

УДК 539.194+547.314+541.621

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ [1,3]-ПРОТОТРОПНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК ОКСИМОВ И ИХ ЭФИРОВ

© 2008 В.Б. Кобычев<sup>1\*</sup>, Н.М. Витковская<sup>1</sup>, Б.А. Трофимов<sup>2</sup><sup>1</sup>Иркутский государственный университет<sup>2</sup>Иркутский институт химии

Статья поступила 12 мая 2007 г.

В рамках неэмпирического подхода MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31G\* исследованы строение и относительная устойчивость иминной ( $-\text{CHR}-\text{CH}=\text{N}-$ ) и енаминной ( $-\text{CR}=\text{CH}-\text{NH}-$ ) форм простейших иминов, оксимов и их эфиров. Несмотря на известную неустойчивость енаминной формы, миграция двойной связи  $\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}- \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NH}-$  часто рассматривается в качестве одной из стадий ряда протекающих в суперосновных средах реакций, в частности, синтеза пирролов из кетоксимов и ацетилена. Для изомеризации *E*-этанимина  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$  в виниламин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$  расчеты предсказывают повышение энергии на 4,3 ккал/моль. Близкая величина (4,8 ккал/моль) получена для энергии изомеризации кетимина  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$  в 2-аминопропен. Метильная группа в  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$  стабилизирует соседствующую с ней двойную связь, и превращение *E*-пропан-1-имина в *E*- и *Z*-аминопроп-1-ен связано с повышением энергии на 2,8 ккал/моль. Переход от иминов к оксимам сопровождается резким уменьшением устойчивости енаминной формы. Высокая эндотермичность перегруппировки  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{NHOH}$  (16,4 ккал/моль) сохраняется при переходе от ацетальдоксима к его метиловому эфиру и уменьшается лишь на 1,0 ккал/моль для реакции изомеризации винилового эфира ацетальдоксима в *N,O*-дивинилгидроксиламин. Возможной причиной значительной термодинамической невыгодности этих перегруппировок является возрастание отрицательного заряда на атоме азота и, как следствие, дестабилизация связи  $\text{N}-\text{O}$ .

**Ключевые слова:** имины, енамины, оксимы, *O*-метилоксимы, *O*-винилоксимы, гидроксиламины, внутреннее вращение, изомерия, неэмпирические расчеты.

## ВВЕДЕНИЕ

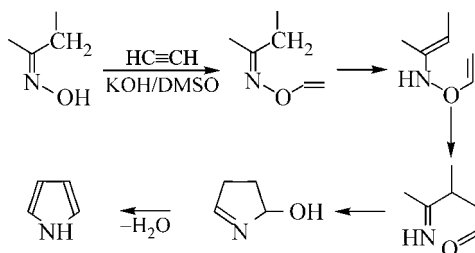
Ненасыщенные соединения, содержащие атомы азота, обладают рядом важных свойств, делающих их ценными интермедиатами и строительными блоками органической химии. К таким свойствам относятся имин-енаминная таутомерия, триадная перегруппировка иминов, легкая *син*—*анти*-изомеризация иминов, оксимов, гидразонов и азинов, перегруппировка арилгидразонов в индолы по Фишеру, циклизация азинов в пирролы по Пилоти—Робинсону, восстановление альдегидов и кетонов через гидразоны по Кижнеру—Вольфу и др.

Интерес к изучению прототропных перегруппировок соединений, содержащих связи  $\text{C}=\text{N}$ , обусловлен, в частности, необходимостью детального исследования механизмов разнообразных реакций кетоксимов и их виниловых [1—4], аллиловых [5] и пропаргиловых [6] эфиров, протекающих в суперосновных средах [2—4]. Так, миграция двойной связи

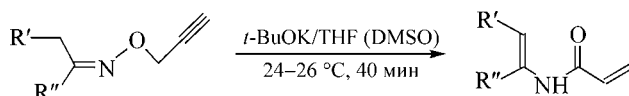


\* E-mail: gimli@cc.isu.ru

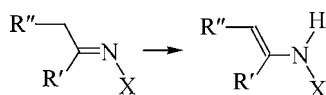
рассматривается [ 2—4, 7, 8 ] в качестве одной из ключевых стадий предполагаемого механизма образования пирролов через виниловые эфиры оксимов по реакции Трофимова [ 9—14 ]:



Прототропные перегруппировки такого типа лежат в основе изомеризации *O*-пропаргиловых эфиров кетоксимов в *N*-1-алкенилакриламида [ 15 ]:



Экспериментальное исследование прототропной перегруппировки в енаминах —CH=CH—NH—X, содержащих связанный с азотом гетероатом, осложняется тем обстоятельством, что соединения этих классов, как правило, неустойчивы. Даже попытки получить незамещенный виниламин CH<sub>2</sub>=CH—NH<sub>2</sub> обычно приводят к изомерному этилимину CH<sub>3</sub>—CH=NH, который сам по себе довольно неустойчив. Перегруппировка замещенных иминов в енамины



была рассмотрена нами ранее [ 16 ] в рамках метода MP2/6-31G\* в связи с изомеризацией азина ацетона (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=N—N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**). В частности, было показано, что в присутствии имино-группы (X = —N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) при перегруппировке **1** в *N*-изопропенилгидразон ацетона CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—NH—N=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**) или аминогруппы (X = —NH—C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>) при изомеризации **2** в 1,2-диизопропенилгидразин CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)—NH—NH—C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>) миграция двойной связи от атома азота оказывается сильно эндотермичной (15—17 ккал/моль). Действительно, при обработке **1** суперосновными системами в различных условиях анализ методом ЯМР <sup>1</sup>H не позволяет обнаружить даже следовых количеств его ациклических изомеров [ 16 ]. В то же время примеры препаративных реакций, приводящих к пирролам [ 2—4, 7, 8 ] и предполагающих миграцию двойной связи иминной системы от азота к терминальному углеродному атому в промежуточных *O*-винилоксимах заставляют более подробно исследовать влияние окружения на тепловой эффект этой перегруппировки.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для оценки относительной энергии изомеров рассматривали конформеры каждого из них, обладающие минимальной энергией на ППЭ. Оптимизация геометрии для газовой фазы выполнена в рамках ограниченного метода Хартри—Фока RHF/6-31G\*, в этом же приближении рассчитаны поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE). Полные энергии рассчитывали с использованием расширенного базисного набора и с учетом корреляционных поправок во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессе (MP2/6-311++G\*\*/RHF/6-31G\*). Для анализа потенциалов внутреннего вращения соответствующие сечения ППЭ рассчитывали методом MP2/6-31G\*.

Влияние эффектов сольватации учитывали в рамках континуальной модели IEFPCM с параметрами [ 17 ] для ДМСО. Оптимизацию геометрии и расчет колебательных поправок  $\Delta G^c$  для свободных энергий проводили на уровне SCRF в приближении B3LYP/6-31G\*. Для найденной геометрии в приближении MP2/6-311++G\*\* для газовой фазы рассчитывали базовую энергию  $E_0$ , результирующую энергию вычисляли как

$$G^{298} = E_0 + \Delta G^c + \Delta G_{\text{solv.}}$$

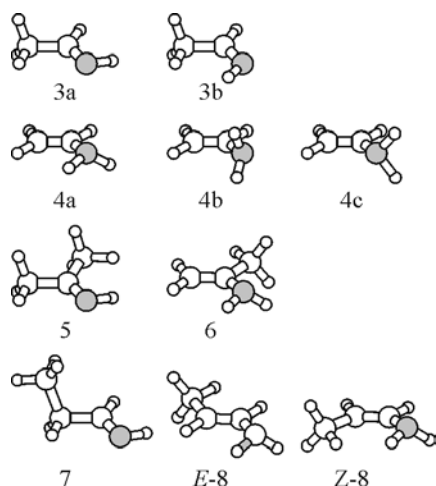


Рис. 1. Строение рассматриваемых иминов и изомерных иминов

Анализ зарядового распределения выполнен в рамках схемы NPA [18], основанной на рассмотрении естественных орбиталей связей (Natural Bond Orbitals, NBO).

Вычисления проведены с использованием программных комплексов GAMESS [19] и GAUSSIAN-98 [20].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для молекулы этилимина  $\text{CH}_3\text{—CH=NH}$  (3, рис. 1), простейшего представителя соединений рассматриваемого класса, расчет в используемом приближении предсказывает предпочтительность *анти*-изомера **3a**, энергия которого

в газовой фазе на 1,0 ккал/моль ниже энергии *син*-изомера **3b**. При учете сольватации эта разность уменьшается до 0,6 ккал/моль.

Для изомерной **3** молекулы виниламина **4** на потенциальной кривой внутреннего вращения относительно связи N—C существует единственный минимум, отвечающий ортогональной **4a** ориентации НЭП атома азота относительно винильного фрагмента (см. рис. 1). Следуя [10], мы далее будем обозначать эту конформацию *SC* по положению биссектрисы угла между двумя связями N—H. Две другие структуры, *SP* (**4b**) и *AP* (**4c**), являются переходными состояниями (табл. 1). Сопряжение НЭП азота с соседствующей двойной связью C=C, стабилизирующее конформацию *SC* **4a**, проявляется в увеличении суммы валентных углов при атоме азота (см. табл. 1). Энергетический выигрыш от такого сопряжения в приближении MP2 оказывается более выраженным, чем в приближении RHF. Наименее устойчива структура **4b**, в которой максимально отталкивание электронов связей N—H и  $\pi$ -электронов соседствующей винильной группы. Сходное соотношение энергий конформаций наблюдается для молекулы 1-диметиламино-1-пропена [21, 22]. Интересно, однако, что в аминопропеновой системе все три конформации (*SP*, *SC* и *AP*) представляли собой минимумы на ППЭ. Для его фосфорсодержащего аналога, в котором НЭП гетероатома существенно слабее взаимодействует с соседствующей кратной связью, наиболее устойчив конформер *AP*, аналогичный **4c**.

Более подробное описание стабилизирующих и дестабилизирующих взаимодействий в системе  $\text{H}_2\text{C=CH—NH}_2$  предоставляет разложение потенциала вращения  $V$  на составляющие:

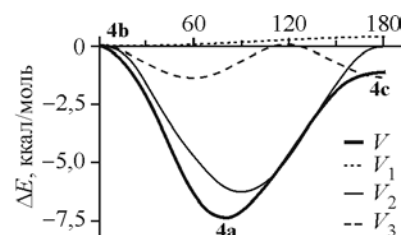
$$V(\theta) = \frac{1}{2}V_1(1 - \cos\theta) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\theta) + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\theta),$$

Т а б л и ц а 1

Относительные энергии ( $\Delta E$ , ккал/моль) и суммы валентных углов при атоме азота ( $\alpha$ , град.) для различных конформаций молекул виниламина **4**

Структура		RHF		MP2	
		$\Delta E$	$\alpha$	$\Delta E$	$\alpha$
<b>4a</b>		0	339,3	0	337,0
<b>4b</b>		6,2	329,6	6,9	325,8
<b>4c</b>		4,9	327,6	5,7	324,5

Рис. 2. Потенциал внутреннего вращения  $V$  молекулы виниламина **4** и его составляющие  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  (MP2/6-31G\*)



где  $\theta$  — угол вращения. В таком разложении, в частности, барьеры внутреннего вращения в молекулах этана, метиламина, метанола описываются вкладом  $V_3$ . Особенности поведения кривой внутреннего вращения, обусловленные эффектами сопряжения, связывают обычно с потенциалом  $V_2$  [23, 24]. Вклад  $V_1 = -0,27$  для **4** мал (рис. 2), что свидетельствует об эквивалентности взаимодействия НЭП атома азота с копланарными ей в конформациях *SP* и *AP* связями C—H и C=C.

Основной вклад в потенциал внутреннего вращения **4** вносят эффекты сопряжения (см. рис. 2). В приближении RHF величина  $V_2$  несколько меньше, чем в MP2 (–5,34 и –6,14 соответственно). Трехчленный потенциал  $V_3 = +1,46$  (MP2) отражает невыгодность «заслоненных» по отношению к  $\pi$ -связи C=C конформаций *SP* и *AC*, в которых максимально отталкивание электронов  $\pi$ -связи от  $\sigma$ -связей N—H или НЭП атома азота. Вклад этого взаимодействия проявляется, в частности, в том, что результирующая равновесная геометрия **4** оказывается промежуточной между «классическими» ортогональной и синклиальной конформациями:



НЭП атома азота в этой конформации занимает промежуточное положение между благоприятной для сопряжения со связью C=C ортогональной ориентацией и позицией *AC*, соответствующей минимальному суммарному отталкиванию НЭП и  $\sigma$ -связей атома азота от  $\pi$ -электронов двойной связи. Двугранный угол CCNH с одним из водородных атомов в **4** составляет  $16,4^\circ$ . Изомеризация этилимина **3** в виниламин **4** сопряжена с увеличением энергии на 4,3 ккал/моль в газовой фазе и 5,0 ккал/моль в ДМСО.

Переход от альдимины **3** к кетимину  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$  **5** не вносит существенных изменений ни в энергию изомеризации его в соответствующий енамин, 2-аминопропен (**6**), ни в строение образующегося **6** (см. рис. 1). Относительная неустойчивость енаминной формы увеличивается на 0,5 ккал/моль в случае газовой фазы и на 1,1 ккал/моль для ДМСО (табл. 2). Метильная группа при C2, таким образом, в несколько большей степени стабилизирует соседствующую с ней связь C=N, чем C=C.

Некоторая стабилизация енаминной формы достигается при удлинении углеводородной цепи альдимины. Энергия молекулы пропилимина **7** оказывается на 5,5 ккал/моль выше энергии изомерного ему кетимины **5**. Энергии *E*- и *Z*-изомеров 1-аминопроп-1-ена **8** в газовой фазе близки между собой, различаясь менее чем на 0,1 ккал/моль, и также превышают энергию **5** (см. табл. 2). При переходе к ДМСО различие в энергиях возрастает до 0,5 ккал/моль, причем более предпочтительным становится уже *Z*-изомер. Интересно отметить, что в *Z*-изомере **8** (см. рис. 1) пространственные затруднения вынуждают водородный атом метильной группы выйти из плоскости CСН (на  $11^\circ$  в случае газовой фазы и более  $20^\circ$  для ДМСО), тогда как торсионный угол CСNH увеличивается лишь на  $0,6^\circ$  по сравнению с **4**.

Изомеризация **7** в **8** по-прежнему эндотермична, но, как и в случае производных пропена, терминальная метильная группа стабилизирует соседствующую с ней двойную связь C=C на величину  $\sim 1,5$  ккал/моль (см. табл. 2). Удлинение цепи алкильной группы, таким образом, способствует стабилизации енаминной формы. Этот результат согласуется с закономерностями, наблюдаемыми при образовании пирролов из оксимов: если в исходном кетоксиме присутствуют метильная и метиленовая группы, в образовании цикла участвует исключительно последняя [25]. В то же время данные [15] дают пример региоспецифичной миграции двойной связи

Т а б л и ц а 2

Базовые энергии ( $E_0$ , ат. ед.), колебательные поправки (ZPE,  $\Delta G^c$ , ат. ед.), энергии сольватации ( $\Delta G_{\text{solv}}$ , ккал/моль), результирующие энергии ( $H^0$ ,  $G^{298}$ , ат. ед.) и относительные энергии изомеров (ккал/моль) для газовой фазы ( $\Delta H^0$ ) и ДМСО ( $\Delta G^{298}$ )

Конформер	Газовая фаза				ДМСО				
	$E_0$	ZPE	$H^0$	$\Delta H^0$	$E_0$	$\Delta G^c$	$\Delta G_{\text{solv}}$	$G^{298}$	$\Delta G^{298}$
<b>3a</b>	-133,58479	0,07391	-133,51088	0,0	-133,58628	0,04403	-1,8	-133,545125	0,0
<b>3b</b>	-133,58314	0,07392	-133,50922	1,0	-133,58464	0,04392	-2,2	-133,544152	0,6
<b>4</b>	-133,57824	0,07424	-133,50400	4,3	-133,57926	0,04458	-1,2	-133,537113	5,0
<b>5</b>	-172,78802	0,10402	-172,68401	0,0	-172,78959	0,06980	-1,1	-172,721515	0,0
<b>6</b>	-172,78074	0,10440	-172,6763	4,8	-172,78186	0,07066	-0,4	-172,711791	6,1
<b>7</b>	-172,77999	0,10479	-172,67520	0,0	-172,78160	0,07048	-0,7	-172,712281	0,0
<b>8a</b>	-172,77535	0,10457	-172,67078	2,8	-172,77652	0,07062	-0,4	-172,706474	3,6
<b>8b</b>	-172,77525	0,10466	-172,67060	2,9	-172,77665	0,07018	-0,6	-172,707396	3,1
<b>9a</b>	-208,62108	0,07865	-208,54242	0,0	-208,62323	0,04611	-1,7	-208,579788	0,0
<b>9b</b>	-208,62016	0,07889	-208,54127	0,7	-208,62238	0,04663	-1,6	-208,578312	0,9
<b>10a</b>	-208,59628	0,07998	-208,51630	16,4	-208,59652	0,04653	-1,8	-208,552843	16,9
<b>10b</b>	-208,59464	0,07977	-208,51487	17,3					
<b>11a</b>	-247,79990	0,10874	-247,69117	0,0					
<b>11b</b>	-247,79891	0,10891	-247,69000	0,7					
<b>12a</b>	-247,77522	0,11009	-247,66514	16,3					
<b>12b</b>	-247,77332	0,10979	-247,66354	17,3					
<b>13a</b>	-285,779762	0,113656	-285,66611						
<b>13b</b>	-285,778786	0,11381	-285,66497	0,9					
<b>14a</b>	-285,756253	0,11548	-285,64077	15,9					
<b>14b</b>	-285,754842	0,11528	-285,63956	16,7					

к метильной группе метилэтилкетоксима, тогда как метиленовая группа этильного заместителя не затрагивается. Авторы [15] объясняют этот результат большей стерической доступностью протонов метильной группы.

Оксим ацетальдегида **9** — простейший представитель оксимов, для которого возможна перегруппировка в *N*-винилгидроксиламин **10**. В используемом нами приближении *E*-изомер **9a** (рис. 3) в газовой фазе на 0,7 ккал/моль устойчивее *Z*-изомера. Экспериментальные исследования с применением ЯМР  $^{13}\text{C}$  [15] и  $^1\text{H}$  [27] указывают, однако, на соотношение изомеров *Z*:*E*, равное 64:36 и 61:39 соответственно. Это расхождение расчетной и экспериментальной оценок сохраняется на постоянном уровне в расчетах RHF/3-21+G [28], RHF/6-31G\*, MP2/6-31G\*, MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31G\*, MP2/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\*. С учетом энтропийного вклада при 25 °C термодинамически предпочтительным оказывается уже *Z*-изомер, рассчитанная разность свободных энергий при этом меньше 0,1 ккал/моль. Как будет видно из дальнейшего, пренебрежение температурными поправками мало влияет на характер изменения энергии при переходе от ацетальдоксима **9** к *N*-винилгидроксиламину **10**, и при рассмотрении на качественном уровне ими можно пренебречь.

В молекуле гидроксиламина в газовой фазе вращение относительно связи N—O приводит к двум устойчивым конформерам, один из которых на 6,1 ккал/моль предпочтительнее другого

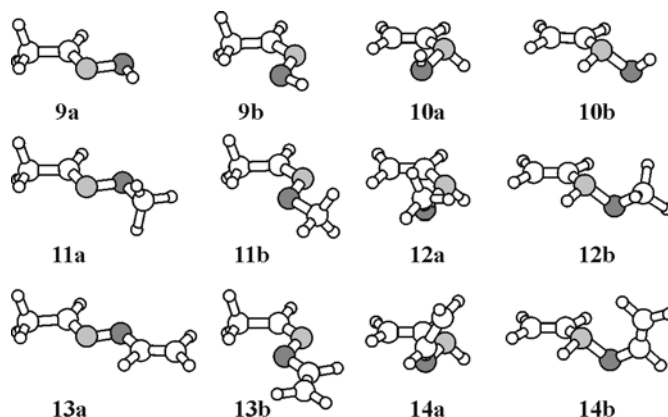
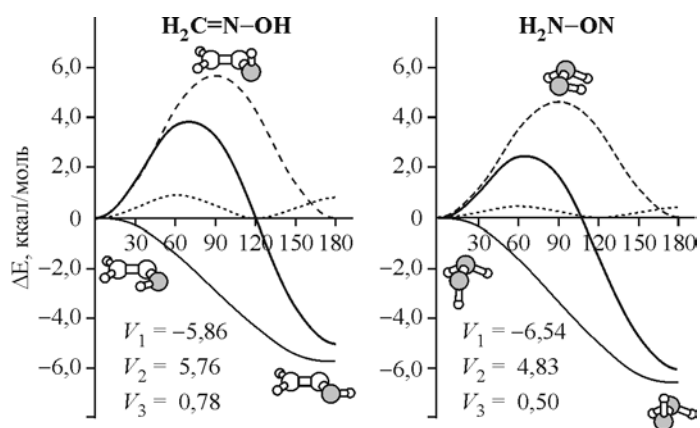


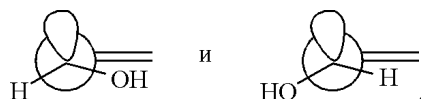
Рис. 3. Структура ацетальдоксима, *O*-метил- и *O*-винилацетальдоксима и изомерных им гидроксиламинов

Рис. 4. Потенциалы внутреннего вращения  $V$  молекул формоксима и гидроксиламина и их составляющие  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  (MP2/6-31G\*)



(рис. 4). Именно конформер *AP*, в котором связь  $O-N$  заслоняет НЭП атома азота, будет рассматриваться в дальнейшем для **10** и его аналогов.

Вращение относительно связи  $C-N$  также приводит к двум стабильным конформациям:



первая из которых несколько более предпочтительна как для самого **10**, так и для его производных (см. табл. 2).

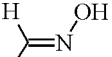
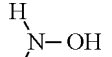
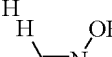
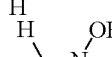
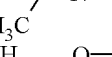
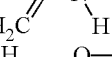
Переход от иминов к оксимам сопровождается резким уменьшением устойчивости аминной формы. Высокая эндотермичность перегруппировки **9** в **10** сохраняется при переходе от ацетальдоксима **9** к его метиловому эфиру **11** и уменьшается лишь на 0,5 ккал/моль для реакции изомеризации винилового эфира ацетальдоксима **13** в *N,O*-дивинилгидроксиламин **14** (см. табл. 2).

Маловероятно, чтобы столь значительное изменение энергии изомеризации было связано с дополнительной стабилизацией иминной формы при переходе от этилимина **3** к оксиму **9**, например, вследствие включения кислородного атома в сопряжение. Действительно, длины связей и валентные углы фрагмента  $C=C=N$ , как и сумма углов при атоме азота, остаются неизменными при переходе от иминов к оксиму и далее его винилового эфиру. При стабилизации иминной структуры группой  $O-R$  для винилового эфира ацетальдоксима **13** следовало ожидать не уменьшения, а увеличения энергии изомеризации.

Существенная предпочтительность оксимов по сравнению с гидроксиламинами проявляется в энергии изодесмической реакции

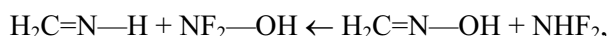


Заряды на атомах азота ( $Q_N$ , ат. ед.) и кислорода ( $Q_O$ , ат. ед.) в оксимах, гидросиламинах и их виниловых эфирах (NPA, RHF/6-31G\*)

Оксим				Гидросиламин			
		$Q_N$	$Q_O$			$Q_N$	$Q_O$
		-0,118	-0,641			-0,573	-0,655
	<b>9</b>	-0,164	-0,631		<b>10</b>	-0,347	-0,631
	<b>13</b>	-0,167	-0,470		<b>14</b>	-0,367	-0,467

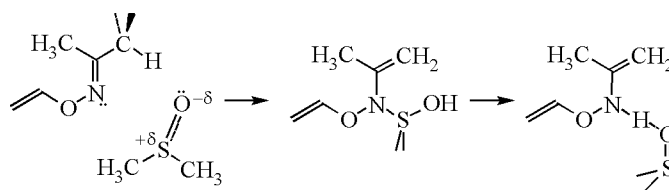
в которой сохраняется число одноптичных связей. Рассчитанный для газовой фазы в рамках MP2/6-311++G\*\*//RHF/6-31G\* (+ZPE) тепловой эффект этой реакции составляет 17,4 ккал/моль, и равновесие целиком сдвинуто вправо. Обращает на себя внимание сходство потенциальных кривых внутреннего вращения относительно связи N—O в молекулах формоксима и гидросиламина (см. рис. 4). В частности, близость значений  $V_2$  для этих соединений свидетельствует о том, что эффекты сопряжения НЭП атома кислорода с  $\pi^*$ -МО связи C=N и  $\sigma^*$ -МО связей N—H сравнимы по величине. В то же время рассчитанные длины связей N—O в формоксиме (1,369 Å) и гидросиламине (1,394 Å) различаются весьма существенно, отражая различия в прочности этих связей. На одну из возможных причин такого различия указывает анализ зарядов на атомах N и O, выполненный в рамках схемы NPA (табл. 3).

В молекулах формоксима и гидросиламина отрицательный заряд  $Q_O$  на атоме кислорода одинаков, тогда как отрицательный заряд  $Q_N$  атома азота в молекуле гидросиламина резко возрастает. Аналогичное изменение  $Q_N$  происходит при переходе от оксима **9** к гидросиламину **10** и при изомеризации винилового эфира ацетальдоксима **13** в *N,O*-дивинилгидросиламин **14** (см. табл. 3). Взаимное отталкивание соседствующих центров отрицательного заряда может обусловить относительную дестабилизацию связи N—O в гидросиламинах по сравнению с оксимами. В модельной изодесмической реакции



где атом азота в молекуле *N,N*-дифторгидросиламина связан с сильно электроотрицательными заместителями, равновесие смещается уже влево; рассчитанный тепловой эффект составляет 5,7 ккал/моль. Данная схема, конечно, не может претендовать на количественную оценку относительной устойчивости оксимной и гидросиламинной форм. На ее недостаточность, в частности, указывает то обстоятельство, что рассчитанные энергии перегруппировки **9** в **10** и **13** в **14** близки, несмотря на существенное различие величин  $Q_O$  в этих соединениях. Тем не менее, это рассмотрение позволяет предположить, что перенос протона к атому азота во всех случаях будет связан с дестабилизацией связи N—O, вызывая дополнительную дестабилизацию и без того термодинамически невыгодной енаминной формы.

Полученные результаты дают основания для критической оценки осуществимости предполагаемого механизма реакции образования пирролов из оксимов и ацетилен, включающего стадию миграции двойной связи от атома азота, связанного с заместителем, способным вступить в сопряжение с кратной связью, в терминальное положение. Дополнительные основания для такого сомнения дает недавно обнаруженная [29] способность винилового эфира ацетоксима перегруппировываться в 2-метилпиррол при нагревании в ДМСО в отсутствие щелочи. Не исключено, конечно, что в этом случае в качестве основания выступают молекулы растворителя, а образующаяся аминная структура стабилизируется специфическим взаимодействием с молекулами ДМСО [18], однако такого рода процессы требуют специального исследования. В качестве



альтернативы могут быть рассмотрены механизмы, в которых начальной стадией превращений *O*-винилоксимов является разрыв связи N—O [30].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 03-03-32312а и 06-03-32397а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасова О.А., Коростова С.Е., Михалева А.И. и др. // Химия гетероцикл. соед. – 1983. – № 6. – С. 279.
2. Трофимов Б.А., Михалева А.И. *N*-винилпирролы. – Новосибирск: Наука, 1984.
3. Trofimov B.A. // *Chem. Org. Chem.* – 2002. – **6**, N 13. – P. 1121 – 1162.
4. Трофимов Б.А. // В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 14. – СПб.: ВВМ, 2004. – С. 131 – 175.
5. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Петрова О.В. // Журн. орган. химии. – 1991. – **27**. – С. 1941 – 1946.
6. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Нестеренко Р.Н. // Там же. – 1988. – **24**. – С. 2618 – 2619.
7. Trofimov B.A. // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1990. – **51**. – P. 177 – 301.
8. Trofimov B.A. *Vinylpyrroles* / In: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Part. 2; Pyrroles V.* **48**. / Ed. R. A. Jones. – N. Y.: Wiley, 1992. – P. 131 – 298.
9. Юровская М.А., Афанасьев А.З., Бундель Ю.Г. // Химия гетероцикл. соед. – 1984. – С. 1077 – 1079.
10. Bean G.P. The synthesis of 1H-pyrroles / In: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Part. 2; Pyrroles V.* **48**. / Ed. R. A. Jones. – N. Y.: Wiley, 1992. – P. 105–130.
11. Tedeshi R.J. Acetylene / In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology. Vol. 1.* – San Diego: Acad. Press Inc., 1992. – P. 27 – 65.
12. Puciova M., Ertl P., Toma S. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1994. – **59**. – P. 175 – 185.
13. Varlamov A.V., Voskresenskii L.G., Borisova T.N. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1999. – **35**. – P. 613 – 616.
14. Gilchrist T.L. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – 2001. – P. 2491 – 2515.
15. Trofimov B.A., Tarasova O.A., Sigalov M.V., Mikhaleva A.I. // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – **36**, N 50. – P. 9181 – 9184.
16. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Павлова Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 792 – 799.
17. Almerindo G.I., Tondo D.W., Pliego J.R.Jr. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**, N 1. – P. 166 – 171.
18. Carpenter J.E., Weinhold F. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1988. – **169**. – P. 41 – 62.
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN-98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
21. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Ларионова Е.Ю., Трофимов Б.А. // Изв. АН, Сер. хим. – 2000, №3. – С. 414 – 419.
22. Кобычев В.Б., Ларионова Е.Ю., Клыба Н.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 818 – 827.
23. Radom L., Nehre W.J., Pople J.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1972. – **94**, N 7. – P. 2371 – 2381.
24. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. – М.: Химия, 1974.
25. Trofimov B.A., Tarasova O.A., Mikhaleva A.I. et al. // *Synthesis.* – 2000. – N 11. – P. 1585 – 1590.
26. Hawkes G.E., Herwig K., Roberts J.D. // *J. Org. Chem.* – 1974. – **39**, N 8. – P. 1017 – 1028.
27. Karabatsos G.J., Taller R.A. // *Tetrahedron.* – 1968. – **24**, N 8. – P. 3347 – 3360.
28. Zielinski T.J., Poirier R.A., Peterson M.R., Csizmadia I.G. // *J. Comput. Chem.* – 1983. – **4**, N 3. – P. 419 – 427.
29. Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Zaitsev A.B. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – **45**. – P. 5489 – 5491.
30. Shagin V.A., Sinegovskaya L.M., Toryashinova D.-S.D. et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – **50**, N 5. – P. 764 – 770.