

*Посвящается академику Борису Александровичу Трофимову  
в связи с 70-летним юбилеем*

**Ю. Ю. Русаков, Л. Б. Кривдин, Н. В. Истомина,  
Е. Ю. Шмидт, А. И. Михалева**

### **КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ N-ВИНИЛ-2-ФЕНИЛПИРРОЛА**

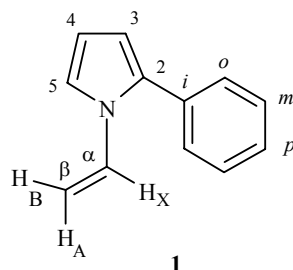
По результатам экспериментального измерения и неэмпирического квантово-химического расчета высокого уровня КССВ  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  проведен конформационный анализ N-винил-2-фенилпиррола. Установлены угловые зависимости прямых и вицинальных констант  $J_{\text{C,C}}$  и  $J_{\text{C,H}}$  в N-винилпиррольном фрагменте, позволяющие использовать их в стереохимических исследованиях винильных производных пиррола.

**Ключевые слова:** N-винил-2-фенилпиррол, конформационный анализ, КССВ, теория возмущения второго порядка (SOPPA).

В последние годы интенсивно изучается реакция оксимов с ацетиленом в сверхосновных средах, приводящая в одну стадию к пирролам и N-винилпирролам (реакция Трофимова) [1, 2]. N-Винил-2-фенилпиррол (**1**) является характерным представителем ряда производных N-винилпиррола, получаемых по реакции Трофимова, которые широко представлены в природе (хлорофилл, гемоглобин, витамин  $\text{B}_{12}$ , антибиотики и алкалоиды, участвующие в фиксации солнечной энергии, переносе кислорода в живых организмах и других жизнеобеспечивающих процессах) и представляют интерес для самых разнообразных областей человеческой деятельности – от фармакологии до электроники [3]. Не менее интересен и стереохимический аспект строения N-винилпирролов, определяющий их реакционную способность и практически важные свойства.

В настоящей работе проведено детальное стереохимическое исследование N-винил-2-фенилпиррола путем теоретического анализа его поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения, а также по результатам экспериментального измерения и неэмпирического расчета высокого уровня КССВ  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ . Теоретический расчет КССВ проводился при использовании подхода поляризационного пропагатора в рамках теории возмущения второго порядка (SOPPA) [4] с учетом всех четырех вкладов спин-спинового взаимодействия – Ферми-контактного ( $J_{\text{FC}}$ ), спин-дипольного ( $J_{\text{SD}}$ ), диамагнитного спин-орбитального ( $J_{\text{DSO}}$ ) и парамагнитного спин-орбитального ( $J_{\text{PSO}}$ ) – при использовании специальных корреляционно согласованных базисных наборов Даннинга [5], расширенных функциями учета внутренней корреляции [6], как описано в

работе [7]. Неэмпирический метод высокого уровня SOPPA хорошо зарекомендовал себя при расчетах КССВ в органических молекулах малого и среднего размера [8], что явилось основанием для его использования в данной работе.



В N-винил-2-фенилпирроле имеет место внутреннее вращение N-винильной группы относительно связи N–C<sub>α</sub> и фенильной группы – относительно связи C(2)–C(i). По результатам проведенных квантово-химических расчетов на уровне MP2/6-311G\* в газовой фазе на вращательной поверхности потенциальной энергии молекулы **1** были локализованы два устойчивых конформера (не содержащие мнимых частот в гармоническом колебательном спектре) – *s-цис* и *s-транс*, характеризующиеся существенными отклонениями от плоского строения (рис. 1), что связано со стерическими взаимодействиями атомов водорода винильной и фенильной групп в обоих конформерах. Так, в предпочтительном *s-транс*-конформере угол между плоскостями пиррольного цикла и N-винильной группы составляет  $\varphi = 30^\circ$  при угле между плоскостями пиррольного цикла и фенильной группы  $\varphi = 45^\circ$ , в то время как в более высокоэнергетическом *s-цис*-конформере эти значения составляют, соответственно,  $\varphi = 31$  и  $56^\circ$  при различии энергии между этими конформерами в 1.9 ккал/моль.

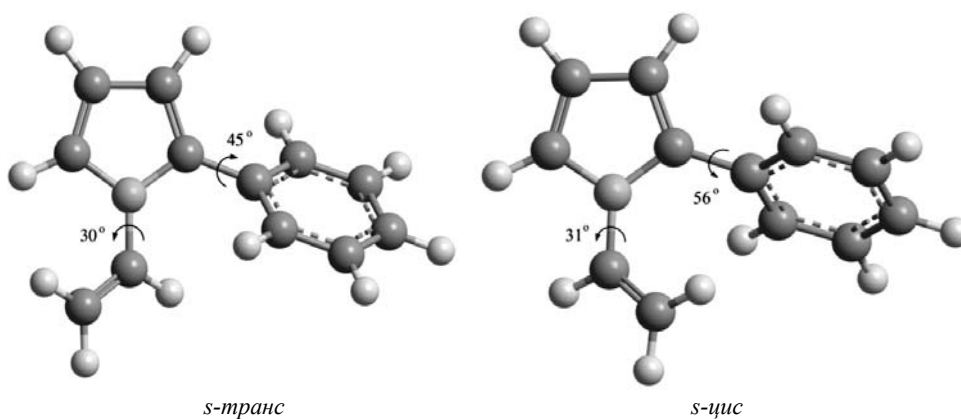


Рис. 1. Вращательные конформеры N-винил-2-фенилпиррола, оптимизированные методом MP2/6-311G\* в газовой фазе; относительные полные энергии: *s-транс* 0.0 ккал/моль, *s-цис* 1.9 ккал/моль

Для более детального изучения внутреннего вращения винильной

группы в молекуле **1** и точного определения соотношения его конформеров были рассчитаны теоретические кривые энергетике внутреннего вращения (рис. 2). Расчеты полной энергии для вращения винильной группы проводились с оптимизацией геометрии в газовой фазе методом MP2/6-311G\* с фиксированным значением диэдрального угла  $\phi$  через каждые  $10^\circ$ . По результатам проведенных расчетов, путем интегрирования полученной кривой плотности вероятности заселенности конформаций **1** (рис. 2b) было определено точное интегральное соотношение *s-транс*- и *s-цис*-конформеров, составившее 91:9.

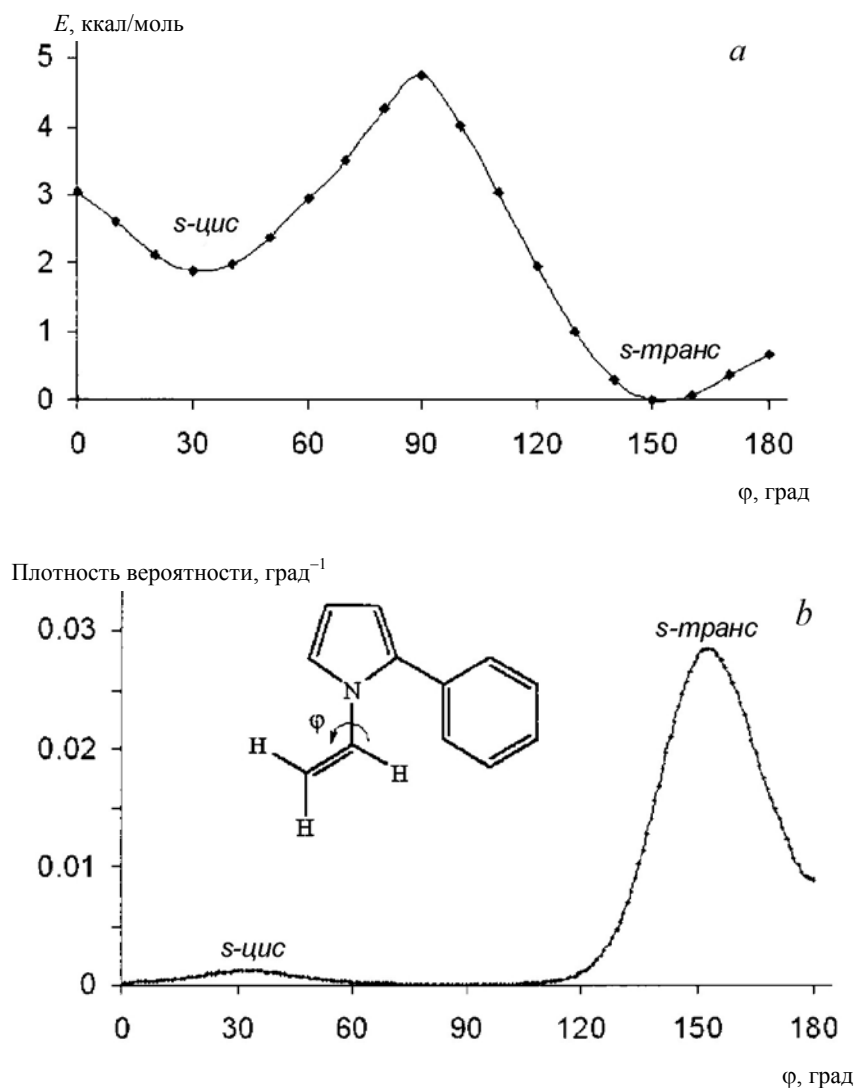


Рис. 2. Потенциальная кривая внутреннего вращения винильной группы (a) и кривая плотности вероятности заселенности вращательных конформаций (b) N-винил-2-фенилпиррола, рассчитанные методом MP2/6-311G\*;  $\phi$  – диэдральный угол

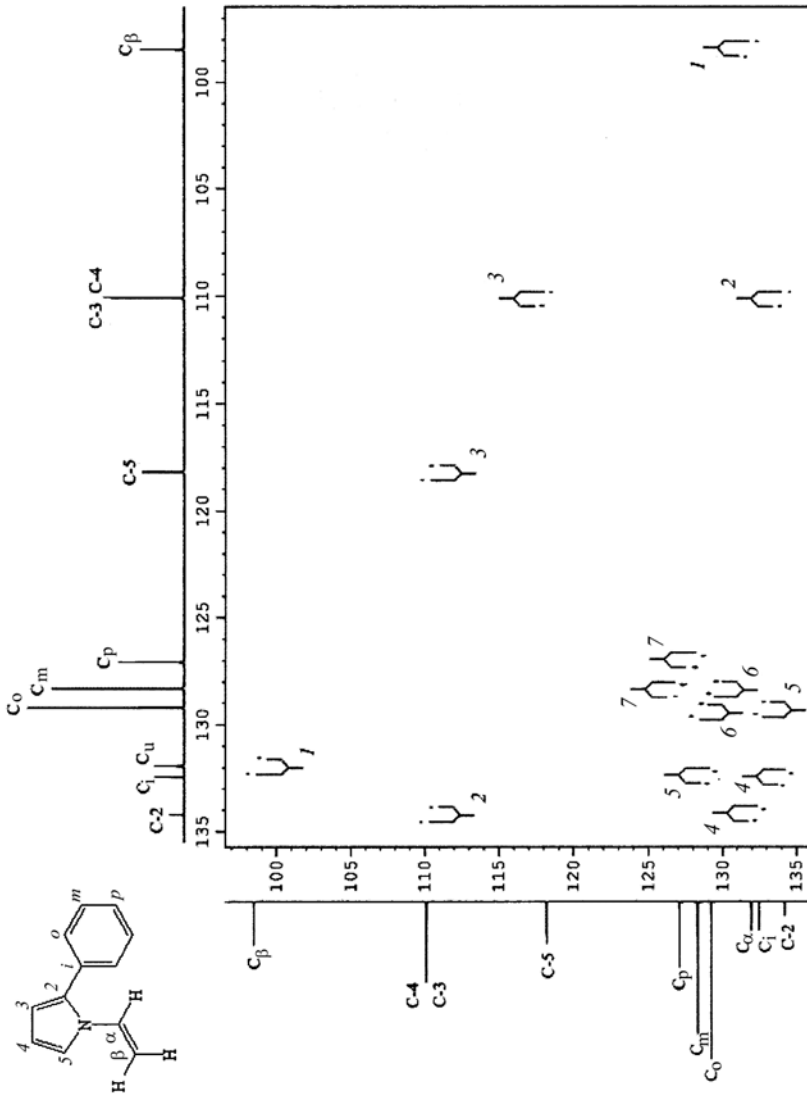
В таблице приведены прямые и вицинальные КССВ  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ ,

рассчитанные методом SOPPA в предпочтительном *s-транс*-конформере N-винил-2-фенилпиррола, и их экспериментальные значения, измеренные, соответственно, из спектров 2D HMBC и 2D INADEQUATE (использование последней методики проиллюстрировано на рис. 3).

Рассчитанные методом SOPPA\* и экспериментальные КССВ  
<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C и <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H N-винил-2-фенилпиррола

КССВ	$J_{\text{расч.}}, \text{Гц}$					$J_{\text{эксп.}}, \text{Гц}$
	$J_{\text{PSO}}$	$J_{\text{DSO}}$	$J_{\text{SD}}$	$J_{\text{FC}}$	$J$	
<sup>1</sup> J(C-2,C-3)	0.31	-6.45	1.57	72.28	67.71	68.3
<sup>1</sup> J(C-4,C-5)	0.25	-6.49	1.61	71.28	66.65	66.8
<sup>1</sup> J(C <sub>α</sub> ,C <sub>β</sub> )	0.18	-8.27	3.26	82.18	77.35	77.6
<sup>1</sup> J(C-2,C <sub>i</sub> )	0.37	-1.52	0.59	67.84	67.28	66.7
<sup>1</sup> J(C <sub>i</sub> ,C <sub>o</sub> )	0.29	-6.04	1.14	62.46	57.85	57.5
<sup>1</sup> J(C <sub>o</sub> ,C <sub>m</sub> )	0.23	-6.21	1.15	61.96	57.13	56.8
<sup>1</sup> J(C <sub>m</sub> ,C <sub>p</sub> )	0.22	-6.14	1.16	60.53	55.77	55.6
<sup>1</sup> J(C-3,H)	0.96	0.38	0.27	167.98	169.59	170.0
<sup>1</sup> J(C-4,H)	0.86	0.41	0.25	168.84	170.36	170.5
<sup>1</sup> J(C-5,H)	1.03	0.20	0.26	184.90	186.39	185.7
<sup>1</sup> J(C <sub>m</sub> ,H)	0.84	0.23	0.17	158.69	159.93	161.3
<sup>1</sup> J(C <sub>p</sub> ,H)	0.83	0.25	0.19	158.71	159.98	160.9
<sup>1</sup> J(C <sub>o</sub> ,H)	0.96	0.13	0.19	159.04	160.32	158.8
<sup>1</sup> J(C <sub>α</sub> ,H <sub>X</sub> )	1.04	0.01	0.21	175.42	176.68	175.1
<sup>1</sup> J(C <sub>β</sub> ,H <sub>A</sub> )	0.58	0.59	0.24	161.42	162.83	163.5
<sup>1</sup> J(C <sub>β</sub> ,H <sub>B</sub> )	0.64	0.58	0.25	155.03	156.50	156.9
<sup>3</sup> J(C <sub>i</sub> ,C <sub>p</sub> )	0.02	0.47	1.62	8.23	10.34	10.3
<sup>3</sup> J(C <sub>o</sub> ,C <sub>m</sub> )	0.01	0.42	1.54	7.47	9.44	9.0
<sup>3</sup> J(C-3,C <sub>o</sub> )	0.01	0.11	-0.13	2.09	2.08	2.1
<sup>3</sup> J(C <sub>m</sub> ,C-2)	-0.03	0.03	0.06	4.54	4.60	4.2
<sup>3</sup> J(C-5,C <sub>i</sub> )	-0.05	0.01	-0.01	1.39	1.34	1.6
<sup>3</sup> J(C-2,C <sub>β</sub> )	-0.06	0.27	0.21	1.98	2.40	2.7
<sup>3</sup> J(C-5,C <sub>β</sub> )	0.01	-0.02	0.13	2.07	2.19	2.4
<sup>3</sup> J(C-2,H <sub>X</sub> )	0.19	-0.16	-0.01	1.33	1.35	1.3
<sup>3</sup> J(C-5,H <sub>X</sub> )	-0.43	0.16	0.01	4.00	3.74	4.4

\* Для предпочтительного *s-транс*-конформера, см. рис. 1.



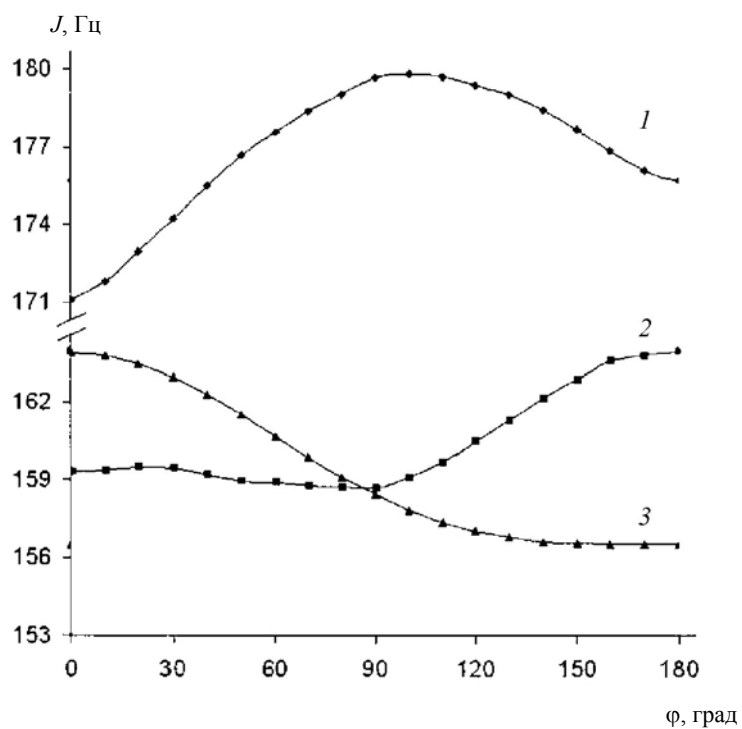


Рис. 4. Угловые зависимости прямых КССВ  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  винильной группы для внутреннего вращения вокруг связи  $\text{N}-\text{C}_{\alpha}$  в N-винил-2-фенилпирроле, рассчитанные методом SOPPA:

$$1 - ^1J(C_{\alpha}, H_X), 2 - ^1J(C_{\beta}, H_A), 3 - ^1J(C_{\beta}, H_B)$$

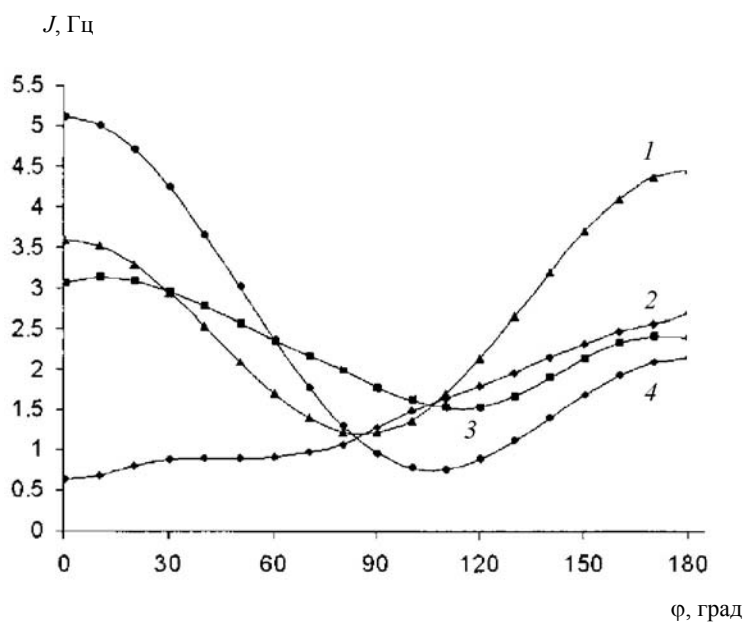


Рис. 5. Угловые зависимости вицинальных КССВ  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  для внутреннего вращения вокруг связи  $\text{N}-\text{C}_{\alpha}$  в N-винил-2-фенилпирроле, рассчитанные методом

SOPPA:

$$1 - {}^3J(\text{C-5}, \text{H}_\alpha), 2 - {}^3J(\text{C-2}, \text{C}_\beta), 3 - {}^3J(\text{C-5}, \text{C}_\beta), 4 - {}^3J(\text{C-2}, \text{H}_\alpha)$$

Из данных таблицы видно, что для всех рассмотренных прямых и вицинальных КССВ  ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$  наблюдается прекрасное соответствие их рассчитанных и экспериментальных значений (как правило, в пределах менее 0.5% от полной константы), что свидетельствует об адекватности использованного уровня неэмпирической теории.

В данной работе нас интересовали также угловые зависимости КССВ  ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$  N-винилпиррольного фрагмента для внутреннего вращения вокруг связи N-C $_{\alpha}$ , которые и были рассчитаны в рамках метода SOPPA на примере N-винил-2-фенилпиррола (рис. 4 и 5). Как следует из этих данных, все рассмотренные прямые и вицинальные константы  ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$  N-винилпиррольного фрагмента проявляют ярко выраженные угловые зависимости, связанные с внутренним вращением винильной группы (обсуждение их природы выходит за рамки данной статьи), что позволяет использовать значения упомянутых КССВ для конформационного анализа широкого ряда N-винилпирролов и их производных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$  регистрировались на спектрометрах Bruker DPX-400 и AVANCE-400 (400 и 100 МГц) в ампулах с внешним диаметром 5 и 10 мм при 25 °C в 10% растворах CD<sub>3</sub>OD или ДМСО-d<sub>6</sub> с добавлением ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Измерение КССВ  ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$  проводилось при использовании импульсной последовательности INADEQUATE со следующими параметрами: ширина спектра – 6 кГц, длительность импульса – 13.5 мкс, релаксационная задержка – 4 с, время считывания спада сигнала свободной индукции – 4 с, цифровое разрешение – 0.1 Гц/точку, время накопления – от 6 до 24 ч. КССВ  ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$  измерялись из протонно-связанных спектров ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  с периодическим включением широкополосной развязки от протонов во время релаксационных задержек при использовании указанных выше спектральных параметров.

Квантово-химические расчеты проводились по программам GAMESS [9] и DALTON [10]. Оптимизация геометрических параметров и расчет полных энергий проводились на уровне теории возмущения второго порядка MP2/6-311G\*\*, а расчет КССВ  ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$  – в рамках теории поляризационного пропагатора второго порядка SOPPA при использовании стандартных библиотечных, либо модифицированных авторами данной работы базисных наборов, подробная спецификация которых приведена в работе [11].

N-Винил-2-фенилпиррол (**1**) получен из ацетофеноноксима и ацетилена в присутствии суперосновной системы KOH-ДМСО [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 08-03-00021) и при поддержке Президентом РФ ведущих научных школ (грант НШ-263.2008.3).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. A. Trofimov, in: *Advances of Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Acad. Press, San Diego, 1990, vol. 51, p. 177.

2. B. A. Trofimov, in: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Pyrroles*, R. A. Jones (Ed.), Wiley Intersci., New York, 1992, p. 131.
3. A. I. Mikhaleva, E. Yu. Schmidt, in *Selected Methods for Synthesis and Modification of Heterocycles*, V. G. Kartsev (Ed.), IBS Press, Moscow, 2002, vol. 1, p. 331.
4. T. Enevoldsen, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *Theor. Chem. Acc.*, **100**, 275 (1998).
5. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
6. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4572 (1995).
7. L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, **42**, 919 (2004).
8. L. B. Krivdin, R. H. Contreras, in: *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb (Ed.), Acad. Press, New York, 2007, vol. 61, p. 133.
9. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comp. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
10. C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Haettig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, T. Helgaker, H. Hettema, H. J. A. Jensen, D. Jonsson, P. Joergensen, S. Kirpekar, W. Klopper, R. Kobayashi, H. Koch, A. Ligabue, O. B. Lutnaes, K. V. Mikkelsen, P. Norman, J. Olsen, M. J. Packer, T. B. Pedersen, Z. Rinkevicius, E. Rudberg, T. A. Ruden, K. Ruud, P. Salek, A. Sanchez de Meras, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, O. Vahtras, D. J. Wilson, H. Ågren. Dalton, *A Molecular Electronic Structure Program, Release 2.0, 2005*, <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
11. S. P. A. Sauer, L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, **42**, 671 (2004).

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 665033, Россия  
e-mail: [krivdin\\_office@irioch.irk.ru](mailto:krivdin_office@irioch.irk.ru)

Поступило 22.05.2008