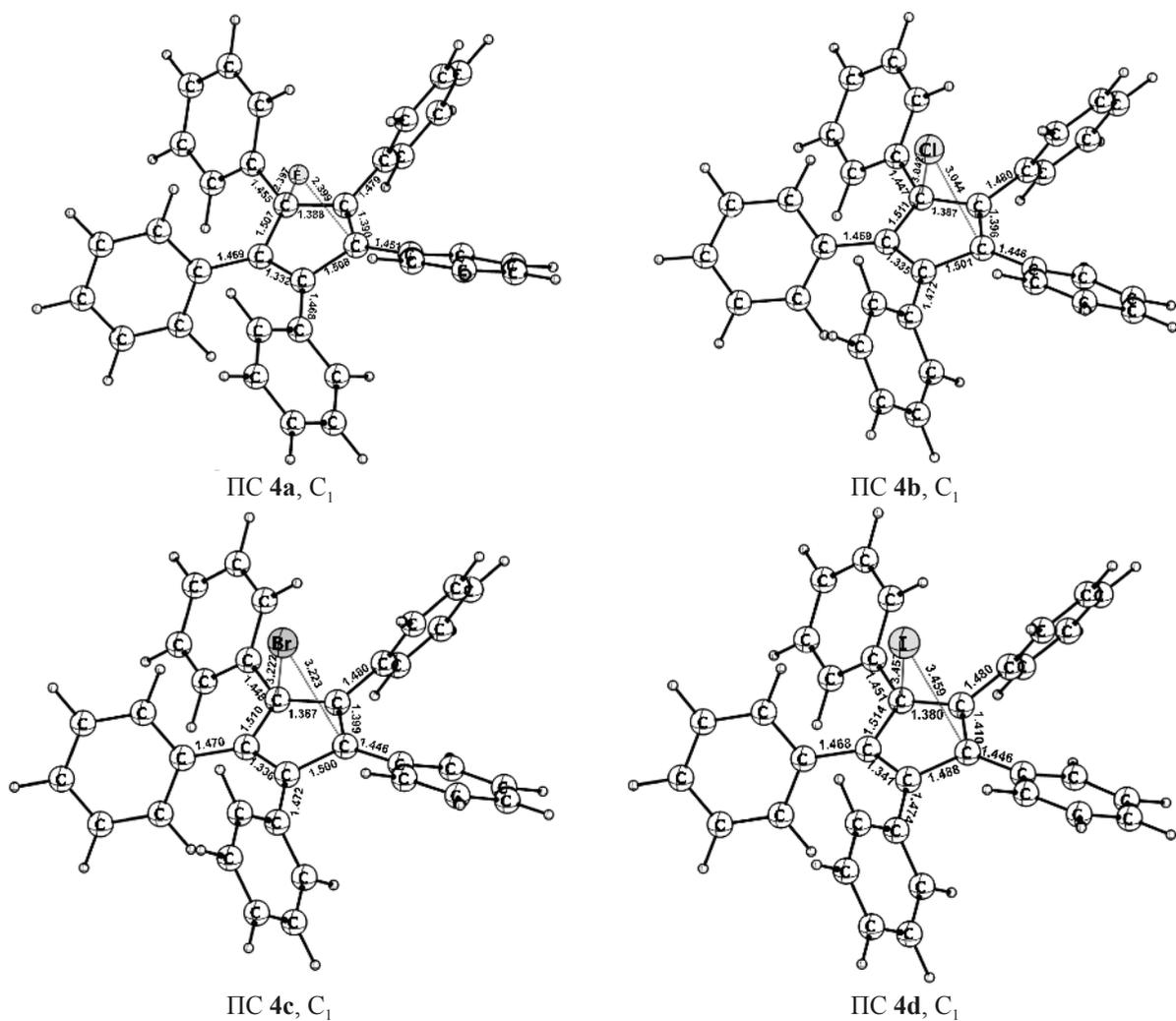
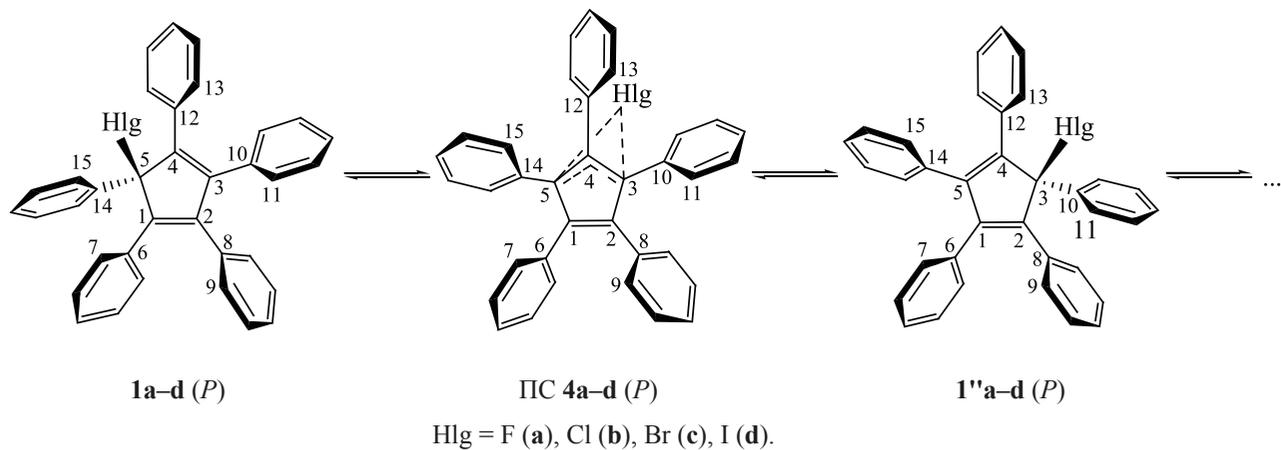
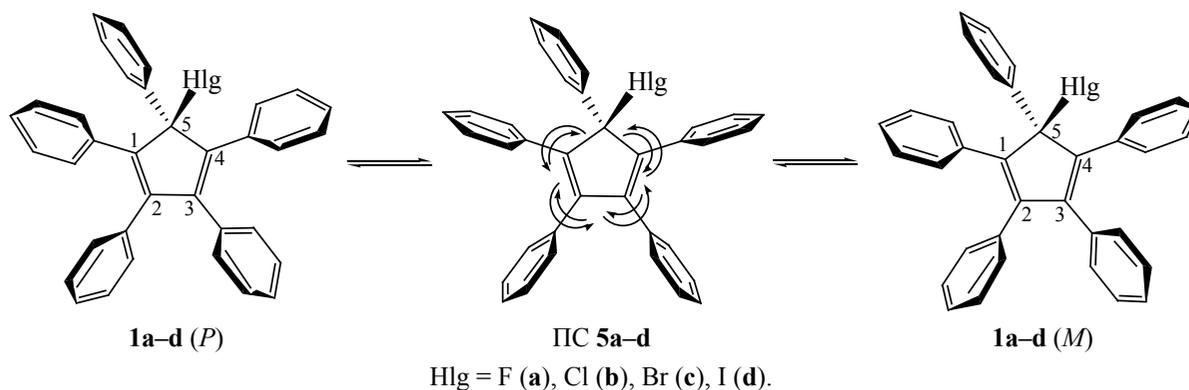


Рис. 3. Рассчитанные методом SAM-B3LYP/Def2TZVP геометрические параметры хиральных структур переходных состояний 1,3-сдвигов галогенов ПС 4a–d (P) в газовой фазе.

Схема 4.



плексов, напротив, являются устойчивыми. По данным РСА в кристаллической решетке комплекса $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)(\text{CO})\{\text{C}(\text{=O})\text{H}\}\text{PMe}_3]$ найдены две молекулы с расположением пяти фенильных групп, повернутых либо по часовой стрелке, либо против нее [1].

Для соединения **1a** найден конкурирующий механизм 1,5-сигматропных сдвигов фтора через переходное состояние **PC 6a** симметрии C_s с барьером $\Delta E_{\text{ZPE}}^\ddagger$ 45.3 ккал/моль (схема 5, рис. 4, см. таблицу) на 2.8 ккал/моль большим, чем для пути через **PC 3a**, что указывает на энергетическую предпочтительность механизма через хиральное переходное состояние **PC 3a**.

В переходном состоянии **PC 6a** симметрии C_s длины связей $\text{C}^5\text{-F}$ и $\text{C}^4\text{-F}$ равны 1.884 Å. Длины связей C^5C^1 и C^1C^2 (C^4C^3 и C^3C^2) близки между собой (1.387 и 1.414 Å). В **PC 6a** фенильные заместители при C^5 , C^1 и C^4 , C^3 развернуты в разные стороны (торсионные углы $\text{C}^1\text{C}^5\text{C}^1\text{C}^{15}$ 131.1°, $\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^6\text{C}^7$ 125.1°, $\text{C}^4\text{C}^3\text{C}^{10}\text{C}^{11}$ 47.3°, $\text{C}^5\text{C}^4\text{C}^{12}\text{C}^{13}$ 67.7°), а фенильная группа при C^2 перпендикулярна плоскости пятичленного кольца.

В структурах переходных состояний 1,3-сигматропных сдвигов **PC 4a-d** (схема 3, рис. 3) мигрирующий атом галогена более удален от кольца циклопентадиена, чем в **PC 3a-d** – расстояния между галогеном и ближайшими двумя атомами углерода

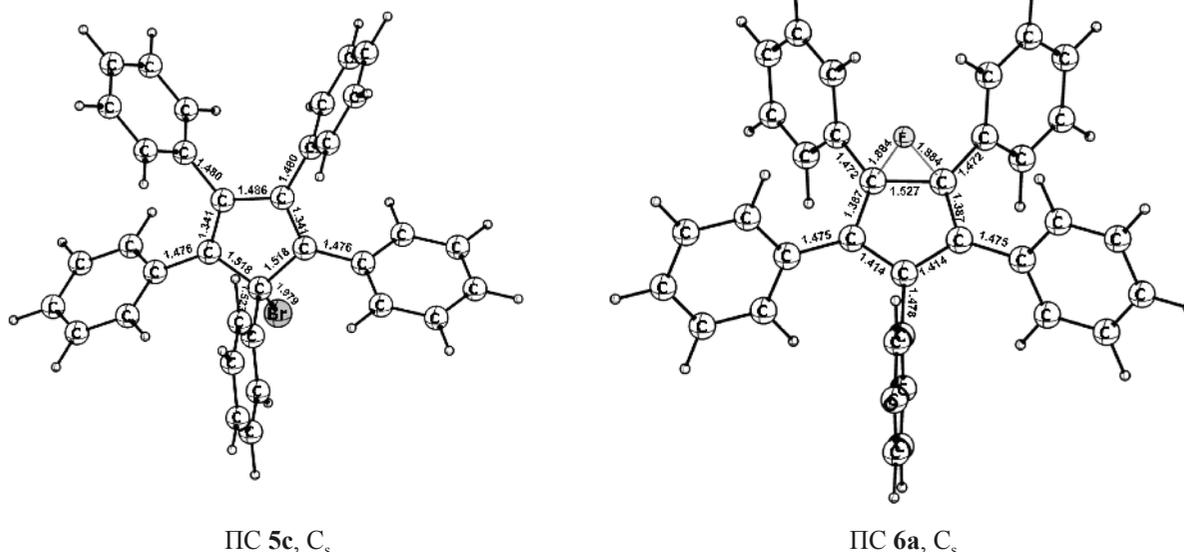
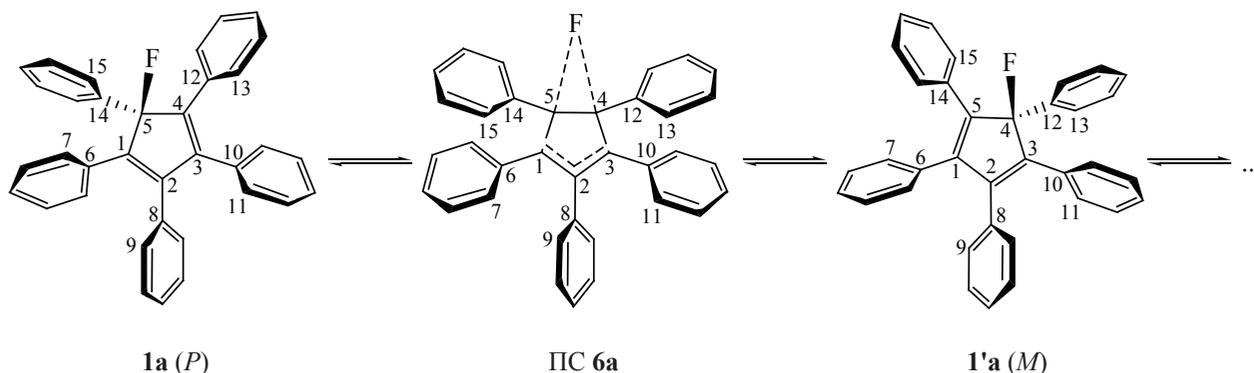


Рис. 4. Рассчитанные методом SAM-B3LYP/Def2TZVP геометрические параметры структуры переходного состояния **PC 5c** взаимопревращения энантимеров **1c (P) ⇌ 1c (M)** и структуры переходного состояния 1,5-сдвигов фтора **PC 6a** симметрии C_s в газовой фазе.

Схема 5.



кольца циклопентадиена равны 2.397 и 2.399 Å (F), 3.042 и 3.044 Å (Cl), 3.222 и 3.224 Å (Br), 3.457 и 3.459 Å (I). В ПС **4a** (Hlg = F) атом С4 кольца выведен из его плоскости (торсионный угол $C^1C^2C^3C^4$ –8.3°). В ПС **4b–d** (Hlg = Cl, Br, I) кольцо циклопентадиена практически плоское. В ПС **4a–d** π-электронная плотность делокализована между тремя атомами кольца циклопентадиена $C^5C^4C^3$, на что указывает близость длин связей C^5C^4 и C^4C^3 , а связь C^1C^2 является двойной. В ПС **4a–d** разделение зарядов между атомами галогенов и системой пентафенилциклопентадиена существенно выше, чем в ПС **3a–d**: все атомы галогенов несут значительный отрицательный заряд [Hlg = F (–0.720 *e*), Cl (–0.719 *e*), Br (–0.691 *e*), I (–0.621 *e*)].

Расчеты показали, что энергетические барьеры 1,3-сдвигов галогенов в соединениях **1a–d** через ПС **4a–d** значительно выше таковых для 1,5-сдвигов через ПС **3a–d** и составляют ΔE_{ZPE}^\ddagger 60.7 (Hlg = F), 38.6 (Hlg = Cl), 32.0 (Hlg = Br), 27.9 (Hlg = I) ккал/моль (см. таблицу).

Разница величин энергетических барьеров 1,5-сдвигов галогенов в **1a–d** по сравнению с 1,3-сдвигами достаточно существенна и составляет $\Delta(\Delta E_{ZPE}^\ddagger)$ 18.2 (Hlg = F), 12.4 (Hlg = Cl), 11.8 (Hlg = Br), 12.7 (Hlg = I) ккал/моль. Следовательно, перегруппировки 5-галоген-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенов **1a–d** должны осуществляться по механизму 1,5-сигматропного сдвига галогенов по периметру пятичленного кольца в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Хоффмана. Данные расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными метода динамического ЯМР по барьерам миграций

атомов хлора и брома в системах пентафенил- и толилтетрафенилциклопентадиена [11].

Расчетами выявлены особенности путей миграций галогенов по периметру пятичленного кольца пентафенилциклопентадиена: энергетическая предпочтительность хиральных конформаций пропеллерного типа в основных состояниях молекул **1a–d** и пути 1,5-сигматропных сдвигов через асимметрические переходные состояния **1a–d** = ПС **3a–d** = **1'a–d** = ... При этом в процессе миграций галогенов происходят синхронные повороты фенильных групп, приводящие к устойчивым пропеллерным конформациям с сохранением хиральности молекул **1a–d**. Подобным образом, как нами было недавно показано расчетами DFT, в 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиене 1,5-сигматропные сдвиги атома водорода происходят также в пропеллерной конформации молекулы через асимметрическое переходное состояние [23].

Ранее определенные экспериментально и теоретически энергетические барьеры миграций галогенов в системах пентаметоксикарбонилциклопентадиена и незамещенного циклопентадиена [14, 16, 24] близки по величинам барьерам для таких миграций в системе пентафенилциклопентадиена.

Следует отметить, что в (*Z,Z*)-1,3-пентадиенах 1,5-сигматропные сдвиги хлора и брома по данным расчетов должны происходить супраповерхностным путем, а для 1,5-сдвигов фтора энергетически предпочтителен антаповерхностный путь [25]. В галоген-производных родственных циклопропена и циклогептатриена, ионизация которых облегчена формированием устойчивых ароматических катионов, миграции галогенов могут осу-

ществляться как по механизму ионизации–рекомбинации через образование тесных ионных пар, так и по механизму сигматропных сдвигов в зависимости от полярности растворителя [12, 26, 27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты выполнялись с использованием функционала CAM-B3LYP и базиса Def2TZVP в газовой фазе и с учетом сольватации (модель поляризационного континуума PCM) с использованием программного пакета Gaussian-09. Идентификация всех стационарных точек осуществлялась путем расчета матрицы Гессе. Заряды на атомах рассчитаны по схеме NBO.

ВЫВОДЫ

Таким образом, расчетами CAM-B3LYP/Def2TZVP показано, что миграции атомов галогенов в 5-галоген-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенах происходят по механизму 1,5-сигматропных сдвигов по периметру пятичленного кольца в хиральной конформации молекул с пропеллерным расположением фенильных колец через асимметрические переходные состояния, при этом энантиомеры (*P*) и (*M*) могут легко взаимопревращаться за счет синхронных флип-вращений фенильных групп. Расчеты выявляют энергетическую предпочтительность 1,5-сдвигов галогенов по периметру пятичленного кольца по сравнению с 1,3-сдвигами в данных соединениях. Миграционная способность галогенов растет в ряду $Hg < F < Cl < Br < I$ по мере увеличения атомного радиуса галогена.

Быстрые 1,5-сдвиги атомов хлора, брома и иода по периметру пятичленного кольца пентафенилциклопентадиена приводят к наличию пяти выродженных изомеров, однако в несимметричных пентаарилциклопентадиенил галогенидах такие миграции приведут к смеси изомеров, что следует принимать во внимание при последующих синтезах с использованием этих реагентов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, 2020 г. (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Field L.D., Lindall C.M., Masters A.F., Clent-smith G.K.B. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1733–1790. doi 10.1016/j.ccr.2011.02.001
2. Stefak R., Sirven A.M., Fukumoto S., Nakagawa H., Rapenne G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 287, 79–88. doi 10.1016/j.ccr.2014.11.014
3. Gisbert Y., Abid S., Bertrand G., Saffon-Merceron N., Kammerer C., Rapenne G. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 14689–14692. doi 10.1039/c9cc08384g
4. Erbland G., Abid S., Gisbert Y., Saffon-Merceron N., Hashimoto Y., Andreoni L., Gurin T., Kammerer C., Rapenne G. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 16328–16339. doi 10.1002/chem.201903615
5. Kelch A.S., Jones P.G., Dix I., Hopf H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 1705–1712. doi 10.3762/bjoc.9.195
6. Greene D.L., Chau A., Monreal M., Mendez C., Cruz I., Wenj T., Tikkanen W., Schick B., Kantardjieff K. *J. Organometal. Chem.* **2003**, 682, 8–13. doi 10.1016/S0022-328X(03)00637-5
7. Kelly R.P., Bell T.D.M., Cox R.P., Daniels D.P., Deacon G.B., Jaroschik F., Junk P.C., Le Goff X.F., Lemercier G., Martinez A., Wang J., Werner D. *Organometallics.* **2015**, 34, 5624–5636. doi 10.1021/acs.organomet.5b00842
8. Harder S., Naglav D., Ruspic C., Wickleder C., Adlung M., Hermes W., Eul M., Pçttgen R., Rego D.B., Poineau F., Czerwinski K.R., Herber R.H., Nowik I. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12272–12280. doi 10.1002/chem.201302021
9. Suta M., Kuehling M., Liebing P., Edelmann F.T., Wickleder C. *J. Luminescence.* **2017**, 187, 62–68. doi 10.1016/j.jlumin.2017.02.054
10. Sturala J., Etherington M.K., Bismillah A.N., Higginbotham H.F., Trewby W., Aguilar J.A., Bromley E.H.C., Avestro A.-J., Monkman A.P., McGonigal P.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17882–17889. doi 10.1021/jacs.7b08570
11. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Yudilevich I.A., Zschunke A., Mugge K. *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, 4, 31–47. doi 10.1002/poc.610040107
12. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. *Усп. хим.* **2003**, 72, 978–1010. [Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 867–897.] doi 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848

13. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. *Молекулярные перегруппировки циклополиенов*. М.: Наука, **2008**.
14. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, *64*, 2043–2049. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 2043–2049.] doi 10.1007/s11172-015-1115-z
15. Breslow R., Canary J.W., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3950–3952. doi 10.1021/ja00010a041
16. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 21–23. doi 10.1016/j.mencom.2015.01.007
17. Alsabil K., Vault G., Suor-Cherer S., Helesbeux J., Merza J., Dumontet V., Pena-Rodriguez L., Richomme P., Seraphin D. *Tetrahedron.* **2017**, *73*, 6863–6870. doi 10.1016/j.tet.2017.10.039
18. Alajarín M., Ortín M., Sánchez-Andrada P., Vidal A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8126–8139. doi 10.1021/jo061286e
19. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Доклады АН.* **2018**, *479*, 634–638. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Dokl. Chem.* **2018**, *479*, 53–57.] doi 10.1134/S0012500818040067
20. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Доклады АН.* **2017**, *476*, 648–652. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Dokl. Chem.* **2017**, *476*, 230–234.] doi: 10.1134/S0012500817100020
21. Душенко Г.А., Михайлова О.И., Михайлов И.Е., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, *58*, 1661–1670. [Dushenko G.A., Mikhailova O.I., Mikhailov I.E., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1713–1723.] doi 10.1007/s11172-009-0237-6
22. Brydges S., Harrington L.E., McGlinchey M.J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 75–105. doi 10.1016/S0010-8545(02)00098-X
23. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. *Доклады АН.* **2016**, *471*, 433–438. [Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. *Dokl. Chem.* **2016**, *471*, 350–355.] doi 10.1134/S0012500816120028
24. Rawashdeh A.M., Parambil P.C., Zeng T., Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7124–7129. doi 10.1021/jacs.7b03388
25. Kalpana P., Akilandeswari L. *J. Phys. Org. Chem.* **2019**, *32*, e3991. doi 10.1002/POC.3991
26. Okajima T., Imafuku K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 625–632. doi 10.1021/jo010084+
27. Платонов Д.Н., Оконнишникова Г.П., Левина А.А., Томилов Ю.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, *64*, 241–245. [Platonov D.N., Okonishnikova G.P., Levina A.A., Tomilov Yu.V. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 241–245.] doi 10.1007/s11172-015-0851-4

Circumambulatory Rearrangements of 5-Halogeno-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadienes

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

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
344090, Russia, Rostov-on-Don, ul. Stachki 194/2
e-mail: gadushenko@sfedu.ru

Received July 2, 2020; revised July 14, 2020; accepted July 18, 2020

Quantum chemical calculations of CAM-B3LYP/Def2TZVP showed that the intramolecular migrations of halogens in 5-halogeno-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadienes (C_5Ph_5Hlg , Hlg = F, Cl, Br, I) occurs in the chiral conformation of molecules with a propeller arrangement of phenyl groups by the mechanism of 1,5-sigmatropic shifts along the perimeter of the five-membered ring through asymmetric transition states with energy barriers ΔE_{ZPE}^\ddagger 42.5 (F), 26.2 (Cl), 20.2 (Br), 15.2 (I) kcal/mol, which consistent with dynamic NMR data. Moreover, the enantiomers *P* and *M* can easily interconvert (ΔE_{ZPE}^\ddagger 1.7–3.7 kcal/mol) due to synchronous flip rotations of phenyl groups. The calculated barriers to the alternative 1,3-shifts of halogens in C_5Ph_5Hlg are significantly higher than the 1,5-shifts: ΔE_{ZPE}^\ddagger 60.7 (F), 38.6 (Cl), 32.0 (Br), 27.9 (I) kcal/mol.

Keywords: fluoro-, chloro-, bromo-, iodo-pentaphenylcyclopentadienes, rearrangements, molecular propellers, chirality, DFT calculations