

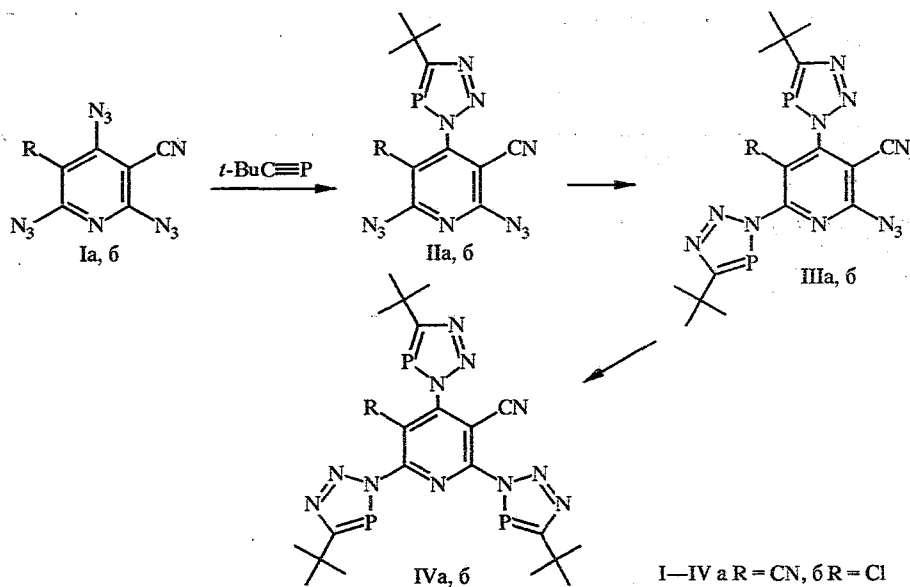
С. В. Чапышев, В. М. Анисимов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ 2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИДИНОВ С *трет*-БУТИЛФОСФААЦЕТИЛЕНОМ

Методом РМЗ проведены расчеты 2,4,6-триазидо-3,5-дицианопиридина и 2,4,6-триазидо-3-хлор-5-цианопиридина, а также циклоаддуктов этих соединений с одной и двумя молекулами *трет*-бутилфосфаацетилен. Установлено, что селективность присоединения молекулы фосфаацетилен по γ -азидогруппам триазидопиридинов обусловлена спецификой электронных свойств и геометрии данных групп, характеризующихся повышенной электрофильностью концевых атомов азота, более высоким вкладом АО в НСМО и более высокой степенью изогнутости цепочки атомов N—N—N. Само циклоприсоединение соответствует типу диполь—НСМО контролируемых реакций, причем последовательное присоединение молекул фосфаацетилен по азидогруппам пиридинов приводит к образованию циклоаддуктов, имеющих более низкие энергии НСМО. Тем не менее, γ -азидогруппы триазидопиридинов могут оставаться более сильными диполями по сравнению с азидными группами циклоаддуктов при условии, что различие в энергиях НСМО триазидопиридинов и циклоаддуктов не превышает 10 ккал/моль.

Настоящая работа является продолжением проводимых нами исследований по выяснению закономерностей селективного присоединения диполярофилов по азидогруппам 2,4,6-триазидопиридинов [1—3].

Ранее мы показали, что 1,3-диполярное циклоприсоединение соединений Ia,6 к *трет*-бутилфосфаацетилену протекает региоселективно по азидогруппе в положении 4 пиридинового кольца, приводя к циклоаддуктам IIa,6 [3]. Однако остановить эти реакции на стадии присоединения только одной молекулы диполярофила оказалось возможным лишь в случае соединения IIa. Диазидопиридин IIb настолько легко взаимодействовал с двумя другими молекулами фосфаацетилен, что практически в самом начале реакции соединения Ib наблюдалось одновременное образование моноаддукта IIb и *трис*-аддукта IVb [3].



Обнаружение эффекта региоселективности в реакциях триазидопиридина Ia,б с фосфаацетиленом и значительных различий в реакционной способности промежуточно образующихся циклоаддуктов поставило перед химией азидов принципиально новые вопросы, связанные с выяснением возможностей селективного присоединения диполярофилов по азидогруппам в молекулах полиазидов. Было известно, что арилазиды, в молекулах которых содержатся электроноакцепторные заместители, взаимодействуют с диполярофилами тем легче, чем ниже энергия НСМО азидов (диполь—НСМО контролируемые реакции) [4—7]. В свою очередь, более низкие значения энергий НСМО соответствовали тем азидам, молекулы которых содержали более сильные электроноакцепторные заместители [4]. Эти данные позволяли надежно описывать реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения моноазидов. Однако при наличии в молекуле азида нескольких азидных групп значение энергии НСМО азида давало возможность оценить лишь общую реакционную способность такого соединения, но не реакционную способность его отдельных азидогрупп. Между тем, проследить влияние других факторов на химические свойства азидных групп ранее не представлялось возможным вследствие зависимости реакционной способности моноазидов от энергии НСМО. Теоретические исследования лишь предсказывали, что такими определяющими факторами для азидогрупп могут быть распределение зарядов на их атомах N(α) и N(γ) [4—9], вклад атомных орбиталей (АО) атомов N(β) и N(γ) в НСМО [4—9] и геометрия данных групп [10, 11]. Достоверно же оценить реальную значимость каждого из этих факторов можно было только путем сопоставления расчетных данных по геометрии и электронным свойствам для азидных групп, различие в реакционной способности которых не связано с величинами энергий НСМО. Проведение такого рода исследования впервые стало возможным благодаря значительно различающейся реакционной способности α - и γ -азидогрупп производных пиридина Ia,б.

Цель настоящей работы состояла в выявлении характерных особенностей геометрии и электронных свойств азидогрупп соединений Ia,б, которые ответственные за селективность в реакциях данных соединений с фосфаацетиленом. Поскольку селективность присоединения последнего по γ -азидогруппам соединений Ia,б зависит также от свойств образующихся циклоаддуктов, одной из задач работы было выяснение природы эффектов, которые не позволяли реакциям триазидопиридинов Ia,б с *трет*-бутилфосфаацетиленом останавливаться на стадии присоединения одной молекулы диполярофила. С этой целью было проведено квантово-химическое исследование геометрии и электронных свойств диполей Ia,б и циклоаддуктов IIa,б—IIIa,б.

В работе использовался полуэмпирический метод расчета PM3 [12], входящий в пакет программ Spartan [13], неэмпирические расчеты выполнены с помощью программы Gamess [14]. Молекулярные структуры азидов рассчитывались с полной оптимизацией геометрических параметров. Применение метода расчета PM3 давало возможность провести сравнительный анализ получаемых нами характеристик с известными в литературе данными по расчетам геометрии и электронных свойств для целого ряда других арил- и гетарилазидов [4—11, 15]. Кроме того, было известно, что метод PM3 описывает с высокой степенью точности геометрические характеристики *пара*-нитрофенилазида [15], изученные ранее методом РСА [16].

Данные расчетов представлены на рис. 1—4 и в табл. 1—4.

На рис. 1 и 2 представлены энергетические характеристики ВЗМО и НСМО соединений Ia,б—IIIa,б и фосфаацетилена. Из сравнения этих характеристик видно, что для каждой исследуемой пары азид—диполярофил разница в значениях энергий НСМО азида и ВЗМО диполярофила существенно меньше разницы между энергией НСМО

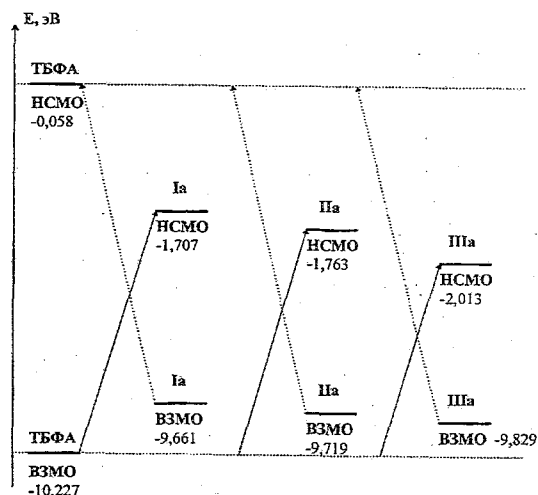


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней НСМО и ВЗМО азидопиридинов Ia—IIIa и ТБФА

диполярфила и ВЗМО азиды. Эти данные, согласно общей теории реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения [4—7], указывают, что взаимодействие соединений Ia,6—IIIa,6 с фосфаацетиленом относится к типу диполь — НСМО контролируемых реакций. Чем ниже энергия НСМО азиды, тем выше его реакционная способность по отношению к диполярфилу.

Как видно из данных рис. 1 и 2, присоединение каждой новой молекулы фосфаацетилена по азидогруппам пиридинов приводит к образованию соединений, имеющих более низкие значения энергий НСМО. Действительно, в эксперименте реакционная способность азидопиридинов повышалась с ростом числа триазафосфольных заместителей в их пиридиновом кольце [3]. Рассчитанные методом РМЗ значения энергий НСМО азидопиридинов Ia,6—IIIa,6 позволяют также сравнить реакционную способность этих соединений с известными ароматическими азидами. Так, проведенные ранее расчеты показали, что энергии НСМО фенилазида, его *para*-нитрозамещенного производного и 4-пиридилазида соответственно имеют значения $-0,293$, $-1,421$ и $-0,622$ эВ [15]. Заметно более низкие значения энергий НСМО для азидопиридинов Ia,6—IIIa,6 (рис. 1 и 2) дают основание полагать, что по

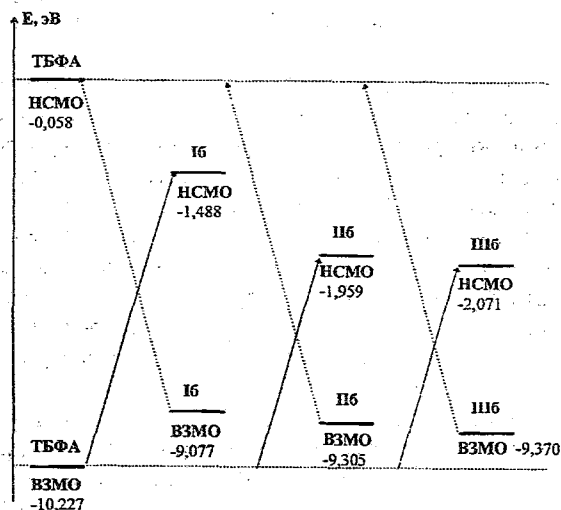


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней НСМО и ВЗМО азидопиридинов Ib—IIIb и ТБФА

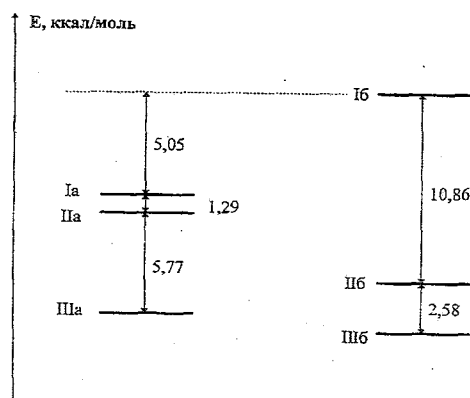


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней НСМО азидопиридинов Ia,б—IIIa,б

своей реакционной способности по отношению к диполярофилам данные соединения должны существенно превосходить большинство из известных ранее ароматических азидов [4—7].

Сравнение энергий НСМО исходных азидопиридинов Ia,б и образующихся из них соединений IIa,б позволяет также установить причину, по которой реакции триазидопиридинов Ia,б с *трет*-бутилфосфаацетиленом останавливались на разных стадиях циклоприсоединения. Как видно из диаграммы на рис. 3, присоединение одной молекулы диполярофила по γ -азидогруппе пиридина Ia приводит к образованию циклоаддукта IIa, энергия НСМО которого ниже энергии НСМО исходного соединения всего на 1,29 ккал/моль. Напротив, в случае присоединения одной молекулы по γ -азидогруппе пиридина Ib различие в энергиях НСМО образующегося циклоаддукта и исходного азидов достигает величины, равной 10,86 ккал/моль. В соответствии со значениями энергий НСМО соединение IIб должно значительно превосходить по реакционной способности циклоаддукт IIa и примерно соответствовать очень реакционноспособному соединению IIIa (рис. 3). Из этих сравнений становится понятным, что с появлением промежуточно образующегося циклоаддукта IIб в реакции пиридина Ib с фосфаацетиленом более предпочтительным процессом в дальнейшем должно быть взаимодействие молекулы диполярофила с соединением IIб, имеющим на много более низкую энергию НСМО.

Одним из центральных вопросов в анализе причин, которые не позволяли реакции соединения Ib останавливаться на стадии присоединения одной молекулы диполярофила, было выяснение природы аномально низкой энергии НСМО для промежуточно образующегося циклоаддукта IIб. Получить ответ на этот вопрос можно было путем сравнения геометрических и электронных характеристик данного циклоаддукта и его производного IIa. Особую актуальность такому исследованию придавал тот факт, что по чисто формальным признакам из двух диазидопиридинов IIa и IIб более высокую реакционную способность следовало ожидать как раз от азидов IIa, молекула которого содержит две сильные электроноакцепторные цианогруппы.

Как показывают данные расчетов (табл. 1), принципиальным различием в геометрическом строении молекул соединений IIa,б является разная пространственная ориентация их триазафосфольных циклов по отношению к плоскости пиридинового кольца. В случае молекулы менее реакционноспособного циклоаддукта IIa плоскости обоих циклов фактически перпендикулярны друг другу ($\varphi = 90,18^\circ$), тогда как в молекуле соединения IIб торсионный угол $C(3)-C(4)-N-P$ равен $14,62^\circ$. Причиной, вызывающей столь существенные различия в геометрии молекул соединений IIa,б, является специфическое пространственное взаимодействие атомов C1 и P в молекуле циклоаддукта IIб. О существовании такого взаимодействия в

Таблица 1

Торсионные углы (φ , град.) в молекулах азидов IIa,б—IIIa,б

Соединение	Параметр	φ
IIa	C(3)—C(4)—N—P	90,18
IIб	C(3)—C(4)—N—P	14,62
IIIa	C(3)—C(4)—N—P	91,06
	C(3)—C(2)—N—P	-52,96
IIIб	C(3)—C(4)—N—P	16,85
	C(3)—C(2)—N—P	-21,86

Таблица 2

Коэффициенты АО для атомов азидных групп
в НСМО соединений Ia,б—IIIa,б

Соединение	Группа	Атом					
		N α		N β		N γ	
		Метод расчета					
		PM3	STO-3G	PM3	STO-3G	PM3	STO-3G
Ia	2-N ₃	0,05	-0,05	0,26	0,39	-0,27	-0,39
	4-N ₃	-0,04	0,07	-0,23	-0,44	0,23	0,45
	6-N ₃	-0,01	0,01	-0,08	-0,03	0,08	0,03
Iб	2-N ₃	0,04	-0,04	0,26	0,36	-0,25	-0,37
	4-N ₃	-0,04	0,06	-0,25	-0,44	0,25	0,45
	6-N ₃	0,00	0,00	-0,06	-0,02	0,06	0,02
IIa	2-N ₃	0,03	—	0,13	—	-0,13	—
	6-N ₃	0,02	—	0,12	—	-0,12	—
IIб	2-N ₃	-0,03	—	-0,08	—	0,09	—
	6-N ₃	-0,02	—	-0,05	—	0,05	—
IIIa	6-N ₃	-0,04	—	-0,12	—	0,12	—
IIIб	2-N ₃	0,00	—	-0,01	—	0,01	—

Таблица 3

Длины связей в азидных группах пиридинов Ia,б—IIIa,б

Соединение	Группа	Длина связи (δ , Å)		
		C—N(α)	N(α)—N(β)	N(β)—N(γ)
Ia	2-N ₃	1,4126	1,2809	1,1211
	4-N ₃	1,4111	1,2807	1,1218
	6-N ₃	1,4135	1,2818	1,1207
Iб	2-N ₃	1,4167	1,2777	1,1221
	4-N ₃	1,4152	1,2773	1,1228
	6-N ₃	1,4173	1,2790	1,1216
IIa	2-N ₃	1,4128	1,2817	1,1208
	6-N ₃	1,4128	1,2817	1,1208
IIб	2-N ₃	1,4169	1,2791	1,1215
	6-N ₃	1,4159	1,2789	1,1217
IIIa	6-N ₃	1,4131	1,2830	1,1205
IIIб	6-N ₃	1,4162	1,2796	1,1215

Валентные углы (ω , град.) в азидных группах соединений Ia,б—IIIa,б

Соединение	Параметр	Группа		
		2-N ₃	4-N ₃	6-N ₃
Ia	N—N—N	169,68	166,29	169,70
	C—N—N	122,27	126,59	122,15
Iб	N—N—N	169,67	166,35	169,70
	C—N—N	122,04	126,28	122,04
IIa	N—N—N	169,75	—	169,75
	C—N—N	122,31	—	122,32
IIб	N—N—N	169,73	—	169,72
	C—N—N	121,86	—	122,29
IIIa	N—N—N	—	—	169,46
	C—N—N	—	—	122,18
IIIб	N—N—N	—	—	169,35
	C—N—N	—	—	123,34

частности говорит взаимное перераспределение электронной плотности на этих атомах. Так, по сравнению с исходным соединением Iб молекула соединения IIб характеризуется более высоким положительным зарядом на атоме хлора (соответственно +0,17 и +0,22, рис. 4), а по сравнению с циклоаддуктами IIa и IIIa пониженным (+0,42 против +0,49...0,51) положительным зарядом на атоме фосфора. Важно отметить, что эффект понижения электронной плотности на атоме хлора в молекуле циклоаддукта IIб не связан с усилением сопряжения этого атома с пиридиновым кольцом. Напротив, из анализа длин связей C(3)—Cl в молекулах пиридинов Iб и IIб (соответственно 1,6735 и 1,6787 Å) видно, что уменьшение электронной плотности на атоме хлора циклоаддукта IIб сопровождается одновременным удлинением связи этого атома с пиридиновым кольцом.

Распределение электронных зарядов в молекулах соединений Ia,б—IIIa,б (рис. 4) также показывает, что по своему влиянию на пиридиновое кольцо триазафосфольные циклы относятся к электронодонорным заместителям. Об этом в частности говорит уменьшение положительного заряда на атомах C(4) в молекулах циклоаддуктов IIa,б по сравнению с исходными пиридинами Ia,б, причем наиболее заметно данный эффект проявляется в случае более копланарной молекулы соединения IIб. Другим подтверждением электронодонорного характера триазафосфольных заместителей является характерное распределение электронной плотности на атомах N(3) триазафосфольных циклов в молекулах IIa,б. Из данных рис. 4 видно, что именно молекула циклоаддукта IIб характеризуется наиболее низким отрицательным зарядом на атоме N(3), вследствие более сильного сопряжения ее триазафосфольного цикла с пиридиновым кольцом. Обобщая эти данные, можно заключить, что понижение энергии НСМО циклоаддуктов с ростом числа триазафосфольных заместителей в их пиридиновом кольце обусловлено не электроноакцепторным влиянием этих заместителей на пиридиновое кольцо, а исключительно спецификой электронных свойств самих триазафосфольных циклов. Отдельный случай представляет циклоаддукт IIб, в молекуле которого триазафосфольный цикл действительно оттягивает на себя часть электронной плотности пиридинового кольца в результате пространственного взаимодействия атомов Cl и P. Именно такое перераспределение электронной плотности, по-видимому, и является основной причиной более низкой энергии НСМО циклоаддукта IIб по сравнению с его производным IIa, несмотря на то, что в молекуле последнего присутствуют формально более сильные электроноакцепторные заместители.

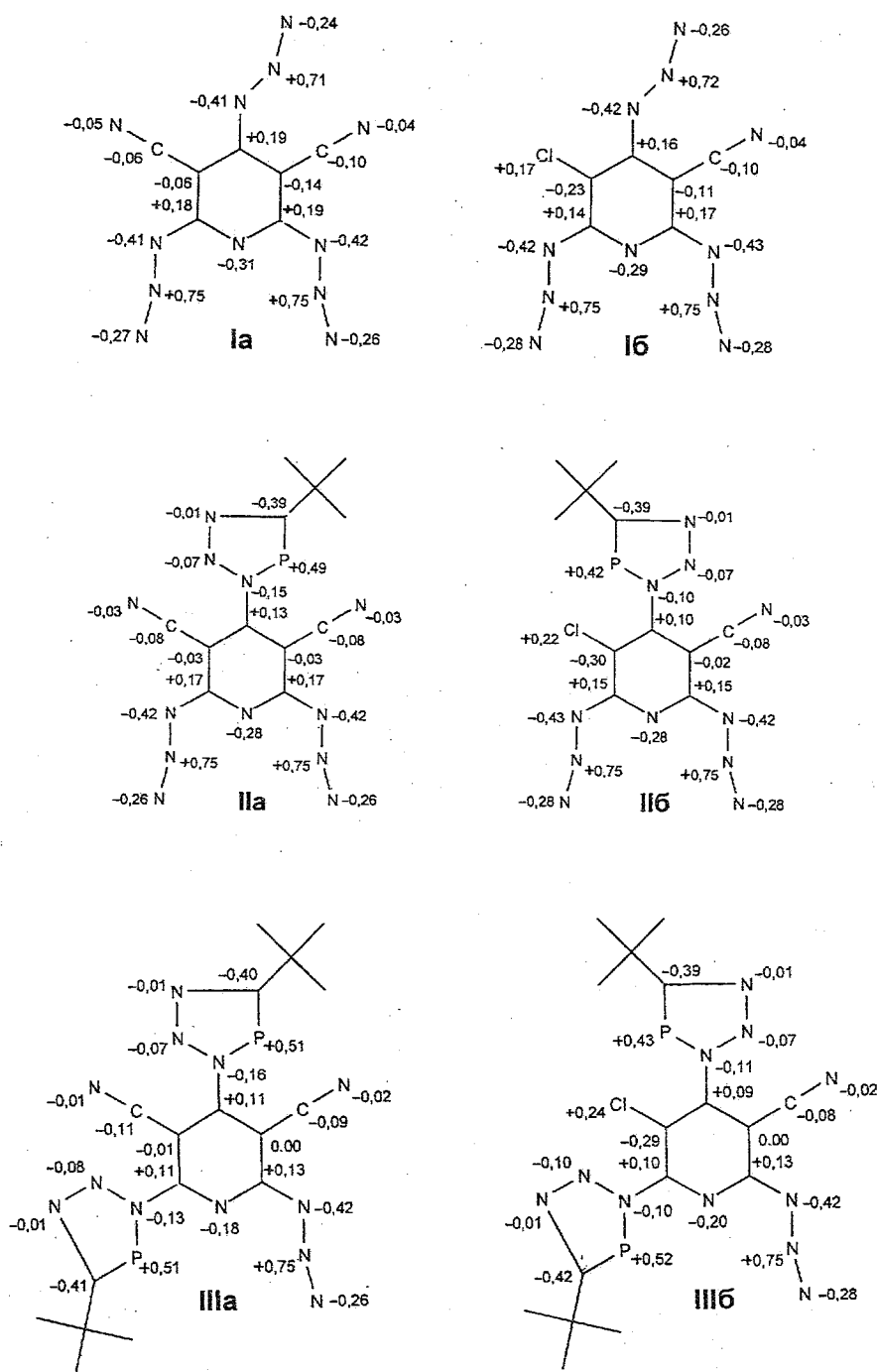


Рис. 4. Электронные заряды на атомах соединений Ia,б—IIIa,б

Выяснение природы исключительно высокой реакционной способности γ -азидогрупп соединений Ia,б проводилось путем выявления наиболее сильных различий в электронных свойствах и геометрии у данных групп по сравнению с α -азидогруппами соединений Ia,б и соединений IIa,б—IIIa,б. Расчетные данные по распределению зарядов, вкладу АО в НСМО и геометрических параметров для азидных групп пиридинов Ia,б—IIIa,б представлены на рис. 4 и в табл. 2—4.

Из данных рис. 4 видно, что независимо от положения азидных групп в пиридиновом кольце соединений Ia,б—IIa,б, а также природы заместителей в молекулах этих соединений все азидогруппы пиридинов Ia,б—IIa,б характеризуются примерно одинаковыми зарядами на атомах N(α). Некоторое различие между α - и γ -азидогруппами соединений Ia,б проявляется лишь в несколько более низких значениях положительного заряда на атомах N(β) и отрицательного заряда на атомах N(γ) для более реакционноспособных γ -азидных групп. При этом распределение зарядов на концевых атомах азидогрупп имеет принципиальное значение. Детальное изучение механизма диполь — НСМО контролируемых реакций циклоприсоединения показало, что именно нуклеофильная атака молекулой диполярфила атома N(γ) азидогруппы является начальной стадией таких реакций [9]. В соответствии с этими данными более низкий отрицательный заряд на атомах N(γ) для γ -азидогрупп пиридинов Ia,б действительно может служить одной из причин повышенной реакционной способности этих групп в реакциях с *трет*-бутилфосфаацетиленом. Вместе с тем нам представляется маловероятным, что именно такое небольшое изменение в распределении электронной плотности на атомах N(γ) в α - и γ -азидных группах соединений Ia,б является главной причиной столь сильных различий в реакционной способности этих диполей.

Анализ распределения электронных зарядов на атомах азидогрупп пиридинов Ia,б—IIa,б (рис. 4) позволяет также понять причину региоспецифичности реакций азидов с фосфаацетиленом, протекающих с образованием исключительно 3Н-1,2,3,4-триазафосфольных циклов [3]. Согласно данным расчетов методом РМЗ, заряды на атомах Р и С(2) в молекуле диполярфила соответственно составляют +0,393 и -0,497 [17]. Очевидно, что при взаимодействии с азидной группой наиболее предпочтительной ориентацией молекулы диполярфила должно быть сближение ее нуклеофильного атома С(2) с менее отрицательно заряженным концевым атомом азидогруппы и последующее замыкание цикла с образованием связей N(γ)—С и N(α)—Р.

Данные табл. 2 позволяют сравнить коэффициенты АО для атомов α - и γ -азидных групп в НСМО соединений Ia,б. Расчет коэффициентов АО был выполнен как полуэмпирическим методом РМЗ, так и неэмпирически в базисе STO-3G. Известно, что диполь — НСМО контролируемое циклоприсоединение азидов к диполярфилам протекает тем легче, чем выше вклад АО атомов азидогрупп в НСМО азидов [4]. Большое различие в реакционной способности α - и γ -азидных групп пиридинов Ia,б в реакции с фосфаацетиленом позволяло ожидать, что значения коэффициентов АО для атомов этих азидогрупп также должны значительно различаться между собой. Между тем из данных расчетов методом РМЗ (табл. 2) следует, что присоединение к диполям Ia,б с большей предпочтительностью должно протекать по одной из азидогрупп в положении 2 пиридинового кольца, атомы N(β) и N(γ) которой характеризуются несколько более высокими значениями коэффициентов АО. Аналогичное сравнение коэффициентов АО для атомов двух неэквивалентных азидных групп в молекуле циклоаддукта IIб дает основание полагать, что реакция этого соединения с фосфаацетиленом должна протекать по азидогруппе, расположенной в *орто*-положении к атому хлора, давая бисаддукт IIIб в качестве промежуточного продукта.

Несоответствие рассчитанных методом РМЗ значений коэффициентов АО для азидогрупп пиридинов Ia,б экспериментально наблюдаемым эффектам в реакциях этих соединений с фосфаацетиленом [3] заставило нас провести неэмпирический расчет молекул Ia,б в базисе STO-3G [14]. Как можно видеть из данных такого расчета (табл. 2), атомы N(β) и N(γ) более реакционноспособных γ -азидогрупп соединений Ia,б действительно характеризуются несколько более высоким вкладом АО в НСМО этих соединений. Однако отсутствие каких-либо литературных аналогий для подобного типа

реакций оставляет открытым вопрос, насколько адекватно расхождения в 0,05...0,06 для коэффициентов АО атомов $N(\beta)$ и $N(\gamma)$ α - и γ -азидогрупп пиридинов Ia,б отражают значительное различие в реакционной способности этих групп. На наш взгляд, данные расчетов в базисе STO-3G скорее указывают на некую предпочтительность взаимодействия диполярофила с γ -азидогруппами пиридинов Ia,б, чем полностью исключают возможность альтернативного присоединения молекулы *трет*-бутилфосфаацетилена по α -азидогруппам этих соединений.

Геометрические параметры азидных групп в молекулах соединений Ia,б—IIIa,б представлены в табл. 3 и 4. Из этих данных видно, что отличительным свойством высокореакционноспособных γ -азидогрупп молекул Ia,б является их сильное сопряжение с пиридиновым кольцом, которое проявляется в более укороченном характере связей $C-N(\alpha)$ у данных групп по сравнению с α -азидогруппами этих же соединений. Из сравнения длин связей в азидных группах молекул Ia,б также видно, что степень сопряжения азидных групп с пиридиновым кольцом значительно возрастает с усилением электроноакцепторных свойств заместителей в молекулах пиридинов. При этом выясняется, что α -азидогруппы дицианопиридинов Ia—IIIa характеризуются даже более сильным сопряжением с пиридиновым кольцом, чем высокореакционноспособная γ -азидогруппа соединения Ib (табл. 3). Этот эффект, а также в целом небольшие различия в длинах связей $C-N(\alpha)$ для α - и γ -азидных групп соединения Ib на фоне их значительно различающейся реакционной способности [3] дают основания полагать, что дипольная активность азидогрупп слабо зависит от длин связей в цепи атомов $N-N-N$. Вместе с тем анализ длин связей в азидных группах оказывается полезным для сравнения степени сопряжения данных групп с ароматической системой, что может представлять интерес для выяснения влияния такого сопряжения на другие геометрические характеристики азидных групп.

Одним из наиболее важных геометрических параметров азидных групп является валентный угол в цепи атомов $N-N-N$, который характеризует степень приближенности геометрии данных групп к геометрии циклического переходного состояния [4, 8]. Проведенные ранее расчеты методом РМЗ показали, что валентные углы в азидогруппах фенилазида, *пара*-нитрофенилазида и пикрилазида соответственно равны 169,6, 169,2 и 168,3° [15, 18], а исследования реакций этих соединений с диполярофилами выявили огромные различия в их реакционной способности [4, 8]. Из этих данных было ясно, что реакционная способность азидов действительно коррелирует с величинами валентных углов в азидогруппах, причем уже небольшое повышение изгиба в цепочке атомов $N-N-N$ соответствует значительному повышению реакционной способности азидов. Однако дать количественную оценку этим эффектам ранее не позволяли различия в энергиях НСМО сравниваемых моноазидов. Единственной работой в этом направлении было исследование корреляции между геометрией азидогрупп и их способностью претерпевать фотолитическое разложение [9]. Проведенные в этой работе расчеты показывали, что уменьшение валентного угла в азидогруппе со 180 до 150° способствует понижению энергии активации процесса на 23 ккал/моль. Учитывая абсолютно одинаковый характер изменения реакционной способности азидов в реакциях фотолитического/термического разложения и 1,3-диполярного циклоприсоединения [11], данные работы [9] позволяют выдвинуть предположение, что еще более чувствительными к изменению валентных углов в азидогруппах должны быть реакции циклоприсоединения, которые протекают без разрыва связей $N(\alpha) - N(\beta)$ азидогрупп.

Расчеты свидетельствуют о том (табл. 4), что наиболее сильным отличием в характеристиках γ -азидогрупп пиридинов Ia,б являются необычайно малые для азидов величины валентных углов этих групп, которые на 3,32...3,41° меньше соответствующих углов в α -азидогруппах

соединений Ia,б и на $1,95...2,01^\circ$ — валентного угла в азидной группе исключительно реакционноспособного пикрилазида [18]. Учитывая, что уже небольшое уменьшение валентного угла в азидогруппе связано со значительным повышением реакционной способности азидов в реакциях с диполярфилами [4, 8], можно утверждать, что именно сильное, по масштабам таких изменений, различие в валентных углах α - и γ -азидогрупп соединений Ia,б является основной причиной значительно различающейся реакционной способности этих групп. Важно отметить, что уменьшение валентных углов в азидных группах не всегда коррелирует со степенью сопряжения данных групп с ароматическим кольцом. Так, в соответствии с длинами связей $C-N(\alpha)$ и $N(\alpha)-N(\beta)$ α -азидогруппы пиридинов Ia—IIIa (табл. 3) характеризуются более сильным сопряжением с пиридиновым кольцом по сравнению с γ -азидогруппой пиридина Ib, хотя при этом имеют большие валентные углы (табл. 4). Наиболее вероятной причиной, вызывающей уменьшение валентных углов в γ -азидогруппах пиридинов Ia,б, на наш взгляд, является пространственное влияние заместителей в положениях 3 и 5 пиридинового кольца в молекулах этих соединений. Так, согласно данным расчетов методом РМЗ, валентный угол в азидогруппе 4-азидопиридина составляет лишь $169,44^\circ$ [15]. Одним из результатов влияния *орто*-заместителей на геометрию γ -азидогрупп соединений Ia,б оказывается значительное увеличение валентного угла $C-N(\alpha)-N(\beta)$, который на $2,94...4,44^\circ$ выше по сравнению с аналогичными углами для α -азидогрупп соединений Ia,б—IIIa,б (табл. 4). Интересно, что в результате недавно проведенного изучения корреляции реакционной способности гетарилазидов с величиной угла $C-N(\alpha)-N(\beta)$ в молекулах этих соединений было высказано предположение о заметном влиянии рассматриваемых параметров на дипольную активность азидных групп, причем сообщалось, что увеличение угла $C-N(\alpha)-N(\beta)$ всего лишь на $0,47^\circ$ соответствует понижению энергии активации термолитического разложения азидов на 9 ккал/моль, а термическое разложение азидов, в свою очередь, может быть тестовой реакцией для оценки реакционной способности этих же соединений по отношению к диполярфилам [11]. Несмотря на очевидную взаимосвязь химических свойств азидов и валентных углов $C-N(\alpha)-N(\beta)$ в молекулах этих соединений, более правильным для реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения нам представляется анализ зависимости реакционной способности азидов от величины валентного угла в цепи $N-N-N$, который непосредственно характеризует геометрию данного типа диполей.

Сравнение энергетических характеристик пиридинов Ia,б—IIIa,б (рис. 3) с характеристиками и геометрией азидных групп в молекулах этих соединений (рис. 4, табл. 2—4) позволяет впервые проанализировать интересный эффект, когда из двух конкурирующих в диполь — НСМО контролируемой реакции циклоприсоединения азидов более высокую реакционную способность демонстрирует азид с более высокой энергией НСМО. Так, выше уже отмечалось, что присоединение молекулы ТБФА по γ -азидогруппе пиридина Ia дает циклоаддукт IIa, энергия НСМО которого на 1,29 ккал/моль ниже, чем у исходного соединения Ia. Тем не менее, реакция соединения Ia с *трет*-бутилфосфаацетиленом останавливалась на стадии образования циклоаддукта IIa [3]. Еще сильнее (10,86 ккал/моль) различаются энергии НСМО азидопиридинов Ib и IIб. Однако и в этом случае реакция пиридина Ib с диполярфилом приводила к смеси циклоаддуктов IIб и IVб, в которой соединение IIб было мажорным [3]. Все эти данные свидетельствовали, что несмотря на более низкие значения энергий НСМО азидопиридина IIa,б оказывались либо менее реакционноспособными, либо сопоставимыми по своей реакционной способности с исходными пиридинами Ia,б. Рисунок 4 и данные, приведенные в табл. 2—4, подтверждают очевидность того, что наблюдаемый эффект обусловлен наличием особых электронных свойств и геометрии у γ -азидогрупп соединений Ia,б, которые

отличаются повышенной электрофильностью концевых атомов азота, более высоким вкладом своих АО в НСМО и повышенной степенью изогнутости цепи атомов азота. Суммарное влияние этих факторов оказывается настолько значительным, что уравнивает разницу в энергиях НСМО для азидопиридинов Iб и IIб и обеспечивает подавляющее преимущество в реакционной способности пиридинов Ia над его производным IIa.

Сравнение энергий НСМО равных по реакционной способности пиридинов Iб и IIб (рис. 3) показывает, что различия электронных свойств и геометрии для γ -азидогрупп соединения Iб и азидогрупп производного IIб проявляются в эффекте, который по силе своего влияния соответствует изменению энергии НСМО азида примерно на 10 ккал/моль. В свою очередь, идентичность геометрических и электронных характеристик α -азидогрупп пиридинов Ia,б—IIa,б позволяет утверждать, что присоединение молекулы *трет*-бутилфосфаацетилену по γ -азидогруппам соединений Ia,б является примерно на 10 ккал/моль более выгодным процессом, чем реакция по α -азидогруппам этих же соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chapyshev S. V., Ibat T. // *Heterocycles*. — 1993. — Vol. 36. — P. 2185.
2. Чапышев С. В. // *ХГС*. — 1993. — № 12. — С. 1650.
3. Чапышев С. В., Бергштрассер У., Пезиц М. // *ХГС*. — 1996. — № 1. — С. 67.
4. 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry / Ed. Padwa A. — N. Y.: Wiley, 1984. — P. 559.
5. Woodward R. B., Hoffmann R. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1969. — Vol. 8. — P. 781.
6. Sustmann R. // *Pure and Appl. Chem.* — 1974. — Vol. 40. — P. 1037.
7. Houk K. N., Sims J., Watts C., Luskus L. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1973. — Vol. 95. — P. 7301.
8. L'Abbe G. // *Chem. Rev.* — 1969. — Vol. 69. — P. 345.
9. Sustmann R., Sicking W., Quast H. // *J. Computational Chem.* — 1992. — Vol. 13. — P. 314.
10. Tsuda M., Oikawa S., Nagayama K. // *Photogr. Sci. and Eng.* — 1983. — Vol. 27. — P. 118.
11. Gronowitz S., Zanirato P. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. — 1994. — N 8. — P. 1815.
12. Stewart J. J. P. // *J. Computational Chem.* — 1989. — Vol. 10. — P. 209.
13. Spartan version 4.0 Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave., # 370 Irvine, CA 92715 USA, 1995.
14. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupius M., Montgomery J. A. // *J. Computational Chem.* — 1993. — Vol. 14. — P. 1347.
15. Budyka M. F., Zjubina T. S. // *Book of abstracts of International Symposium on «Computer assistance to chemical research»*. — Moscow, 1996. — P. 45.
16. Mugnoli A., Mariani C., Simonetta M. // *Acta Cryst.* — 1965. — Vol. 19. — P. 367.
17. Bergstrasser U. // *Ph. D. Theses*. — Kaiserslautern, 1992. — P. 60.
18. Bailey A. S., Merer J. J., White J. E. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1965. — N 1. — P. 4.