

В. А. Бакулев, Ю. О. Субботина, В. М. Ф. Фабиан<sup>а</sup>

**ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЙ И ГЕТЕРОЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЙ  
МЕХАНИЗМЫ ЦИКЛИЗАЦИИ 1,3,5-ГЕКСАТРИЕН-1-ОНА  
И ЕГО 6-АЗААНАЛОГА**

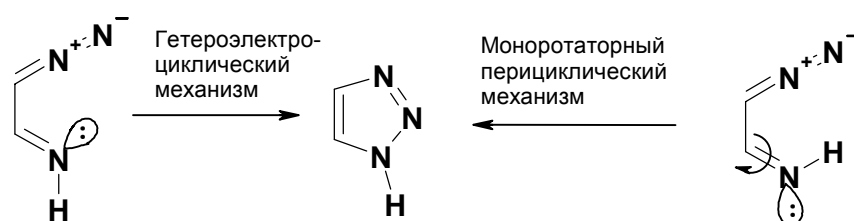
В рамках полумпирических методов AM1 и PM3 была изучена циклизация 1,3,5-гексатриен-1-она **1** и *Z*-, *E*-изомеров 1-аза-1,3-бутадиенилкетена **3**. Показано, что циклизации соединений **1** и *Z*-**3** протекают по моноротаторному механизму с барьерами 15.49 и 32.85 ккал/моль соответственно. Реакции проходят через неплоское переходное состояние, что является результатом вращения метиленовой для соединения **1** и иминогруппы для соединения *Z*-**3**. Циклизация *E*-**3** протекает по нонротаторному механизму через плоское переходное состояние. Барьер активации для данного процесса составил 4.83 ккал/моль (AM1). Электронное строение начальных и конечных, а также некоторых промежуточных структур, включая переходные состояния соответствующих циклизации соединений **1** и **3**, было проанализировано методом естественных орбиталей с использованием расчетов HF/6-31G\*\*/AM1. Энергетический, структурный и орбитальный критерии свидетельствуют о гетероэлектроциклическом механизме циклизации соединения *E*-**3** и перициклическом механизме циклизации соединений **1** и *Z*-**3**.

**Ключевые слова:** 1H-пиридин-2-он, циклогекса-1,3-диен-5-он, гетероэлектроциклизация, квантово-химические расчеты, перициклические реакции, 1,6-циклизация.

Перициклические реакции гетероатомных  $\pi$ -сопряженных соединений представляют собой мощный арсенал синтетических методов получения самых разнообразных гетероциклических соединений [1–7]. С другой стороны, сами гетероатомные соединения, в том числе и гетероциклы, являются уникальными моделями для выявления новых механизмов химических реакций [8–16]. Последовательная замена концевых метиленовых групп в молекуле  $\pi$ -сопряженного соединения одним и двумя гетероатомами приводит к возможности реализации наряду с диротаторными, моноротаторного и нонротаторного механизмов циклизации [2–16]. Недавно [17, 18] мы предложили классифицировать электроциклические реакции гетероатомных соединений, в которых новая  $\sigma$ -связь образуется в результате взаимодействия ортогональных  $\pi$ -системе орбиталей, как гетероэлектроциклические реакции. Они протекают с низкой энергией активации (энергетический критерий), через плоское переходное состояние (структурный критерий), с образованием новой  $\sigma$ -связи в результате взаимодействия ортогональных  $\pi$ -системе орбиталей (орбитальный и решающий критерий). Берни показал [19–26], что этот механизм может реализоваться и в других типах перициклических реакций, таких как цикло-

присоединение, сигматропный сдвиг водорода и хелетропные превращения. Он предложил классифицировать их как псевдоперициклические реакции.

Особую роль в образовании новой  $\sigma$ -связи в гетероэлектроциклических реакциях играет неподеленная электронная пара (НЭП) электронов. При исследовании циклизации *Z*- и *E*-изомеров 2-диазоэтанимина нам удалось провести сравнительное исследование гетероэлектроциклического и перициклического механизмов циклизации практически на одном и том же объекте [12]. Была показана предпочтительность гетероэлектроциклического механизма для данной реакции. С помощью метода естественных орбиталей (ЕО) NBO [27]) было продемонстрировано превращение НЭП атома азота иминогруппы в новую связь N–N триазольного цикла [12].

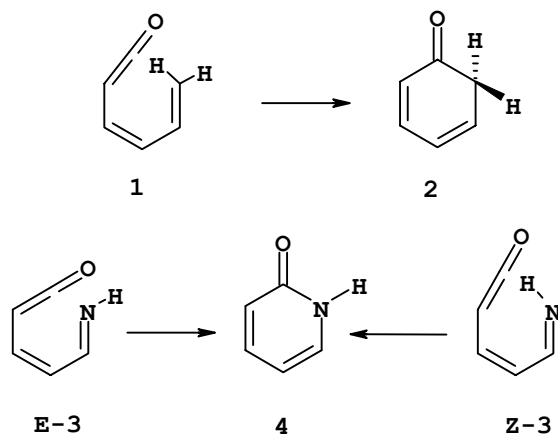


Следует отметить, что метод ЕО является очень удобным, поскольку позволяет непосредственно отслеживать превращения орбиталей от реагентов к продуктам реакции и, таким образом, выявлять детали механизма циклизации.

Настоящая работа является продолжением и развитием нашего подхода к исследованию механизма циклизации *Z*- и *E*-изомеров альдиминов, в которых связь C=N иминогруппы входит в состав  $\pi$ -сопряженной системы, и в ней теоретически изучена циклизация 1,3,5-гексатриен-1-она (**1**) и *Z*-, *E*-изомеров 5-имино-1,3-пентадиен-1-она (**3**).

Подобного рода циклизации достаточно широко распространены в гетероциклической органической химии и используются для получения моно-, би- и трициклических гетероциклов [5]. Фотохимическое раскрытие цикла продуктов циклизации этих соединений лежит в основе оригинального метода синтеза макроциклических гетероциклических соединений [5].

Кетены **1** и **3** имеют в молекуле сопряженную  $\pi$ -систему и дополнительно к ней электрофильную  $\pi_x$ -связь, ортогональную плоскости  $\pi$ -системы, между концевым атомом углерода  $\pi$ -системы и атомом кислорода. Вследствие этого они являются удобными моделями для проведения теоретических исследований изменения механизма циклизации  $\pi$ -сопряженных соединений при введении гетероатомов в концевые положения  $\pi$ -системы, а также для сравнительного изучения перициклического и гетероэлектроциклического механизмов циклизации.



Все расчеты были выполнены в прикладных пакетах программ MORAC 6.0 [28] и Gaussian 94 [29]. На первом этапе была проведена оптимизация геометрических параметров всех структур полуэмпирическими методами PM3 [30, 31] и AM1 [32, 33] с использованием алгоритма Бройдена [34]–Флетчера [35]–Голдфарба [36]–Шанно [37]. Стационарные точки были охарактеризованы как точки минимумов/максимумов (основные/переходные состояния) на основе расчета собственных значений матрицы Гесса [38]. На втором этапе были выполнены расчеты *ab initio* исследуемых структур в рамках метода HF/6-31G\* с использованием AM1-геометрии. Далее для них был проведен анализ заселенностей орбиталей в рамках теории Хартри–Фока по методу ЕО с использованием программы G94NBO [39]. В качестве реакционной координаты нами было выбрано расстояние между атомами центрального углерода кетеновой группы и азота/углерода концевой имино/метиленовой фрагмента, поскольку именно этот параметр испытывает наибольшие изменения в ходе реакции (так как в ходе циклизации образуется только эта связь).

Энергетические характеристики реакций приведены в табл. 1, 2, результаты анализа электронного строения всех структур методом ЕО – в табл. 3 (1, ПС1), 4 (E-3, ПС2), 5–6 (дополнительные точки) и 6 (Z-3, ПС3). Геометрические параметры рассчитанных структур приведены в виде 3D-изображений и таблиц геометрических характеристик на рис. 1 (1, ПС1), 2 (E-3, ПС2) и 3 (Z-3, ПС3).

Т а б л и ц а 1

**Относительные энергии ( $E_{\text{отн}}^*$ ) исходного продукта, переходного состояния и конечного продукта реакции циклизации циклогекса-2,4-диенона 2**

Структура	$E_{\text{отн}}$ , ккал/моль		
	AM1	PM3	HF/6-31G*/AM1
1	33.79	34.42	0.00
ПС1	49.28	50.25	19.95
2	0.00	0.00	–

\*  $E_{\text{акт}} = 15.49$  (AM1); 19.95 (HF/6-31G\*/AM1) и 15.83 ккал/моль (PM3).

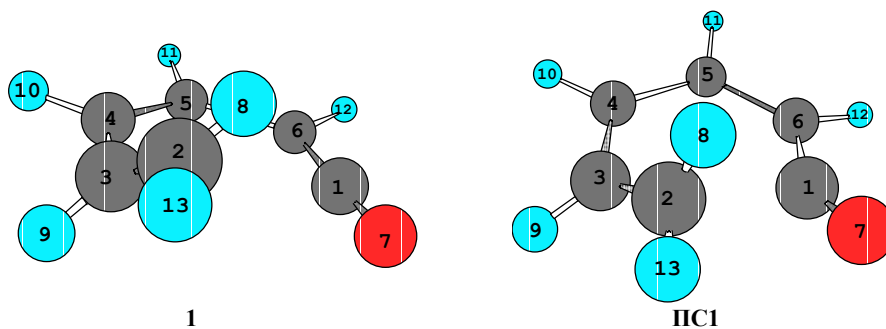


Рис. 1. Циклизация соединения 1

Геометрические характеристики  $r$  (Å),  $\alpha$  (град) и  $\tau$  (град), рассчитанные по методу АМ1

Характеристики	1	2	ПС1
$r(C_{(1)}C_{(2)})$	2.926	1.507	2.069
$r(C_{(3)}C_{(2)})$	1.334	1.479	1.378
$r(C_{(3)}C_{(4)})$	1.447	1.344	1.405
$r(C_{(4)}C_{(5)})$	1.343	1.447	1.380
$r(C_{(5)}C_{(6)})$	1.434	1.346	1.397
$r(C_{(6)}C_{(1)})$	1.321	1.470	1.373
$r(C_{(1)}O_{(7)})$	1.189	1.238	1.202
$\alpha(C_{(6)}C_{(1)}O_{(7)})$	175.8	122.0	148.3
$\tau(C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)})$	49.5	0.7	30.4
$\tau(H_{(9)}C_{(3)}C_{(2)}H_{(8)})$	-178.5	-68.4	9.0
$\tau(C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}C_{(1)})$	-1.1	1.5	-11.8

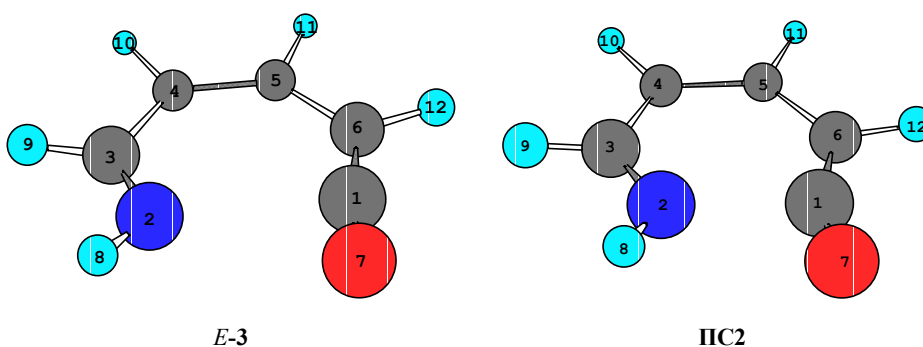


Рис. 2. Циклизация *E*-5-имино-1,3-пентадиен-1-она 3

Геометрические характеристики  $r$  (Å),  $\alpha$  (град) и  $\tau$  (град), рассчитанные по методу АМ1

Характеристики	<i>E</i> -3	4	ПС2
$r(C_{(1)}N_{(2)})$	2.642	1.411	2.082
$r(C_{(3)}N_{(2)})$	1.284	1.373	1.292
$r(C_{(3)}C_{(4)})$	1.455	1.373	1.443
$r(C_{(4)}C_{(5)})$	1.347	1.429	1.359
$r(C_{(5)}C_{(6)})$	1.425	1.358	1.412
$r(C_{(6)}C_{(1)})$	1.328	1.463	1.351
$r(C_{(1)}O_{(7)})$	1.185	1.247	1.196
$\alpha(C_{(6)}C_{(1)}O_{(7)})$	172.8	125.3	153.4
$\tau(C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)})$	-0.3	0.0	-0.1
$\tau(H_{(9)}C_{(3)}N_{(2)}H_{(8)})$	0.1	-0.1	0.0
$\tau(C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}C_{(1)})$	0.1	0.1	0.1

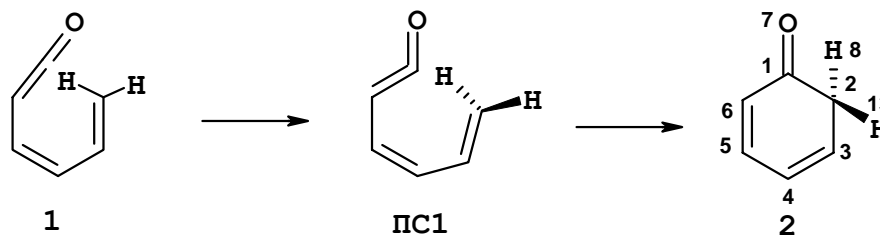
Относительные энергии ( $E_{\text{отн}}$ ) исходного продукта (2 изомера), соответствующих переходных состояний и конечного продукта циклизации пиридин-2-она 4

Структура	$E_{\text{отн}}$ , ккал/моль*		
	AM1	HF/6-31G**/AM1	PM3
<i>E</i> -3	37.55	47.88	43.59
<i>Z</i> -3	38.02	54.65	43.39
4	0.00	0.00	0.00
ПС2	42.38	45.12	42.44
ПС3	70.87	79.07	65.94

\* Псевдоперициклический механизм:  $E_{\text{акт}}$  (AM1) = 4.83 ккал/моль;  $E_{\text{акт}}$  (HF/6-31G\*\*/AM1) – без барьера;  $E_{\text{акт}}$  (PM3) – без барьера; перициклический механизм:  $E_{\text{акт}}$  = 32.85 (AM1); 24.42 (HF/6-31G\*\*/AM1); 22.55 ккал/моль (PM3).

### Циклизация 1,3,5-гексатриен-1-она

На первом этапе работы были рассчитаны циклизации 1,3,5-гексатриен-1-она **1** в циклогекса-1,3-диен-5-он **2**.



Исходная открытая форма **1** была локализована при  $r(\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}) = 2.936$  (AM1) и  $3.035 \text{ \AA}$  (PM3). Геометрия локализованной структуры неплоская, концевая винильная группа выходит из плоскости молекулы – соответствующие торсионные углы составили  $\tau(\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(4)}\text{C}_{(5)}) = 49.5$ ,  $\tau(\text{H}_{(9)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(2)}\text{H}_{(8)}) = 178.5^\circ$  (AM1). Остальной углеродный остов, включая кетеновую группу, лежит в одной плоскости (см. рис. 1).

Переходное состояния **ПС1** было локализовано в точке с реакционной координатой  $r(\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}) = 2.068$  (AM1) и  $2.108 \text{ \AA}$  (PM3). Геометрия переходного состояния типична для монороторного перициклического процесса. С точки зрения механики процесс циклизации представляет собой с одной стороны – изгибание кетеновой группы ( $\alpha(\text{C}_{(6)}\text{C}_{(1)}\text{O}_{(7)}) = 148.3^\circ$  (AM1)), а с другой – одновременный поворот винильной группы относительно оси, проходящей через двойную связь  $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}$  ( $\tau(\text{H}_{(9)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(2)}\text{H}_{(8)}) = -141.7^\circ$  (AM1)).

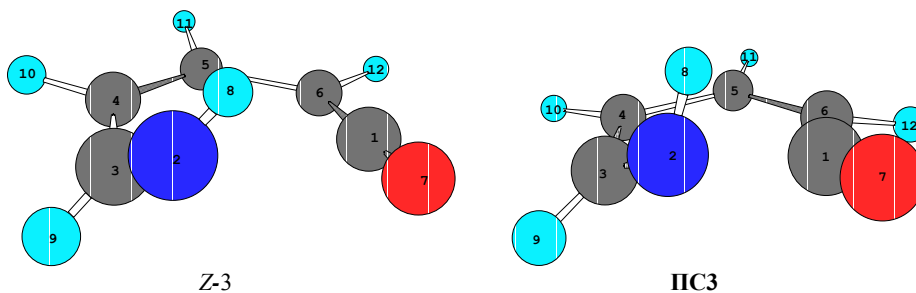


Рис. 3. Циклизация Z-5-имино-1,3-пентадиен-1-она 3

Геометрические характеристики  $r$  (Å),  $\alpha$  (град) и  $\tau$  (град), рассчитанные по методу AM1

Характеристики	Z-3	4	ПЗ3
$r(C_{(1)}N_{(2)})$	2.963	1.4108	1.957
$r(C_{(3)}N_{(2)})$	1.278	1.373	1.332
$r(C_{(3)}C_{(4)})$	1.463	1.373	1.414
$r(C_{(4)}C_{(5)})$	1.341	1.429	1.385
$r(C_{(5)}C_{(6)})$	1.434	1.358	1.392
$r(C_{(6)}C_{(1)})$	1.322	1.463	1.387
$r(C_{(1)}O_{(7)})$	1.184	1.247	1.200
$\alpha(C_{(6)}C_{(1)}O_{(7)})$	176.3	125.3	145.1
$\tau(N_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)})$	51.5	0.0	31.3
$\tau(H_{(9)}C_{(3)}N_{(2)}H_{(8)})$	-179.1	-0.1	-144.6
$\tau(C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)}C_{(1)})$	-7.9	0.1	-10.4

Барьер активации циклизации составил 15.49, 19.95 и 15.83 ккал/моль, рассчитанный по методам AM1, HF/6-31G\*\*/AM1 и PM3 (табл. 1). Следует отметить, что значения, полученные методами AM1 и PM3, достаточно близки к экспериментально найденной [40] энергии активации (14.2 ккал/моль). Реакция циклизации экзотермична:  $\Delta\Delta H_{\text{реак}} \sim 34$  (AM1), 34 ккал/моль (PM3).

Метод ЕО приписывает предполагаемую структуру исходному соединению 1:  $\sigma(sp^2-sp^2)$ -тип орбиталей для связей  $C_{(2)}C_{(3)}$ ,  $C_{(6)}C_{(5)}$ ,  $C_{(5)}C_{(4)}$ ,  $C_{(4)}C_{(3)}$ , связь  $C_{(1)}C_{(6)}$   $\sigma(sp-sp^2)$ -типа и связь  $C_{(1)}O_{(7)}$   $\sigma(sp-sp)$ -типа, а также 4  $\pi$ -связи  $C_{(2)}C_{(3)}$ ,  $C_{(1)}C_{(6)}$ ,  $C_{(1)}O_{(7)}$  и  $C_{(4)}C_{(5)}$ . На атоме кислорода располагаются две неподеленные электронные пары  $\sigma(sp)$ - и  $\pi(p_z)$ -типа.

Система дестабилизирована; некоторая часть электронной плотности перемещена на две несвязывающие орбитали  $\pi^*(p_z)$ -типа. В образовании первой принимают участие  $p_z$ -орбитали атомов  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$  с вкладами 48.69 и 51.31% соответственно.

Вторую,  $\pi^*(p_z)$ -орбиталь, образуют атомы  $C_{(1)}$  и  $C_{(6)}$  с вкладами 63.9 и 36.1%. В результате вращения винильной группы сопряженность  $\pi$ -системы нарушена. Данное обстоятельство проявляется в виде подмешивания  $p_x$ -орбитали к  $p_z$  при образовании связывающей  $\pi(C_{(2)}C_{(3)})$ -орбитали. Вклады  $p_x$ -орбиталей атомов  $C_{(2)}$  и  $C_{(3)}$  в эту орбиталь составили 0.8237 и 0.7124, соответственно, тогда как вклады  $p_z$ -орбиталей 0.5569 и 0.6730. Порядок связи между реакционными центрами  $C_{(1)}$  и  $C_{(2)}$  составил 0.00755.

Электронное строение соединения **1** и ПС1 по данным метода ЕО

Связь, атом	<b>1</b>			<b>ПС1</b>		
	Тип орбитали	Занятость	Энергия	Тип орбитали	Занятость	Энергия
C <sub>(2)</sub> C <sub>(3)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9888	-0.97529	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9879	-0.96281
	$\pi_{x,z}$	1.9561	-0.37771	$\pi_{x,y,z}$	1.6810	-0.3256
	–	–	–	$\pi_{y,z}^*$	0.2598	0.17214
C <sub>(1)</sub> C <sub>(6)</sub>	$\sigma(sp-sp^2)$	1.9881	-1.0676	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9825	-1.00594
	$\pi_z$	1.9267	-0.4126	$\pi_z$	1.7143	-0.33453
	$\pi_z^*$	0.2006	0.2007	$\pi_{y,z}^*$	0.4201	0.12341
C <sub>(1)</sub> O <sub>(7)</sub>	$\sigma(sp-sp)$	1.9979	-1.4724	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9943	-1.40515
	$\pi_x$	1.9924	-0.5790	$\pi_{x,z}$	1.9620	-0.56633
	–	–	–	$\pi_{y,z}^*$	0.2154	0.22098
C <sub>(6)</sub> C <sub>(5)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9686	-0.90064	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9782	-0.93960
C <sub>(5)</sub> C <sub>(4)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9857	-0.96925	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9824	-0.93780
	$\pi_z$	1.9359	-0.37030	$\pi_z$	1.7322	-0.34013
	$\pi_z^*$	0.1068	0.24327	$\pi_z^*$	0.2685	0.19731
C <sub>(4)</sub> C <sub>(3)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9805	-0.87579	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9811	-0.92207
O <sub>(7)</sub>	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.9782	-0.99947	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.9732	-0.94507
	LP ( $p_z$ )	1.7599	-0.45711	LP ( $p_y$ )	1.7651	-0.42022

При сравнении переходного состояния ПС1 с открытой формой **1** можно отметить, что основные изменения происходят по периметру  $\pi$ -системы, при этом дестабилизация сопряжения возрастает. Занятость  $\pi$ -орбиталей, локализованных на связях C<sub>(2)</sub>C<sub>(3)</sub>, C<sub>(1)</sub>C<sub>(6)</sub>, C<sub>(4)</sub>C<sub>(5)</sub>, снижается до 1.68101, 1.71432 и 1.73223 соответственно. Кроме того, при образовании  $\pi$ (C<sub>(2)</sub>C<sub>(3)</sub>)-орбитали происходит подмешивание  $p_y$ -орбитали ( $\pi_{x,z}$ -орбиталь преобразуется в  $\pi_{x,y,z}$ ). Также по причине дестабилизации  $\pi$ -системы в результате стерических напряжений  $\pi_x^*$ (C<sub>(1)</sub>O<sub>(7)</sub>)-орбиталь преобразуется в  $\pi_{x,y}^*$ (C<sub>(1)</sub>O<sub>(7)</sub>) за счет подмешивания  $p_y$ -орбитали к исходной  $p_x$ .

В ПС1 число несвязывающих орбиталей увеличивается до четырех –  $\pi_{y,z}^*$ (C<sub>(1)</sub>O<sub>(7)</sub>),  $\pi_{x,y,z}^*$ (C<sub>(2)</sub>C<sub>(3)</sub>),  $\pi_{y,z}^*$ (C<sub>(1)</sub>C<sub>(6)</sub>) и  $\pi_z^*$ (C<sub>(5)</sub>C<sub>(4)</sub>). Заселенность двух последних орбиталей увеличилась практически в два раза по сравнению с соединением **1**. Заселенность остальных орбиталей составила 0.21537 и 0.25982 соответственно. В переходном состоянии не отмечается какого-либо существенного взаимодействия между атомами C<sub>(1)</sub> и C<sub>(2)</sub>, однако порядок связи увеличивается до 0.201.

Электронное строение *E-3* и ПС2 по данным метода ЕО

Связь, атом	<i>E-3</i>			ПС2		
	Тип орбитали	Занятость	Энергия	Тип орбитали	Занятость	Энергия
C <sub>(3)</sub> N <sub>(2)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9948	-1.1533	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9935	-1.1581
	$\pi_z$	1.9713	-0.4323	$\pi_z$	1.9686	-0.4557
	–	–	–	$\pi_z^*$	0.16881	0.1844
C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9816	-0.8846	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9810	-0.8971
C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9831	-0.9785	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9828	-0.9647
	$\pi_z$	1.8926	-0.3612	–	–	–
	$\pi_z^*$	0.1370	0.2233	–	–	–
C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	–	–	–	3C(1)	1.9063	-0.4077
	–	–	–	3C*(1)	1.4454	-0.1577
C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9717	-0.9158	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9759	-0.9222
C <sub>(6)</sub> C <sub>(1)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9880	-1.0608	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9865	-1.0331
	$\pi_z$	1.8846	-0.3977	–	–	–
	$\pi_z^*$	0.2705	0.1966	–	–	–
C <sub>(1)</sub> O <sub>(7)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9981	-1.4726	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9980	-1.4446
	$\pi_{x,y}$	1.9931	-0.5719	$\pi_z$	1.9964	-0.5619
	–	–	–	$\pi_{x,y}$	1.9932	-0.5538
	–	–	–	$\pi_{x,y}^*$	0.2090	0.2263
N <sub>(2)</sub>	–	–	–	$\pi_z^*$	0.4656	0.1472
	LP ( $\sigma$ )	1.9776	-0.9883	LP ( $\sigma$ )	1.9726	-0.9499
O <sub>(7)</sub>	LP ( $\sigma(sp^2)$ )	1.9994	-15.3606	LP ( $\sigma(sp^2)$ )	1.7697	-0.4684
	LP ( $p_z$ )	1.7309	-0.4399	–	–	–

Циклизация 5-имино-1,3-пентадиен-1-она **3** в пиридин-2-он **4**

1-Азабутадиенилкетены **3**, подобно исследованным нами ранее диазоиминам [12], предположительно могут существовать в виде *Z*- и *E*-изомеров. Если для циклизации соединения *E-3* можно представить как перициклический моноротаторный, так и гетероэлектроциклический механизмы, то для *Z*-изомера реализации гетероэлектроциклического механизма будет препятствовать атом водорода иминогруппы. Таким образом, различная геометрия *Z*- и *E*-изомеров соединения **3** предполагает реализацию различных механизмов циклизации.



Данные анализа электронного строения методом ЕО дополнительных точек пути циклизации 5-имино-1,3-пентадиен-1-она 3

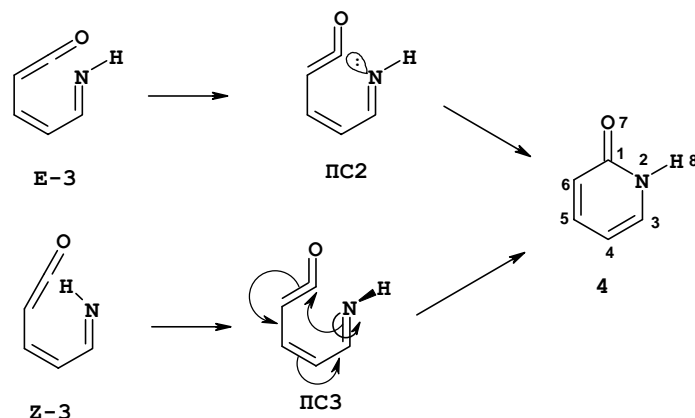
Связь, атом	$r(N_{(2)}C_{(3)}) = 1.6 \text{ \AA}$			Связь, атом	$r(N_{(2)}C_{(3)}) = 1.7 \text{ \AA}$			$r(N_{(2)}C_{(3)}) = 1.8 \text{ \AA}$		
	Тип орбитали	Занятость	Энергия		Тип орбитали	Занятость	Энергия	Тип орбитали	Занятость	Энергия
C <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub>	$\sigma(sp^3-sp^2)$	1.98439	-0.86492	C <sub>(1)</sub> N <sub>(2)</sub>	$\sigma(sp^3-sp^3)$	1.97985	-0.78846	$\sigma(sp^3-sp^3)$	1.97409	-0.7233
N <sub>(2)</sub>	LP ( $p_z$ )	1.65693	-0.35921	N <sub>(2)</sub> C <sub>(3)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.99183	-1.13259	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.99231	-1.14691
N <sub>(2)</sub> C <sub>(3)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.99122	-0.11570		$\pi_z$	1.94837	-0.48284	$\pi_z$	1.9579	-0.4779
C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98263	-0.95623	C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98211	-0.94452	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98163	-0.93093
	$\pi_z$	1.79305	-0.34880	C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98178	-0.92812	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98209	-0.94092
C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98152	-0.91824	C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	3C(1)	1.89047	-0.40964	3C(1)	1.88339	-0.41076
C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98198	-0.96557		3C*(1)	1.37073	-0.14500	3C*(1)	1.42521	-0.1533
	$\pi_z$	1.80753	-0.35003	C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.98100	-0.95847	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.97971	-0.94781
C <sub>(6)</sub> C <sub>(1)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.98424	-0.93591	C <sub>(6)</sub> C <sub>(1)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.98388	-0.95750	$\sigma(sp^2-sp)$	1.98322	-0.9804
C <sub>(1)</sub> O <sub>(7)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.99699	-1.35246	C <sub>(1)</sub> O <sub>(7)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.99678	-1.37799	$\sigma(sp^2-sp)$	1.99597	-1.39865
	$\pi_z$	1.99208	-0.50449		$\pi_z$	1.99299	-0.5167	$\pi_z$	1.99407	-0.52864
O <sub>(7)</sub>	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.97631	-0.91839	O <sub>(7)</sub>	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.97484	-0.92187	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.97344	0.92639
	LP ( $p_y$ )	1.86549	-0.40509		LP ( $p_y$ )	1.83269	-0.40476	LP ( $p_y$ )	1.78741	-0.40019

## Электронное строение изомера Z-3 и ПСЗ по данным метода ЕО

Связь, атом	Z-3			ПСЗ		
	Тип орбитали	Занятость	Энергия	Тип орбитали	Занятость	Энергия
N <sub>(2)</sub> C <sub>(3)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9955	-1.1585	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9934	-1.1166
	$\pi_{x,y}$	1.9743	-0.4456	$\pi_{x,y,z}$	1.7223	-0.4029
	–	–	–	$\pi_{x,y,z}^*$	0.2949	0.1386
C <sub>(3)</sub> C <sub>(4)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9861	-0.8957	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9867	-0.9408
C <sub>(4)</sub> C <sub>(5)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9834	-0.9879	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9829	-0.9469
	$\pi_z$	1.9328	-0.3913	$\pi_z$	1.7162	-0.3495
	$\pi_z^*$	0.10259	0.23003	$\pi_z^*$	0.2799	0.1781
C <sub>(5)</sub> C <sub>(6)</sub>	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9691	-0.9193	$\sigma(sp^2-sp^2)$	1.9798	-0.9798
C <sub>(6)</sub> C <sub>(1)</sub>	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9882	-1.0823	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9850	-1.0127
	$\pi_z$	1.9194	-0.4249	$\pi_{x,y,z}$	1.6739	-0.3283
	$\pi_z^*$	0.25039	0.18584	$\pi_{x,y,z}^*$	0.4161	0.1100
C <sub>(1)</sub> O <sub>(7)</sub>	$\sigma(sp-sp)$	1.9981	-1.4896	$\sigma(sp^2-sp)$	1.9956	-1.4380
	$\pi_{x,y}$	1.9926	-0.5932	$\pi_{y,z}$	1.9482	-0.5548
	–	–	–	$\pi_{y,z}^*$	0.2283	0.1938
N <sub>(2)</sub>	LP( $\sigma(sp^2)$ )	1.9539	-0.5429	LP( $\sigma(sp^2)$ )	1.9601	-0.5502
O <sub>(7)</sub>	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.9788	-1.0138	LP ( $\sigma(sp)$ )	1.9737	-0.9549
	LP ( $p_z$ )	1.7548	-0.4705	LP ( $p_y$ )	1.7306	-0.4219

Методом AM1 для изомера E-3 был найден истинный минимум, отделенный от пиридин-2-она **4** барьером в 4.8 ккал/моль. Однако все попытки локализовать данную структуру методом PM3 были неудачными. При оптимизации открытая форма E-3 "скатывалась" в область минимума, соответствующего продукту реакции, 1H-пиридин-2-ону **4**. Подобное поведение уже было отмечено для 5-оксо-2,4-пентадиенала при оптимизации геометрии методами *ab initio* [24]. Аналогично, расчеты *ab initio* для изомера E-3 (HF/6-31G\*\*//AM1, табл. 2) не позволили локализовать минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий этой структуре.

Молекула соединения E-3 является плоской (см. рис. 2), соответствующие торсионные углы составили  $\tau(C_{(2)}C_{(3)}C_{(4)}C_{(5)}) = 0.3$ ,  $\tau(C_{(1)}C_{(6)}C_{(5)}C_{(4)}) = 0.1^\circ$  (AM1). Расстояние между реакционными центрами  $r(C_{(1)}-N_{(2)})$  равно 2.642 Å (AM1).



Переходное состояние **ПС2**, соответствующее циклизации *E-3*, было локализовано в точке с  $r(\text{C}_{(1)}-\text{N}_{(2)}) = 2.082 \text{ \AA}$  (здесь и ниже приведены данные метода AM1). При движении вдоль реакционного пути все тяжелые атомы молекулы остаются в одной плоскости. В дополнение к планарности скелета тяжелых атомов, сохранившейся в **ПС2** по сравнению с изомером *E-3*, отмечено отсутствие перемещений атомов водорода, что свидетельствует в пользу моноротаторного механизма циклизации. Наиболее значительно в **ПС2** меняются  $r(\text{C}_{(1)}-\text{N}_{(2)})$  ( $2.082 \text{ \AA}$ ) и угол  $\text{O}_{(7)}\text{C}_{(1)}\text{C}_{(6)}$  ( $153.4^\circ$ ). Для исходного *E-3* и конечного продукта циклизации **4** эти значения составляли  $2.642 \text{ \AA}/172.8^\circ$  и  $1.411 \text{ \AA}/125.3^\circ$  соответственно. Процесс циклизации может быть представлен как сближение реакционных центров  $\text{C}_{(1)}$  и  $\text{N}_{(2)}$ , сопровождающееся изгибанием кетеновой группы по углу  $\text{O}_{(7)}\text{C}_{(1)}\text{C}_{(6)}$ . При этом вращения концевых групп  $\pi$ -системы не происходит. Перемещения иминогруппы из плоскости молекулы также отсутствуют. Таким образом, геометрические параметры **ПС2** согласуются с гетероэлектrocиклическим моноротаторным механизмом циклизации изомера *E-3*.

Согласно методу AM1 изомер *Z-3* на  $\sim 0.5$  ккал/моль менее стабилен, чем изомер *E-3*. Реакция циклизации из него является существенно экзотермичной:  $\Delta H_{\text{реак}} \sim 38$  (AM1), 43 (PM3), и 50 ккал/моль (HF/6-31G\*\*//AM1). Циклизация изомера *Z-3* в соединение **4** протекает с существенно более высоким барьером (20–30 ккал/моль, табл. 2), что характерно для обычных перициклических реакций\*.

Следует отметить, что циклизация соединения *Z-3*, которое является азааналогом соединения **1**, осуществляется с более высоким барьером, чем самого **1**. Это может быть объяснено большими стерическими препятствиями, существующими в переходном состоянии **ПС3** (см. также геометрию переходных состояний на рис. 1, 3).

\* Для сравнения: 1,4-циклизация винилкетена в циклобутенон [13] протекает с существенным барьером.  $E_{\text{акт}} = 32.85$  ккал/моль, согласно расчетам MP4//HF/6-31G\*\*.

Геометрия изомера **Z-3**, согласно расчетам по методу AM1, а также по методу PM3, не является плоской (рис. 3). Стерическое отталкивание между атомом водорода иминогруппы и кетеновой функцией приводит к увеличению расстояния  $C_{(1)}-N_{(2)}$  в изомере **Z-3** до 2.963 (AM1) по сравнению с 2.642 Å для изомера **E-3**, а также к изгибанию скелета молекулы и отклонению атомов от единой плоскости. Иминогруппа выходит из плоскости, проходящей через атомы  $C_{(3)}, C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$  ( $\tau(C_{(5)}C_{(4)}C_{(3)}N_{(2)}) = 51.1$ ,  $\tau(C_{(5)}C_{(4)}C_{(3)}H_{(9)}) = -130.5^\circ$ ).

Переходное состояние **ПСЗ** циклизации изомера **Z-3** в соединение **4** было локализовано в точке с реакционной координатой  $r(C_{(1)}-N_{(2)})$  равной 1.965 (AM1) и 2.011 Å (PM3). Сравнивая изомер **Z-3** и **ПСЗ**, можно заметить движение атома азота иминогруппы в плоскость тяжелых атомов и движение атома водорода от нее ( $\tau(C_{(5)}C_{(4)}C_{(3)}N_{(2)}) = 0.0$ ,  $\tau(C_{(4)}C_{(3)}N_{(2)}H_{(8)}) = 42.7$ ,  $\tau(H_{(10)}C_{(3)}N_{(2)}H_{(8)}) = -144.6^\circ$ ). Согласно значениям суммы валентных углов вокруг  $C_{(3)}$  ( $\Sigma\alpha = 359.7^\circ$ ), это не связано с пирамидализацией данного атома. Таким образом, циклизация **Z-3** представляет собой процесс изгибания валентного угла  $O_{(7)}C_{(1)}C_{(6)}$ , одновременного поворота иминогруппы относительно оси, проходящей через двойную связь  $C_{(3)}=N_{(2)}$ , и сближение реакционных центров  $C_{(1)}$  и  $N_{(2)}$ . Следовательно, реакция может быть описана как моноротаторная электроциклизация.

Характерной особенностью гетероэлектроциклических реакций является участие несопряженной с  $\pi$ -системой НЭП гетероатома (в нашем случае атома азота иминной группы) в образовании новой  $\sigma$ -связи. Это резко отличает данный тип реакций от классических перициклических реакций, в которых  $\pi$ -связь разрушается в результате вращения концевой фрагмента системы. Поэтому, два типа механизма реакции должны строго различаться по характеру электронной структуры переходных состояний.

По данным расчетов методом ЕО электронная структура изомера **E-3** точно соответствует классической валентной формуле, т. е. связи  $\sigma(sp^2-sp^2)$  между атомами  $N_{(2)}$  и  $C_{(3)}$ ,  $C_{(3)}$  и  $C_{(4)}$ ,  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$ ,  $C_{(5)}$  и  $C_{(6)}$ ;  $\sigma(sp^2-sp)$  и  $\sigma(sp-sp)$  между атомами  $C_{(1)}$  и  $C_{(6)}$ ,  $C_{(1)}$  и  $O_{(7)}$ ; орбитали  $\pi_z$ -типа между атомами  $N_{(2)}$  и  $C_{(3)}$ ,  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$ ,  $C_{(1)}$  и  $C_{(6)}$  и  $\pi_{x,y}(C_{(1)}-O_{(7)})$  – орбиталь, лежащая в молекулярной плоскости, но не перпендикулярная ей. Кроме того, атом  $N_{(2)}$  имеет НЭП электронов  $\sigma(sp^2)$ -типа, а атом  $O_{(7)}$  – две неподеленные пары  $\sigma(sp)$ - и  $\pi(p_z)$ -типа. Анализ заселенности  $\pi_z^*$ -орбиталей свидетельствует о делокализации  $\pi$ -электронов (табл. 4). Небольшая заселенность  $\pi_z^*(C_{(4)}-C_{(5)})$ -орбитали обеспечивается за счет смещения электронной плотности от  $\pi_z(N_{(2)}-C_{(3)})$ - и  $\pi_z(C_{(1)}-C_{(6)})$ -орбиталей. В свою очередь  $\pi_z^*(C_{(1)}-C_{(6)})$ -орбиталь заполняется за счет  $\pi_z(C_{(4)}-C_{(5)})$ - и  $p_z(O_{(7)})$ -орбиталей.

Электронные структуры изомеров **Z-3** и **E-3** в основном похожи (см. табл. 6). Но, за счет вращения иминогруппы в изомере **Z-3** относительно связи  $C_{(3)}-C_{(4)}$  происходит подмешивание  $p_x$ -орбитали к  $\pi$ -связи  $N_{(2)}C_{(3)}$ .

В **ПС2**, по сравнению с изомером **E-3**, заселенность  $\sigma$ -остова остается в основном неизменной (табл. 4). Наиболее заметное отличие – это уменьшение  $p$ -характера  $sp^2$ -гибрида  $N_{(2)}$ , обусловленное  $\sigma$ -связыванием с атомом  $C_{(3)}$ , и соответствующий рост  $p$ -характера НЭП атома азота.

Взаимодействие между атомами  $C_{(1)}$  и  $N_{(2)}$ , которое проявляется в виде образования новой  $\sigma$ -связи в продукте, еще слишком слабое, чтобы оно описывалось методом ЕО в виде орбитали. Однако некоторое связывающее взаимодействие между этими двумя атомами все же существует и отслеживается по возрастанию порядка связи от 0.016 в изомере *E-3* до 0.150 в **ПС2**. И, что самое важное, данное связывание возможно исключительно благодаря участию неподеленной пары электронов  $\sigma$ -типа, принадлежащей атому азота. Об этом также свидетельствует уменьшение занятости перпендикулярной плоскости молекулы  $\pi_z(N_{(2)}-C_{(3)})$ -орбитали в **ПС2** и изомере *E-3* (1.9686 vs. 1.9713). Если в **ПС2**  $\sigma$ -остов и  $\pi_z(N_{(2)}-C_{(3)})$ -орбитали остаются практически нетронутыми, то  $\pi$ -система остальных тяжелых атомов претерпевает значительные изменения. В образовании новой  $\pi_z(C_{(1)}-O_{(7)})$ -орбитали участвуют  $p_z$ -орбиталь атома  $C_{(1)}$  и НЭП  $\pi$ -типа атома  $O_{(7)}$ .  $p_z$ -Орбиталь атома  $C_{(6)}$  взаимодействует в **ПС2** с  $\pi_z(C_{(4)}-C_{(5)})$ -орбиталью и образует связывающую и несвязывающую трехцентровые орбитали ( $3C$ ,  $3C^*$ , табл. 4). Лежащая в плоскости  $\pi_{x,y}(C_{(1)}-O_{(7)})$  орбиталь еще представлена в **ПС2**, но изменяются значения орбитальных коэффициентов на  $C_{(1)}$  и  $O_{(7)}$ : уменьшение (0.5–>0.4) и увеличение (0.8–>0.9) соответственно. В соединении **4** данная орбиталь соответствует НЭП  $p$ -типа атома  $O_{(7)}$ , лежащей в плоскости.  $\pi$ -Система **ПС2** существенно дестабилизирована, о чем свидетельствует существенная заселенность несвязывающих  $\pi_z^*$ -орбиталей (табл. 4), а трехцентровая орбиталь  $3C(C_{(4)}C_{(5)}C_{(6)})$  реагирует в основном как донор электронов. Основным донором электронов для несвязывающей  $\pi_{x,y}^*(C_{(1)}-O_{(7)})$ -орбитали является НЭП атома  $N_{(2)}$ .

Другими словами,  $\sigma(C_{(1)}-N_{(2)})$ -связь и НЭП атома  $O_{(7)}$  будут формироваться в результате взаимодействия между этими двумя естественными молекулярными орбиталями (ЕМО). Особая роль неподеленной пары электронов также отслеживается в наборе естественных локализованных молекулярных орбиталей (ЕЛМО), образованных из соответствующих ЕМО. Если в соединении *Z-3* ЕЛМО, соответствующая НЭП азота, практически полностью (97%) образована из соответствующей ЕМО и на 97% локализована на атоме  $N_{(2)}$ , то в **ПС2** присутствующая ЕМО делокализована на 88% на атоме азота и на 7% на атоме  $C_{(1)}$ . Причиной этого является делокализация НЭП атома азота, существенно уменьшающая занятость орбитали с 2.00 до 1.77.

Анализ с помощью метода ЕО дополнительных точек, лежащих на пути от **ПС2** к соединению **4**, показал, что новая  $\sigma$ -связь образуется уже после достижения **ПС2** (табл. 5) на отрезке реакционной координаты между 2.082 и 1.800 Å. В точке с координатой 1.800 Å уже присутствует полноценная орбиталь, соответствующая этой связи, а порядок связи составляет 0.4927. Окончательное перераспределение электронной плотности достигается в точке с реакционной координатой 1.600 Å, электронная структура в этой точке уже соответствует классической формуле 1Н-пиридин-2-она **2a**.

**ПС3** обладает совершенно иной организацией электронов по сравнению с **ПС2**. Наиболее важной особенностью является неизменность занятости орбитали (1.95 и 1.96 в *Z-3* и **ПС3**), соответствующей НЭП

атома N иминогруппы. Из этого следует, что НЭП атома N<sub>(2)</sub> в ПСЗ не участвует в образовании новой связи. В ПСЗ наблюдается изменение занятости этой орбитали (она существенно снижается – от 1.97 в изомере Z-3 до 1.72 в ПСЗ, табл. 6), тогда как в ПС2 изменения практически не затрагивают π<sub>z</sub>(N<sub>(2)</sub>–C<sub>(3)</sub>)-орбиталь при движении вдоль реакционной координаты. При этом в ПСЗ несвязывающие (C<sub>(1)</sub>–O<sub>(7)</sub>)- и (C<sub>(1)</sub>–C<sub>(6)</sub>)-π-орбитали выступают как основные акцепторы электронов.

Кроме того, в ПСЗ π(C<sub>(1)</sub>–O<sub>(7)</sub>)-орбиталь преобразуется из π<sub>x,y</sub> в π<sub>y,z</sub>, а неподеленная пара кислорода преобразуется в p<sub>y</sub> из p<sub>z</sub>. Таким образом, в ПСЗ на кислороде расположены полностью сформировавшиеся НЭП p<sub>y</sub>-типа. Как и в ПС2, взаимодействие между N<sub>(2)</sub> и C<sub>(1)</sub> также очень слабое, для того чтобы описать его в виде ЕО. Порядок связи между реакционными центрами составил 0.19 за счет перекрывания гибридов π<sub>z</sub>(N<sub>(2)</sub>–C<sub>(3)</sub>)-орбитали.

Проведенное исследование показало, что полуэмпирические методы AM1 и PM3 пригодны для изучения механизма циклизации гетероатомных π-сопряженных соединений, содержащих кетеновый фрагмент.

Согласно данным сравнительного анализа геометрических параметров для соединений 1–4, а также ПС1–ПСЗ, процессы циклизации 1,3,5-гексатриен-1-она **1** и 5-имино-1,3-пентадиен-1-она Z-3 обладают сходным характером: оба протекают по моноротаторному пути, требующему поворота только одной концевой группы (иминной или винильной). Циклизация кетена E-3 коренным образом отличается от предыдущих реакций; реализуется плоское переходное состояние и вращение концевых групп π-системы не происходит.

Циклизация соединения E-3 протекает с очень небольшим барьером, не превышающим 8 ккал/моль (по методу AM1) или вообще без барьера (по методу PM3). В отличие от изомера E-3 циклизация изомера Z-3 происходит с существенно более высокой энергией активации и составляет 32.85 (по методу AM1) и 22.55 ккал/моль (по методу PM3).

С помощью метода ЕО показано, что при циклизации соединения **1** в **2** и изомера Z-3 в **4** новая σ-связь образуется из электронов бывшей π-системы. Коренным отличием циклизации кетена E-3 является участие НЭП атома азота иминогруппы, ориентированной в пространстве в сторону кетеновой группы, в образовании новой σ-связи.

Таким образом, все три критерия, структурный, энергетический и орбитальный, свидетельствуют в пользу особого, гетероэлектроциклического механизма циклизации 5-имино-1,3-пентадиен-1-она E-3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. V. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 781 (1969).
2. E. N. Marvell, in *Thermal Electrocyclic Reactions*, Acad. Press, New York, 1980, 214.
3. В. А. Бакулев, В. Г. Карцев, В. С. Мокрушин, *XTC*, 1443 (1989).
4. В. А. Бакулев, *XTC*, 1155 (1993).
5. В. А. Бакулев, *Успехи химии*, **64**, 99 (1995).
6. V. A. Bakulev, C. O. Kappe, A. Padwa, in *Organic Synthesis: Theory and Applications*, Ed. T. Hudlicky, JAI Press, Greenwich, 1996, **3**, 149.

7. G. Zecchi, *Synthesis*, 181 (1991).
8. L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1685 (1976).
9. L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3668 (1978).
10. В. А. Бакулев, И. П. Глориозов, *XTC*, 504 (1989).
11. V. A. Bakulev, Y. Y. Morzherin, A. T. Lebedev, E. F. Dankova, M. Y. Kolobov, Y. M. Shafran, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **102**, 493 (1993).
12. W. M. F. Fabian, V. A. Bakulev, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, **63**, 5801 (1998).
13. M. T. Nguyen, T.-K. Ha, R. A. M. O'Ferrall, *J. Org. Chem.*, **55**, 3251 (1990).
14. В. А. Бакулев, Н. Ю. Бирючева, В. А. Пичко, *XTC*, 113 (1997).
15. W. M. F. Fabian, C. O. Kappe, V. A. Bakulev, *J. Org. Chem.*, **65**, 47 (2000).
16. R. Koch, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Org. Chem.*, **61**, 6809 (1996).
17. В. А. Бакулев, в кн. *I Всероссийская конференция по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста*, Суздаль, 2000, 22.
18. V. A. Bakulev, C. O. Kappe, in *Abstracts of 16th International Congress of Heterocyclic Chemistry*, Bozeman, MT, USA, 1997, OP-V-7.
19. D. M. Birney, S. Ham, G. R. Unruh, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4509 (1997).
20. D. M. Birney, P. E. Wagenseller, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6262 (1994).
21. S. Ham, D. M. Birney, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8113 (1994).
22. P. E. Wagenseller, D. M. Birney, D. Roy, *J. Org. Chem.*, **60**, 2853 (1995).
23. S. Ham, D. M. Birney, *J. Org. Chem.*, **61**, 3962 (1996).
24. D. M. Birney, *J. Org. Chem.*, **61**, 243 (1996).
25. H. Matsui, E. J. Zuckerman, N. Katagiri, T. Sugihara, C. Kaneko, S. Ham, D. M. Birney, *J. Phys. Chem.*, **101**, 3936 (1997).
26. D. M. Birney, X. L. Xu, S. Ham, X. M. Huang, *J. Org. Chem.*, **62**, 7114 (1997).
27. A. D. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, 899 (1988).
28. MOPAC 93, Revision 2. Frank J. Seiler Research Laboratory, U. S. Air Force Academy, Colorado Springs, CO 80840-6528.
29. Gaussian 94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
30. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209, 221 (1989).
31. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **11**, 543 (1990).
32. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
33. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, *TEOCHEM*, **49**, 1 (1988).
34. C. G. Broyden, *J. Inst. Math. and Applications*, **6**, 222 (1970).
35. R. A. Fletcher, *Computer J.*, **13**, 317 (1970).
36. D. Goldfarb, *Mathematics Computation*, **24**, 23 (1970).
37. D. F. Shanno, *Mathematics Computation*, **24**, 647 (1970).
38. J. M. McIver, A. Komorinicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4992 (1974).
39. E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1, Madison, WI, 1988.
40. A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4992 (1974).

Уральский государственный технический  
университет (УПИ), Екатеринбург 620002,  
Россия  
e-mail: vab@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 25.09.2001

<sup>a</sup> Institute of Chemistry,  
Karl-Franzens-University Graz,  
A-8010 Graz, Austria