

УДК 539.193+547.741+541.124

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВИНИЛИРОВАНИЯ ПИРРОЛА И 2-ФЕНИЛАЗОПИРРОЛА АЦЕТИЛЕНОМ
В СИСТЕМЕ КОН/ДМСО**© 2007 **В.Б. Кобычев^{1*}, Н.М. Витковская¹, Е.Ю. Шмидт²,
Е.Ю. Сенотрусова², Б.А. Трофимов²**¹Иркутский государственный университет²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 16 мая 2007 г.

В рамках неэмпирического подхода MP2/6-311++G**//MP2/6-31G* исследовано взаимодействие пиррола и его 2-винил-, 2-азо- и 2-фенилазопроизводных с ацетиленом в газовой фазе и ДМСО с учетом эффектов сольватации в рамках континуальной модели. Рассмотрены возможные причины затрудненности реакции прямого винилирования азопирролов ацетиленом в суперосновных средах. Введение азогруппы в положение 2 пиррольного цикла приводит к повышению устойчивости аниона пиррола и возрастанию кислотности от $pK_a = 22,1$ для пиррола и $pK_a = 20,5$ для винилпиррола до $pK_a = 16,6$ и $16,4$ для 2-азопиррола и 2-фенилазопиррола соответственно. Одновременно уменьшается энергия связывания пиррольного аниона с молекулой ацетилена. Теплота реакции образования аддуктов анионов пирролов с ацетиленом изменяется от $\Delta H = 4,8$ ккал/моль в случае пиррола до $\Delta H = 22,4$ ккал/моль для 2-фенилазопиррола. Для всех рассмотренных анионных аддуктов предпочтительными являются *Z*-изомеры, образующиеся при взаимодействии анионов пирролов с *cis*-искаженной молекулой ацетилена, однако образованию *E*-изомеров отвечает более низкий активационный барьер, что объясняет известную *Z*-стереоселективность нуклеофильного присоединения к монозамещенным ацетиленам. При введении азогруппы наряду с увеличением эндотермичности реакции возрастают и энергетические барьеры на пути как к *Z*-, так и *E*-изомерам. В качестве других причин снижения активности 2-арилазопирролов при винилировании рассмотрена вероятная реакция присоединения ацетилена по наиболее удаленному атому азота азогруппы и участие анионного центра в хелатировании катиона (в расчете — K^+).

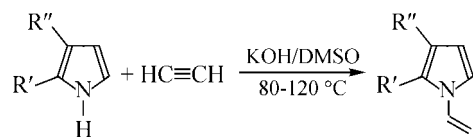
Ключевые слова: ацетилен, пиррол, 2-фенилазопиррол, винилирование, *N*-винилпирролы, анионы, механизм, неэмпирический расчет.

ВВЕДЕНИЕ

Арил- и гетарилазопирролы в последнее время привлекают внимание в качестве перспективных соединений для создания новых материалов [1—12]. Их молекулы содержат глубокополяризованные и легко поляризуемые пушпульные электронные системы, что делает их перспективными в дизайне материалов для нелинейной оптики. Введение винильной группы в пиррольное кольцо, в частности, к атому азота, позволяет существенно расширить потенциал этих соединений, превращая их в мономеры и еще более реакционноспособные строительные блоки для направленного синтеза высокотехнологичных материалов. Поли-*N*-винилазопирролы, как и поли-*N*-винилкарбазол, могут обладать фотопроводимостью и вследствие этого представлять интерес для создания электрофотографических материалов.

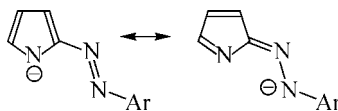
* E-mail: gimli@cc.isu.ru

Известно, что прямое винилирование пиррола и его замещенных ацетиленом эффективно протекает в суперосновных средах с образованием *N*-винилпирролов [13—16].

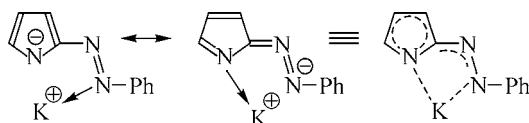


Вопреки ожиданиям, обработка 2-фенилазопиррола ацетиленом в среде КОН/ДМСО в условиях, обеспечивающих винилирование с хорошими выходами широкого ряда разнообразных пиррольных систем, оказалась безуспешной: методом ЯМР спектроскопии не удается обнаружить даже следовых количеств 1-винил-2-фенилазопиррола в реакционной смеси, а при повышении температуры наблюдается деструкция исходного 2-фенилазопиррола [17]. В настоящее время для получения 2-арилазо-1-винилпирролов используют недавно разработанный метод, основанный на реакции азосочетания 1-винилпирролов с солями арилдиазония [17].

Низкую активность 2-арилазопирролов в реакции винилирования в условиях суперосновного катализа связывают с особенностями строения образуемых ими анионов, в частности, возможным переносом анионного центра на азосистему



или хелатированием катиона калия с участием азогруппы [17], блокирующим анионный центр:



В настоящее время, однако, отсутствуют примеры реакций присоединения диазогруппы (в анионной форме) к ацетилену, а хелатирование катиона калия в калиевых производных арилазопирролов в среде диметилсульфоксида может быть существенно ослаблено по сравнению с твердыми солями арилазопирролов, запатентованными в качестве перспективных материалов для устройств DVD [7, 8].

Целью данной работы является выяснение причин неспособности 2-арилазопирролов присоединяться к ацетилену в системе КОН/ДМСО в условиях, обычно используемых для винилирования пирролов [13—16]. Расчеты проводились для незамещенного пиррола (1), 2-винилпиррола (2), 2-азопиррола (3) и простейшего представителя 2-арилазопирролов — 2-фенилазопиррола (4).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для оценки теплот реакций и оценки относительных энергий изомеров в рамках метода HF/6-31G* выполнены предварительная оптимизация геометрии и отбор наиболее устойчивых конформеров, для которых далее проводился расчет колебательных поправок HF/6-31G*, дополнительная оптимизация геометрии MP2/6-31G*, расчет полной энергии MP2/6-311++G** и оценка энергии сольватации по схеме IEFPCM [18] с параметрами [19], обеспечивающими надежное описание нейтральных и анионных форм исследуемых пирролов.

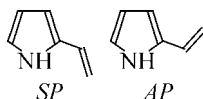
При описании реакционных профилей предварительный поиск стационарных точек ППЭ также выполнялся для газовой фазы в рамках HF/6-31G*, в этом же приближении из найденных переходных состояний выполнялся спуск по координате реакции по методу Гонзалеса—Шлегеля [20] и оценка размеров сферической полости, используемой далее в расчетах с учетом эффектов сольватации по схеме самосогласованного реакционного поля (SCRFP) Кирквуда—Онзагера [21—23]. С использованием модели SCRFP геометрия стационарных точек дополнительно оптимизировалась в рамках метода функционала плотности с гибридным функ-

ционалом V3LYP/6-31G* [24, 25], в этом же приближении рассчитывались колебательные поправки к энергии. Далее полная энергия уточнялась в приближении MP2/6-311++G**, а энергия сольватации рассчитывалась в рамках континуальной модели IEFPCM.

Для проведения расчетов использовались программы GAMESS [26] и Gaussian-98 [27].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее устойчивым конформациям исходных соединений **1**—**4** соответствуют планарные структуры симметрии C_s . При этом винильная группа в **2** и азогруппа в **3** и **4** занимают SP -положение по отношению к атому азота пиррольного цикла.



В случае **2** переход к AP -конформации связан с повышением энергии на 0,8 ккал/моль, при этом винильная группа в положении AP отклоняется от плоскости пиррольного цикла на $10,2^\circ$. Барьер внутреннего вращения для перехода $SP \rightarrow AP$ в **2** составляет 3,5 ккал/моль.

В соединениях **3** и **4** азогруппа имеет E -строение и также занимает положение SP . В отличие от **2**, конформеры AP **3** и **4** планарны, а их энергии выше энергий соответствующих SP структур на 2,3 и 2,0 ккал/моль соответственно. При этом барьер внутреннего вращения в азопирролах оказывается существенно выше, чем в молекуле 2-винилпиррола, и составляет 12,4 ккал/моль в 2-диазопирроле **3** и 13,1 ккал/моль в его фенилпроизводном **4**. Эти различия могут быть связаны с различиями во взаимодействии π -систем пиррольного цикла и заместителя. В сопряжение с π -системой винильной группы вступает высоколежащая ($2a''$) π -орбиталь пиррольного цикла. Соответствующая МО ($2a''$) с энергией $-11,0$ эВ описывает связывающее взаимодействие $C2$ углеродного атома кольца и заместителя (рис. 1, *a*). В 2-азопирроле соответствующая МО вообще не содержит вклада $C2$ углеродного атома. В то же время в этой молекуле существует глубоколежащая π -связывающая, безузловая молекулярная орбиталь ($1a''$, $\epsilon = -16,4$ эВ), охватывающая все пиррольное кольцо и азо-группу (рис. 1, *б*). В молекуле 2-винилпиррола, на уровне $-15,6$ эВ, также существует глубоколежащая, связывающая, безузловая π -орбиталь ($1a''$), однако основная доля электронной плотности в ней локализована на пиррольном кольце и содержит лишь незначительный вклад АО α -углеродного атома винильной группы (рис. 1, *в*). Аналогичная $1a''$ молекулярная орбиталь с энергией $-16,1$ эВ описывает и сопряжение заместителя с пиррольным циклом в молекуле 2-фенилазопиррола (рис. 1, *г*). АО фенильного заместителя не вносит вклада в данную МО, поэтому наличие фенильной группы не влияет на высоту барьеров внутреннего вращения, которые для 2-азо- и 2-фенилазопиррола

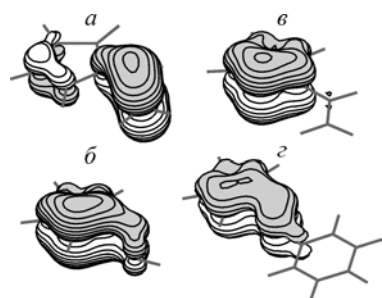


Рис. 1. Молекулярные π -орбитали 2-замещенных пирролов: $2a''$ -МО 2-винилпиррола (*a*) и $1a''$ -МО 2-азопиррола (*б*), 2-винилпиррола (*в*) и 2-фенилазопиррола (*г*)

Т а б л и ц а 1

Межъядерные расстояния (\AA) в молекуле пиррола и его производных (газовая фаза, MP2/6-31G*)

Связь	1	2	3	4
N—C2	1,373	1,378	1,374	1,376
C2—C3	1,383	1,394	1,395	1,399
C3—C4	1,418	1,412	1,408	1,406
C4—C5	1,383	1,385	1,392	1,393
C5—N	1,373	1,371	1,364	1,364
C2—X1*	—	1,449	1,387	1,376
X1—X2	—	1,346	1,285	1,294

X1, X2 – атомы винильной (X=C) или диазогруппы (X=N).

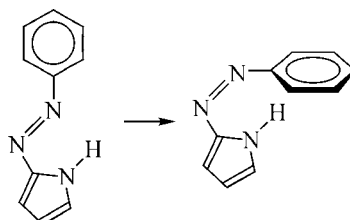
Изменения энтальпии ΔH^{298} и свободной энергии ΔG^{298} (ккал/моль) в ходе реакции винилирования пирролов (MP2/6-311++G**//MP2/6-31G*)

Соединение	ΔH^{298}		ΔG^{298}	
	Газ	ДМСО	Газ	ДМСО
1	-33,8	-30,6	-23,5	-20,3
2	-33,1	-29,7	-22,2	-20,4
3	-30,9	-28,3	-21,1	-20,1
4	-31,9	-29,3	-20,4	-19,5

отличаются незначительно. Взаимодействие фенильного заместителя и азогруппы описывает более высоколежащая орбиталь.

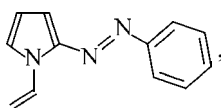
Сравнение структурных характеристик **1—4** (табл. 1) также свидетельствует о наличии сопряжения между пиррольным циклом и заместителем, значительно более выраженного в случае азогруппы. Так, введение заместителя в положение **2** приводит к сокращению расстояний C3—C4 и C5—N и увеличению длин связей C2—C3 и C4—C5. Длины двойных связей C=C и N=N заместителей заметно увеличены по сравнению с межъядерными расстояниями C=C в молекуле этилена (1,336 Å) и N=N в молекуле диазена HN=NH (1,267 Å), а расстояния C—C и C—N между атомом C2 пиррола и заместителем существенно меньше соответствующих расстояний в молекуле пропена H₃C—CH=CH₂ (1,499 Å) и метилдиазена H₃C—N=NH (1,466 Å). Сокращение связи C2—N в **4** на 0,09 Å отражает увеличение порядка этой связи и объясняет повышение барьера внутреннего вращения.

Атомы азота азогруппы остаются в плоскости пиррольного кольца и при переходе к *Z*-изомерам **3** и **4**. В незамещенной молекуле диазена переход от *E*- к *Z*-форме сопряжен с повышением энергии на 7,3 ккал/моль. Энергия *Z*-изомера **3** уже на 11,3 ккал/моль превышает энергию *E*-изомера, а в случае *Z*-изомера **4** стерические препятствия вынуждают фенильную группу расположиться ортогонально плоскости азопиррольной системы:



Повышение энергии в этом случае достигает уже 18,2 ккал/моль. Данные РСА [17] свидетельствуют о том, что 1-винил-2-фенилазопиррол представлен *E*-формой.

Тепловой эффект ΔH^{298} присоединения пиррола **1** к ацетилену с образованием *N*-винилпиррола **5** составляет в используемом приближении -33,8 ккал/моль для газовой фазы и мало меняется при учете влияния растворителя (табл. 2). Невелики (0,5—1,0 ккал/моль) сольватационные поправки и для тепловых эффектов реакций винилирования замещенных пиррола **2—4**. При этом *N*-винилазопирролы сохраняют планарную структуру, однако предпочтительным в них оказывается уже *AP*-положение азогруппы по отношению к атому азота гетероцикла. В целом для *N*-винил-2-арилазопирролов характерно *анти*, *анти*-взаиморасположение винильной и азогрупп



что согласуется с данными РСА для 1-винил-2-фенилазопиррола [17]. Та же *анти*, *анти*-конфигурация является предпочтительной и в случае 1,2-дивинилпиррола, однако сильное вза-

Т а б л и ц а 3

Межъядерные расстояния (Å) в анионах пиррола и его производных и их изменение (в скобках) относительно исходных пирролов (газовая фаза, MP2/6-31G*)

Связь	1		2		3		4	
N—C2	1,370	(–0,003)	1,382	(+0,004)	1,382	(+0,008)	1,388	(+0,012)
C2—C3	1,402	(+0,019)	1,414	(+0,020)	1,422	(+0,027)	1,432	(+0,033)
C3—C4	1,416	(–0,002)	1,405	(–0,007)	1,396	(–0,012)	1,387	(–0,019)
C4—C5	1,402	(+0,019)	1,409	(+0,024)	1,418	(+0,026)	1,427	(+0,034)
C5—N	1,370	(–0,003)	1,359	(–0,012)	1,350	(–0,014)	1,343	(–0,021)
C2—X1*	–		1,444	(–0,005)	1,377	(–0,010)	1,355	(–0,021)
X1—X2	–		1,354	(0,008)	1,299	(+0,014)	1,311	(+0,017)

* X1, X2 — атомы винильной (X=C) или диазогруппы (X=N).

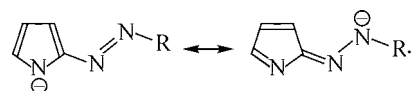
имное отталкивание протонов при α -углеродных атомах двух винильных групп приводит к существенному нарушению планарности системы: обе винильные группы выходят из плоскости пиррольного цикла на $\approx 30^\circ$. Несмотря на это, тепловой эффект присоединения **2** к ацетилену близок теплоте реакции винилирования незамещенного пиррола. Близость термодинамических характеристик реакций винилирования пиррола и его замещенных **2—4** (см. табл. 2) не позволяет объяснить особенностей поведения азопирролов в этой реакции на основании суммарного термодинамического эффекта.

Предполагая, что винилирование пирролов в суперосновных средах протекает по анионному механизму, мы рассмотрели анионы, образующиеся при отрыве протонов, связанных с атомом азота **1—4**, а также их аддукты с молекулой ацетилена.

При отрыве протона от атома азота незамещенного пиррола **1** образуется стабильный циклический анион с шестью π -электронами. Образование такого аниона сопровождается изменением геометрии пиррольного цикла, в частности, увеличением длин связей C2—C3 и C4—C5 при одновременном сокращении связи C3—C4 (табл. 3).

Образование анионов 2-замещенных пирролов **2—4** сопровождается дальнейшими изменениями длин связей в пиррольном кольце, а также увеличением длин связей C=C и N=N винильной и азогрупп и сокращением расстояний между атомом C2 пиррола и связанным с ним атомом заместителя (см. табл. 3). Для аниона 2-винилпиррола эти изменения геометрического строения, отражающие увеличение степени сопряжения между пиррольным циклом и винильной группой, сопровождаются повышением барьера внутреннего вращения с 3,5 до 8,1 ккал/моль. Отметим, что для газовой фазы расчет предсказывает для этого аниона некоторую предпочтительность конформера *AP*, а при учете влияния растворителя более предпочтительным оказывается конформер *SP*, однако различия в энергиях этих конформаций в обоих случаях не превышают 0,1 ккал/моль.

В случае анионов азопирролов **3** и **4** расчет для газовой фазы и ДМСО указывает на предпочтительность *AP*-конформации, причем разность энергий *SP*- и *AP*-конформеров во всех случаях составляет 1,2 ккал/моль. При образовании анионов связь C3—C4 становится значительно короче, чем C2—C3 и C4—C5; существенно и разнонаправленно изменяются длины связей N—C (см. табл.3). Это позволяет приписать анионам 2-азопирролов альтернативную структурную формулу:



Рассчитанные по схеме Левдина заряды на атомах (табл. 4) показывают, что азогруппа в **3** и **4** принимает значительную долю избыточной электронной плотности, способствуя стабили-

Левдиновские заряды на атомах и группах (HF/6-311++G**, ат. ед.)

Атом	Исходные пирролы				Анионы			
	1	2	3	4	1	2	3	4
N1	-0,062	-0,064	-0,052	-0,050	-0,302	-0,260	-0,221	-0,199
C2	-0,100	-0,086	-0,124	-0,099	-0,204	-0,178	-0,207	-0,173
C3	-0,160	-0,134	-0,091	-0,092	-0,279	-0,224	-0,183	-0,142
C4	-0,160	-0,150	-0,155	-0,154	-0,279	-0,248	-0,239	-0,220
C5	-0,100	-0,073	-0,045	-0,045	-0,204	-0,180	-0,172	-0,144
X6	-	-0,069	-0,007	-0,015	-	-0,053	-0,027	-0,001
X7	-	-0,185	-0,162	-0,092	-	-0,312	-0,281	-0,207
H1	0,157	0,163	0,179	0,180	-	-	-	-
H2	0,109	-	-	-	0,064	-	-	-
H3	0,104	0,104	0,111	0,111	0,070	0,083	0,092	0,100
H4	0,104	0,102	0,103	0,104	0,070	0,074	0,076	0,081
H5	0,109	0,113	0,116	0,116	0,064	0,069	0,072	0,078
H6	-	0,105	-	-	-	0,092	-	-
H71 (Ph)	-	0,091	0,126	0,034	-	0,066	0,090	-0,173
H72	-	0,082	-	-	-	0,071	-	-
Пиррол	0,000	-0,024	0,043	0,072	-1,000	-0,864	-0,781	-0,619
Заместитель	-	0,024	-0,043	-0,072	-	-0,136	-0,219	-0,381

зации образующегося аниона и, соответственно, увеличению N—H кислотности рассматриваемых азопирролов.

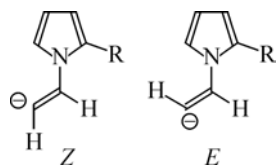
Согласно экспериментальной оценке [28], кислотность незамещенного пиррола в ДМСО характеризуется величиной $pK_a = 23,2$; близкую оценку $pK_a = 23,3$ предоставляют данные [15, 29].

Известна корреляционная зависимость экспериментальных величин pK_a (ДМСО, 25 °С, равновесная кислотность) замещенных пирролов от индукционных констант заместителей в пиррольном кольце σ_I [15, 29]:

$$pK_a = (23,4 \pm 0,1) - (17,4 \pm 0,5) \Sigma \sigma_I.$$

Используя эту зависимость и индукционную константу для заместителя PhN_2 (азогруппа) [30], приведенную к шкале σ_I , можно оценить для 2-фенилазопиррола **4** величину $pK_a = 19,6$, что соответствует возрастанию кислотности на 3,7 единиц pK_a .

В рамках квантовохимического расчета кислотность соединения АН в ДМСО можно оценить на основании изменения свободной энергии реакции $\text{АН} + \text{ОН}^- \rightarrow \text{А}^- + \text{H}_2\text{O}$ [19], полагая для воды $pK_a = 31,4$ [31]. Рассчитанные энергии нейтральных молекул и анионов дают для незамещенного пиррола в ДМСО оценку $pK_a = 22,1$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями [28, 29]. Введение акцептора в положение 2 повышает устойчивость образующегося аниона; рассчитанное значение кислотности увеличивается до $pK_a = 20,5$ в случае винильной группы, в то время как 2-азопиррол **3** и 2-фенилазопиррол **4** демонстрируют повышенную кислотность ($pK_a = 16,6$ и $16,4$ соответственно).



Избыточная стабилизация аниона, проявляющаяся в заметном увеличении кислотности, означает понижение его сродства не только к протону, но и любому электрофилу, в том числе молекуле ацетилена. Действительно, винилирование пирролов, содержащих электроотрицательные заместители, обычно затруднено [15].

Т а б л и ц а 5

Относительные энергии (ккал/моль) изомерных форм анионов *N*-винилпирролов в газовой фазе и растворе (в скобках)

Соединение	1		2		3	
	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>
	2,6 (1,3)	0,0 (0,0)	1,9 (1,0)	0,0 (0,0)	3,8 (0,8)	0,0
			1,5 (0,6)	2,8 (1,5)	8,0	4,3
			–	1,9 (2,0)	–	–
			–	4,8 (4,1)	–	–

Присоединение анионов 2-замещенных пирролов к молекуле ацетилена может приводить к нескольким конформационным изомерам анионных аддуктов. Как и для самих 2-замещенных *N*-винилпирролов, для всех рассмотренных анионов предпочтительной является *анти*-, *анти*-конформация (табл. 5). Как и в рассмотренных уже случаях, в анионах 2-винилпиррола наблюдаются значительные отклонения от планарной структуры. Напротив, азогруппа в положении 2 всегда остается в плоскости пиррольного цикла, поэтому конформации аниона 1-винил-2-азопиррола с *син*-положением винильной группы оказываются неустойчивыми.

При атаке анионами пирролов молекула ацетилена может претерпевать как *цис*-, так и *транс*-искажение, что приводит к образованию изомерных анионов *Z*- и *E*-винилпирролов.

Для всех анионов рассмотренного ряда более низкая энергия соответствует *Z*-форме. В случае незамещенного пиррола **1** разность энергий *E*- и *Z*-изомеров аниона *N*-винилпиррола составляет 2,6 ккал/моль для газовой фазы и уменьшается до 1,3 ккал/моль при учете эффектов сольватации. В то же время нуклеофильное присоединение к монозамещенным ацетиленам протекает, как правило, с образованием *Z*-продуктов [32, 33], что предполагает *транс*-искажение молекулы ацетилена при нуклеофильной атаке. Это может быть связано с различиями в скорости образования анионов *E*- и *Z*-строения.

Для молекулы ацетилена нормальному колебанию симметрии π_g , приводящему к *E*-структурам (это колебание наблюдается в виде очень слабого сигнала в спектре КР при частоте $612 \pm 6 \text{ см}^{-1}$), соответствует более низкая частота, чем наблюдаемая в ИК спектре интенсивная полоса ($730,3 \text{ см}^{-1}$) колебания π_u , соответствующая *Z*-искаженной структуре [34]. Расчет В3LYP/6-31G* дает величину 539,4 и $775,7 \text{ см}^{-1}$ для колебаний π_g и π_u соответственно.

Исследование профиля реакции присоединения пиррольного аниона к ацетилену (рис. 2) показывает, что на начальной стадии реакции образуется ион-молекулярный комплекс **5**, в котором молекула ацетилена координирована одним из водородных атомов к атому азота аниона пиррола (рис. 3). Этот комплекс устойчив относительно диссоциации на пиррольный анион и молекулу ацетилена. Энергия его образования, рассчитанная в рамках MP2/6-

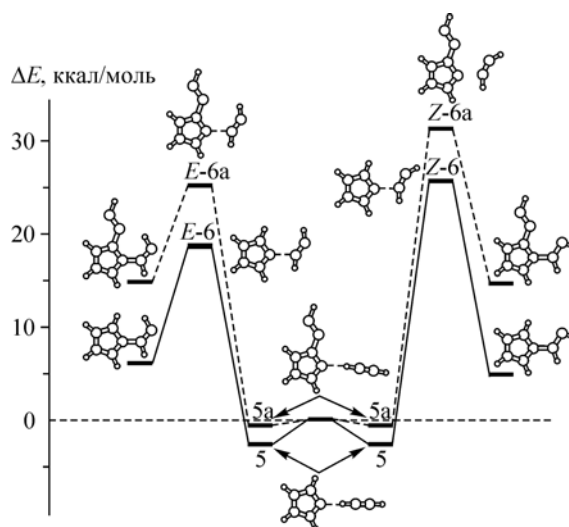


Рис. 2. Схема реакционного профиля присоединения анионов пиррола к ацетилену с образованием анионов *E*- (слева) и *Z*-строения

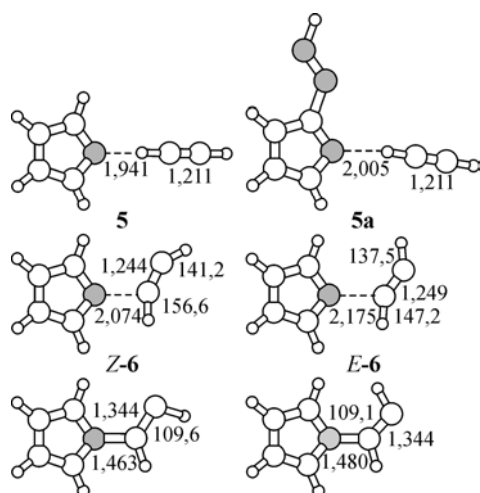


Рис. 3. Характеристические структуры профилей присоединения ацетилена к анионам пиррола. Длины связей, Å

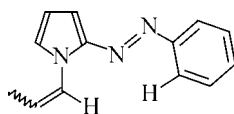
311++G**, составляет 9,8 ккал/моль для газовой фазы и уменьшается до 3,1 ккал/моль при учете эффектов сольватации. Длина тройной углерод-углеродной связи в **5** несколько больше, чем в изолированной молекуле ацетилена (1,205 Å). Энергия нормального колебания, соответствующего *транс*-деформации координированной молекулы ацетилена (562,8 см⁻¹), близка к значению энергии π_g-колебания для свободной молекулы C₂H₂, тогда как энергия колебания, ведущего к образованию *цис*-аниона, повышается до 1107,7 см⁻¹.

Преобразование **5** в термодинамически более предпочтительный *Z*-анион *N*-винилпиррола связано с прохождением через планарное переходное состояние *Z*-6 (см. рис. 2) с единственной (λ = 1) мнимой частотой ν = i406,6 см⁻¹, обуславливающим активационный барьер ΔH[#] = 24,8 ккал/моль относительно исходных ацетилена и аниона пиррола и небольшим повышением полной энергии системы (ΔH = 3,5 ккал/моль). Образование *E*-аниона более эндотермично (ΔH = 4,8 ккал/моль), однако энергия переходного состояния *E*-6 (λ = 1, ν = i248,6 см⁻¹) оказывается на 6,7 ккал/моль ниже энергии *Z*-6 (см. рис. 2). Если предполагать, что завершающая стадия протонирования аниона протекает быстро (основания для такого предположения дает, в частности, установленное [31] для реакции винилирования метанола фенилацетиленом протекание реакции по нулевому порядку по метанолу), то различие в энергиях активации может обуславливать стереоспецифичность протекания реакции винилирования.

Как и в случае незамещенного пиррола, анион 2-азопиррола первоначально атакует молекулу ацетилена с образованием предреакционного комплекса **5a** (см. рис. 2, 3). В отличие от **5**, атакующий атом азота в **5a** уже не находится на линии Н—С≡С—Н (см. рис. 3). Угол ∠NHC в **5a** составляет 172°, таким образом, уже на начальной стадии реакции для **5a** образуется характерная для 1-винил-2-азопирролов *анти*-, *анти*-конформация. В **5a** межъядерное расстояние N...Н несколько больше, чем в **5**, а энергия связывания ион-молекулярного комплекса **5a** меньше, чем в **5**, на 2,1 ккал/моль для газовой фазы. Это различие сохраняется и при учете сольватационных эффектов и приводит к тому, что в растворе **5a** оказывается связанным слабо (ΔH = 0,8 ккал/моль), что может свидетельствовать о затрудненности атаки молекулы ацетилена сольватированным 2-азопиррольным анионом.

Как и в случае незамещенного пиррола, образование более устойчивого *Z*-аниона связано с более высоким активационным барьером (см. рис. 2). При этом образование как *Z*-, так и *E*-изомеров аниона 1-винил-2-азопиррола оказывается на ~10 ккал/моль более эндотермичным (ΔH = 13,5 и 14,3 ккал/моль соответственно), чем в случае незамещенного пиррола, повышаются, хотя и в меньшей степени, и активационные барьеры на пути реакции: для *E*-изомера ΔH[#] = 24,3 ккал/моль, для *Z*-изомера активационный барьер возрастает до 30,5 ккал/моль. Таким образом, введение азогруппы затрудняет присоединение пиррольного аниона к молекуле ацетилена.

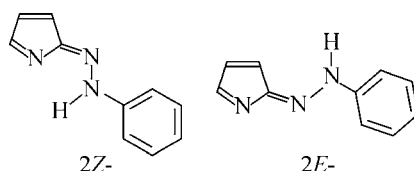
При переходе к 2-фенилазопирролу **4** взаимодействие его аниона с ацетиленом дополнительно осложняется взаимным отталкиванием α-протонов винильной группы и *о*-протона бензольного кольца.



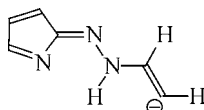
Более устойчивый *Z*-изомер аниона 1-винил-2-фенилазопиррола сохраняет планарную структуру, однако значительное отталкивание соседствующих фрагментов приводит к возрастанию

эндотермичности процесса до 17,7 ккал/моль. В случае *E*-изомера винильная группа выходит из плоскости пиррольного кольца на 19°, на 5° разворачивается относительно связи N=N фенольная группа; присоединение аниона к ацетилену с образованием *E*-изомера связано с повышением энергии ($\Delta H = 22,4$ ккал/моль).

Другим следствием переноса значительной доли избыточной электронной плотности на азогруппу является возникновение альтернативного центра нуклеофильной атаки. В частности, для аниона **4** можно предположить альтернативное положение протонирования с образованием (2*Z*)- и (2*E*)-2*H*-пиррол-2-он-*N*-фенилгидразонов.



Однако, по данным расчета MP2/6-311++G**//MP2/6-31G*, энергия (2*Z*)-изомера на 7,5 ккал/моль, а (2*E*)-изомера — на 15,6 ккал/моль выше энергии исходного **4**. Аналогичная изомеризация модельного соединения **3** в (2*Z*)-2*H*-пиррол-2-он-гидразон также связана с повышением энергии на 5,8 ккал/моль. В то же время присоединение аниона **3** к ацетилену атомом азота азогруппы, связанным с бензольным кольцом, с образованием аниона 2*H*-пиррол-2-он-*N*-винилгидразона (**7**)



оказывается на 6,9 ккал/моль более предпочтительным, чем атака атомом азота пиррольного кольца. Это позволяет предполагать возможность протекания реакции винилирования по азогруппе, однако до настоящего момента данные о таком взаимодействии азопирролов с ацетиленом в суперосновных средах отсутствуют. Для изучавшегося в условиях эксперимента [17] 2-фенилазопиррола **4** такой канал превращения оказывается явно невыгодным. В изомере **8a**, соответствующем наиболее устойчивому изомеру **7**, стерические препятствия вынуждают фенольную группу занять ортогональное положение по отношению к остальной сопряженной системе (рис. 4, *a*). Несколько более устойчив изомер **8b** (рис. 4, *б*) с пирамидальным окружением атома азота, связанного с бензольным кольцом. Однако в обоих случаях это приводит к повышению энергии по сравнению с присоединением *N*-положения пиррольного цикла, оцененному на уровне HF/6-31G* в 17,9 ккал/моль и 16,5 ккал/моль соответственно. Таким образом, образование альтернативного центра электрофильной атаки не может повлиять на направление реакции винилирования 2-арилазопирролов.

Выше уже упоминалась еще одна возможная причина затрудненного присоединения анионов азопирролов к ацетилену — хелатирующее действие катиона. Расчет для газовой фазы показывает, что энергия связи с катионом K⁺ увеличивается при переходе от аниона пиррола **1** к аниону 2-азопиррола **3** от 110,5 до 120,7 ккал/моль. Катион калия в комплексе с **3** располагается на расстоянии 2,586 Å от атома азота пиррольного цикла (в комплексе с анионом **1** это расстояние составляет 2,522 Å) и удален на 2,673 Å от атома азота, связанного с бензольным кольцом. Такая повышенная устойчивость образующегося хелатного комплекса **9** может привести к затруднениям реакции винилирования, однако необходимо учесть, что катионы щелочных металлов в ДМСО обычно очень сильно связаны сольватным окружением. Вследствие этого возникает необходимость оценки влияния сольватационных эффектов на устойчивость **9**. К сожалению, такая оценка в рамках континуальной модели оказывается

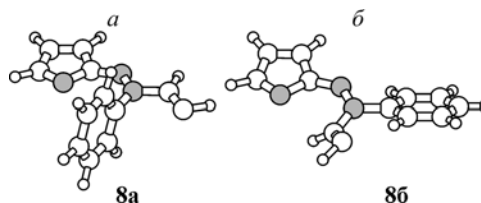


Рис. 4. Структура устойчивых анионов (2*E*)-2*H*-пиррол-2-он-фенил(винил)гидразона

затруднительной. Используемая методика позволяет достаточно надежно описывать энергии сольватации исследуемых пирролов и образуемых ими анионов. В частности, рассчитанные энергии сольватации анионов **1** и **3** составляют $-55,1$ и $-51,8$ ккал/моль соответственно. Для описания калиевых солей необходимо определить размер связанной с атомом калия сферы, используемой при построении полости в объеме растворителя. Обычно радиус сферы принимается близким к 1,2 атомного радиуса (для калия — $2,31 \text{ \AA}$). Энергия сольватации для **9** при этом составляет $-3,7$ ккал/моль. Однако использование этого значения для катиона дает лишь около 30 % экспериментальной энергии сольватации. Принимая для катиона K^+ экспериментальное значение энергии сольватации $\Delta H = -94$ ккал/моль [35], можно оценить теплоту диссоциации **9** в $-21,4$ ккал/моль, а теплоту диссоциации пирролкалия — в $-32,4$ ккал/моль, оба равновесия сдвинуты в сторону диссоциации образующихся солей на соответствующие пары ионов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-32397).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yokomichi N., Saki K., Tada S., Yamabe T. // *Synth. Met.* – 1995. – **69**. – P. 577.
2. Zotti G., Zecchin S., Schiavon G. et al. // *Ibid.* – 1996. – **78**. – P. 51 – 57.
3. Chyla A., Kucharski S., Sworakowski J., Bieńkowiński M. // *Thin Solid Films.* – 1996. – **284–285**. – P. 496 – 499.
4. Nero J.D., Laks D. // *Synth. Met.* – 1999. – **101**. – P. 440 – 441.
5. Ishida Y., Murata Y., JP 06145544, 1994 [Chem. Abstr. – 1994. – **121**, 282311].
6. Kawafuoni T., Yanagihara N., Shinjo Y. (Ricoh Co., Ltd., Japan), JP 2002129049, 2002 [Chem. Abstr. – 2002. – **136**, 18109].
7. Ueno Y., Sato T., Tomura T., Noguchi T. (Ricoh Co., Ltd., Japan), JP 20022883731, 2002 [Chem. Abstr. – 2002. – **137**, 286541].
8. Ueno Y. (Ricoh Co., Ltd., Japan), JP 20022347348, 2003 [Chem. Abstr. – 2003. – **138**, 18109].
9. Zhu Z., Wang Y., Lu Y. // *Macromolecules.* – 2003. – **36**. – P. 9585 – 9593.
10. Wagner-Wysiecka E., Luboch E., Kowalczyk M., Biernat J.F. // *Tetrahedron.* – 2003. – **59**. – P. 4415 – 4420.
11. Facchetti A., Abbotti A., Beverina L. et al. // *Chem. Mater.* – 2002. – **14**. – P. 4996 – 5005.
12. Wang Y., Ma J., Jiang Y. // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – **109**. – P. 7197 – 7206.
13. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е. и др. // *Химия гетероцикл. соед.* – 1977. – С. 213 – 214.
14. Михалева А.И., Трофимов Б.А., Коростова С.Е. и др. // *Изв. СО РАН, Сер. хим. наук.* – 1979. – С. 107 – 112.
15. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы. – Новосибирск: Наука, 1984.
16. Trofimov B.A. / In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Part 2, Vinylpyrroles*, Ed. R.A. Jones, – N. Y.: Wiley, 1992. – **48**. – P. 131 – 298.
17. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Mikhaleva A.I. et al. // *Europ. J. Organ. Chem.* – 2006. – **17**. – P. 4021 – 4033.
18. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. – 1999. – N 464. – P. 211 – 226.
19. Almerindo G.I., Tondo D.W., Pliego J.R., Jr. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**. – P. 166 – 171.
20. Gonzalez C., Schlegel H.B. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – **94**. – P. 5523 – 5527.
21. Onsager L. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – **58**. – P. 1486 – 1493.
22. Kirkwood J.G. // *J. Chem. Phys.* – 1934. – N 2. – P. 351 – 361.
23. Tapia O., Goscinski O. // *Mol. Phys.* – 1975. – **29**. – P. 1653 – 1661.
24. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
25. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
26. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, P. 1347 – 1363.
27. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, Revision A.6. Gaussian-98, 1998.
28. Bordwell F.G. // *Acc. Chem. Res.* – 1988. – **21**. – P. 456 – 463.
29. Трофимов Б.А., Шатенштейн А.И., Петров Э.С. и др. // *Химия гетероцикл. соед.* – 1980. – С. 632 – 638.
30. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1977.
31. Bordwell F.G., Branca J.S., Huges D.L., Olmstead W.N. // *J. Org. Chem.* – 1980. – **45**. – P. 3305 – 3313.
32. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. – Л.: Химия, 1968.
33. Miller S.I., Shkapenko G. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – **81**. – P. 5038 – 5041.
34. Shimanouchi T. "Molecular Vibrational Frequencies" in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
35. Lange E., Mishenko K.P. // *Ztschr. Phys. Chem. A.* – 1930. – **149**. – S. 1 – 41.