

Изучение промежуточных продуктов фотолиза 1,3,2,4-бензодитиадиазиннов методами спектроскопии матричной изоляции и квантовой химии

Н. П. Грицан,^{а,б*} В. А. Багрянский,^{а,б} И. В. Власюк,^б Ю. Н. Молин,^{а,б*}
А. Ю. Макаров,^в М. С. Плац,^г А. В. Зибарев^в

^аИнститут химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.

Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: gritsan@ns.kinetics.nsc.ru

^бНовосибирский государственный университет,

Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

^вНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук,

Российская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9.

Факс: (383 2) 34 4752. E-mail: zibarev@nioch.nsc.ru

^гХимический факультет университета штата Огайо,
Колумбус 43210, Огайо, США.

Факс: (614) 292 5151. E-mail: platz.1@osu.edu

Изучен фотолиз 12π-электронного, формально антиароматического, 1,3,2,4-бензодитиадиазина (**1a**) и его тетрафторпроизводного (**1b**) в стеклообразных матрицах при 77 К и в аргоновой матрице при 14 К методами УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопии. В этих матрицах образуется и стабилизируется диамагнитная частица (**2a,b**), являющаяся продуктом внутримолекулярных превращений гетероциклов **1a,b** и предшественником 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов (**2a,b**). На основании данных ИК-спектроскопии интермедиату **2a,b** приписана нитреноидная структура, промежуточная между структурами синглетного 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена RS—N: и соответствующего тиазила RS≡N.

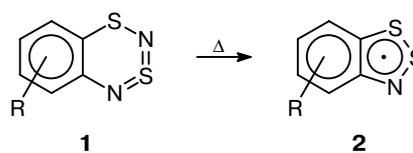
Ключевые слова: 1,3,2,4-бензодитиадиазин, 1,2,3-бензодитиазолильный радикал, 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрен, фотолиз, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, матричная изоляция, квантовый выход, неэмпирические квантово-химические расчеты.

1,3,2,4-Бензодитиадиазин (**1a**) и его замещенные производные представляют собой новый мало изученный класс соединений^{1–3}. Эти вещества формально являются антиароматическими⁴, так как при планарной или близкой к ней молекулярной геометрии (как в газовой фазе⁵, так и в кристаллическом состоянии^{1–3,6}) обладают циклической 12π-электронной системой⁷, низколежащими возбужденными состояниями^{1–3,6} и повышенным магнитным экранированием^{1,3,6} ближайших к гетероциклу ядер Н(5) и Н(8), возможно обусловленным паратропными кольцевыми токами⁴. До недавнего времени было очень мало информации о химических свойствах 1,3,2,4-бензодитиадиазиннов. Известно, что они реагируют с трифенилфосфином и дихлормonosульфатом с образованием продуктов окислительного иминирования фосфора и серы соответственно^{6,8}, т.е. демонстрируют нитреноидную реакционную способность.

Недавно^{9,10} было обнаружено, что в ходе термолита в мягких условиях (110–150 °С) **1a** и большое число его производных, включая тетрафторпроизводное (**1b**), практически количественно превращаются в стабильные 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы (**2**) (схема 1). Последние особенно интересны в

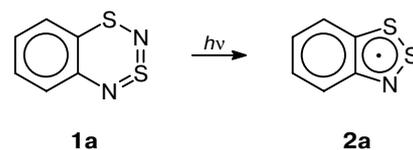
связи с их возможным использованием в синтезе органических молекул с высокоспиновым основным состоянием (молекулярных магнетиков)^{11,12}.

Схема 1



Фотолиз¹⁰ **1a** в углеводородных растворителях при комнатной температуре также приводит к образованию 1,2,3-бензодитиазолильного радикала (**2a**) с выходом, близким к 100% (схема 2).

Схема 2



Превращение 1,3,2,4-бензодитиадиазин (1) в 1,2,3-бензодитиазолильные радикалы 2 является нетривиальным процессом, требующим сужения цикла и потери атома азота и, очевидно, проходящим в несколько стадий. Интересно отметить, что фотолиз (300 нм) ближайших 10- и 14π-электронных аналогов, 2,1,3-бензотиадиазола¹³ и 1,3,5,2,4-бензотритиадизепина¹⁴, сопровождается элиминированием атома серы (у тиадиазола также раскрытием карбоцикла), приводящим к образованию 2,4-гексадиендинитрила¹³ и не идентифицированным продуктам¹⁴ соответственно.

Данная работа посвящена выяснению природы промежуточных частиц, возникающих при фотолизе 1,3,2,4-бензодитиадиазин. Для решения поставленной задачи использованы методы матричной изоляции, низкотемпературного фотолиза и квантовой химии.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители. 1,3,2,4-Бензодитиадиазин (1a) и его 5,6,7,8-тетрафторпроизводное (1b) были синтезированы, как описано ранее^{1,2}. В качестве растворителей использовали 2,6,10,15,19,25-гексаметилтетракозан (скалан, Aldrich), метилциклогексан (Aldrich), гексан («х.ч.») и бензол («х.ч.»).

Фотолиз при комнатной температуре. Растворы ($\sim 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) 1a или 1b в скалане, бензоле или гексане помещали в кварцевую цилиндрическую ампулу диаметром 4 мм (регистрация ЭПР-спектров) и дегазировали, трижды повторяя процедуру замораживания—оттаивания—размораживания. В случае регистрации электронных спектров поглощения (ЭСП) использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см, кислород удаляли, барботируя через раствор аргон в течение 20 мин. Облучение вели фильтрованным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500. Отдельные линии ртутной лампы (313, 365 и 436 нм) выделяли комбинацией стеклянных фильтров. Квантовые выходы фотолиза измеряли, используя в качестве актинометрической фотореакции изомеризации 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов¹⁵ с квантовым выходом 0.1 для фотоизомеризации 2-диметиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона в бензоле¹⁶.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Bruker EMX», ЭСП — на спектрофотометре «Specord UV-Vis».

Спектроскопия в стеклюющих растворителях. Растворы ($(1-5) \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) 1a или 1b в скалане или метилциклогексане помещали в тонкостенную кварцевую кювету толщиной 2 мм (регистрация ЭСП) или в кварцевую цилиндрическую кювету диаметром 4 мм (регистрация ЭПР-спектров).

Фотолиз и регистрацию ЭСП проводили, помещая кювету в заполненный жидким азотом кварцевый криостат с плоскопараллельными окнами. Фотолиз и регистрацию спектров ЭПР проводили, используя цилиндрический кварцевый криостат.

Спектроскопия в аргоновых матрицах. Газовую смесь 1a или 1b и аргона напыляли на поверхность пластинки из CsI (толщина слоя $\sim 10^2$ мкм), охлаждаемой гелием криогенной системы с замкнутым циклом (Air Products). Для приготовления газовой смеси поток аргона пропускали над твердыми соединениями 1a или 1b, охлажденными до определенной температуры. Эту температуру в различных экспериментах варьировали в интервале 255–295 К. Разбавление соединений 1a, 1b матричным веществом при этом варьировалось в интервале от 1 : 4000 до 1 : 500. В большинстве экспериментов это соотношение составляло примерно 1 : 1000. Температуру аргоновой матрицы поддержи-

вали равной 14 К. ЭСП регистрировали спектрофотометром «Lambda 6 UV-VIS» с разрешением 1 нм, ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра «Perkin-Elmer FIT-IR 2000» с разрешением 0.2 см $^{-1}$. Облучение вели светом с длиной волны 254 или 300 нм (лампы Ray-o-Net). Регистрировали ЭСП и ИК-спектры образцов до облучения и во время облучения.

Неэмпирические квантово-химические расчеты. Геометрия реагентов, продуктов и предполагаемых интермедиатов была оптимизирована методом V3LYP¹⁷ с использованием базиса 6-31G*.¹⁸ Гармонические частоты, рассчитанные методом V3LYP/6-31G*, были использованы при анализе экспериментальных ИК-спектров. Учет влияния растворителя на синглет-триплетное расщепление в 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрене (3a) выполнен с использованием модели поляризованного континуума (PCM, модель Томаши)¹⁹. Все расчеты проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN 98.²⁰

Обсуждение полученных результатов

Фотолиз 1,3,2,4-бензодитиадиазина (1a). В ЭСП соединения 1a имеется слабая длинноволновая полоса поглощения с максимумом при 618 нм ($\epsilon = 400$ моль $^{-1} \cdot$ л \cdot см $^{-1}$) и ряд более интенсивных полос в УФ-области спектра (рис. 1). Квантовый выход фоторазложения 1a в бензоле при возбуждении светом с длиной волны 436 нм не превышает величину $3 \cdot 10^{-4}$ и значительно увеличивается с ростом энергии кванта (рис. 1).

Ранее было показано¹⁰, что при облучении углеводородных растворов 1a УФ-светом (365 или 313 нм) при комнатной температуре с количественным выходом ($\sim 95\%$) образуется 1,2,3-бензодитиазолильный радикал 2a (схема 2). Радикал 2a и ряд его производных были получены с количественным выходом и при термолизе 1,3,2,4-бензодитиадиазин (схема 1)^{9,10}.

В ходе фотолиза (рис. 2, a) и термолиза (рис. 2, b) 1a происходят существенные изменения в ЭСП. При этом поглощение в длинноволновой области спектра падает и появляется интенсивная полоса в облас-

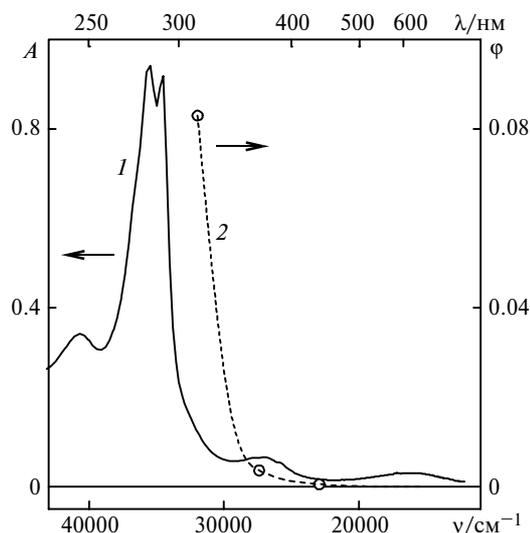


Рис. 1. Электронный спектр поглощения соединения 1a в гексане (1, $C = 7.6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) и зависимость квантового выхода (ϕ) фотолиза 1a в бензоле при -20 °C от длины волны возбуждения (2).

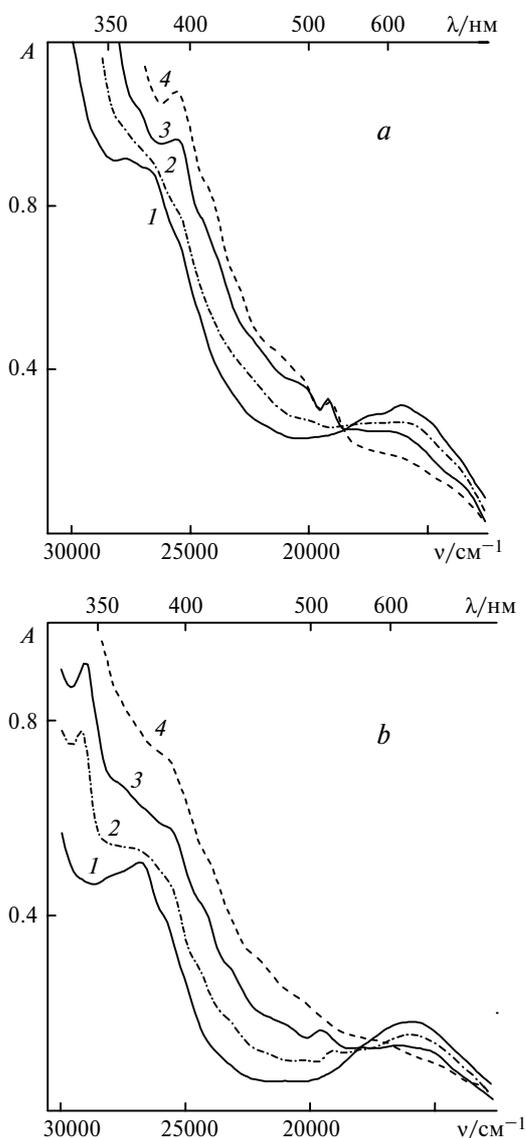


Рис. 2. *a*) ЭСП соединения **1a** в сквалане (*1*) и его изменение при облучении светом с длиной волны 313 нм при -20 °С в течение 8 (*2*), 16 (*3*) и 30 мин (*4*); *b*) ЭСП **1a** в сквалане (*1*) и его изменение при нагревании до 140 °С в течение 30 (*2*), 70 (*3*) и 125 мин (*4*). Регистрацию спектров проводили при -20 °С.

ти 300–400 нм, что согласуется с известным из литературы ЭСП радикала **2a**.²¹ Смещение изобестической точки при длительном облучении **1a**, вероятно, связано с медленным фоторазложением радикала **2a**.¹⁰

Спектральные изменения при облучении стеклообразного раствора **1a** при 77 К (рис. 3) существенно отличаются от наблюдаемых при комнатной температуре (рис. 2, *a*). При 77 К образуется и стабилизируется частица, обладающая интенсивной полосой поглощения с максимумами на 445, 464 и 493 нм. Скорее всего наличие этих максимумов обусловлено колебательной структурой спектра. Нагревание образца до комнатной температуры приводит к исчезновению этой полосы и появлению спектра, характерного для радикала **2a**, что подтверждается также данными ЭПР. Следовательно, образующаяся частица является предшественником радикала **2a** и по-

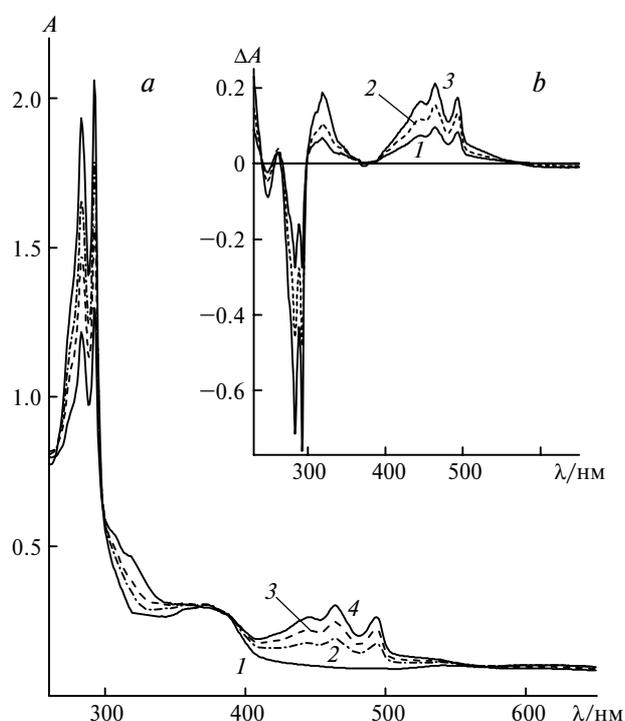


Рис. 3. *a*) ЭСП **1a** в метилциклогексане (*1*) и его изменение при фотолизе при 77 К светом с длиной волны 313 нм в течение 5 (*2*), 15 (*3*) и 40 мин (*4*); *b*) дифференциальный ЭСП **1a** после облучения в течение 5 (*1*), 15 (*2*) и 40 мин (*3*).

скольку в спектре ЭПР образца до размораживания каких-либо сигналов в области 3000–8000 Гс обнаружено не было, это указывает на ее диамагнитную природу.

Та же частица была получена при проведении фотолиза **1a** в аргоновой матрице. В ходе облучения **1a** в аргоновой матрице при 14 К происходит образование и стабилизация промежуточной частицы, ЭСП которой приведен на рис. 4. Отметим, что в случае регистрации малых спектральных изменений (рис. 4, спектр 2), колебательная структура спектра

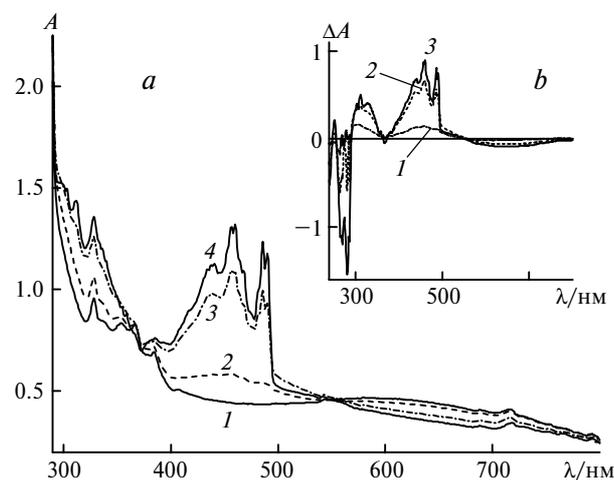


Рис. 4. *a*) ЭСП **1a** в аргоновой матрице при 14 К (*1*) и его изменение при облучении светом (300 нм) в течение 5 (*2*), 60 (*3*) и 150 мин (*4*). В процессе приготовления образца поток Ar пропускали над твердым **1a** при 0 °С; *b*) дифференциальный спектр после облучения в течение 5 (*1*), 60 (*2*) и 150 мин (*3*).

не выражена. По нашему мнению, это связано с экспериментальными искажениями в связи с регистрацией малого сигнала на фоне значительного поглощения и рассеяния подложки и матрицы. При регистрации более значительных спектральных изменений (спектры 3 и 4) хорошо видна структура полосы, аналогичная структуре полосы, зарегистрированной при 77 К. При этом спектры, зарегистрированные при фотолизе в матрице метилциклогексана при 77 К (рис. 3, спектры 2–4) и при 14 К в аргоновой матрице (спектры 3, 4), практически совпадают. Следовательно, углеводородная матрица не принимает участие в образовании предшественника.

Одновременно с регистрацией ЭСП в аргоновой матрице получены ИК-спектры поглощения. На рис. 5 приведен ИК-спектр поглощения образца до облучения (1) и его изменение, наблюдаемое через

5 мин после начала облучения. ИК-спектр **1a**, зарегистрированный при 14 К в аргоновой матрице, близок к спектру, зарегистрированному ранее в таблетке с KBr.^{1,5} Сдвиг большинства полос поглощения не превышает 3–4 см⁻¹. Отметим, что рассчитанный методом B3LYP/6-31G* ИК-спектр **1a** (рис. 5, *b*, спектр 2) очень хорошо согласуется с экспериментальным (рис. 5, *a*, спектр 1) как по положению полос, так и по их относительной интенсивности.

В ходе фотолиза происходит уменьшение интенсивности всех полос поглощения исходного соединения **1a** и появляется несколько новых полос поглощения (рис. 5, *a*). Следует отметить, что не все вновь появившиеся ИК-полосы ведут себя одинаково. Полосы, отмеченные звездочкой, появляются с первых минут облучения, их интенсивность растет

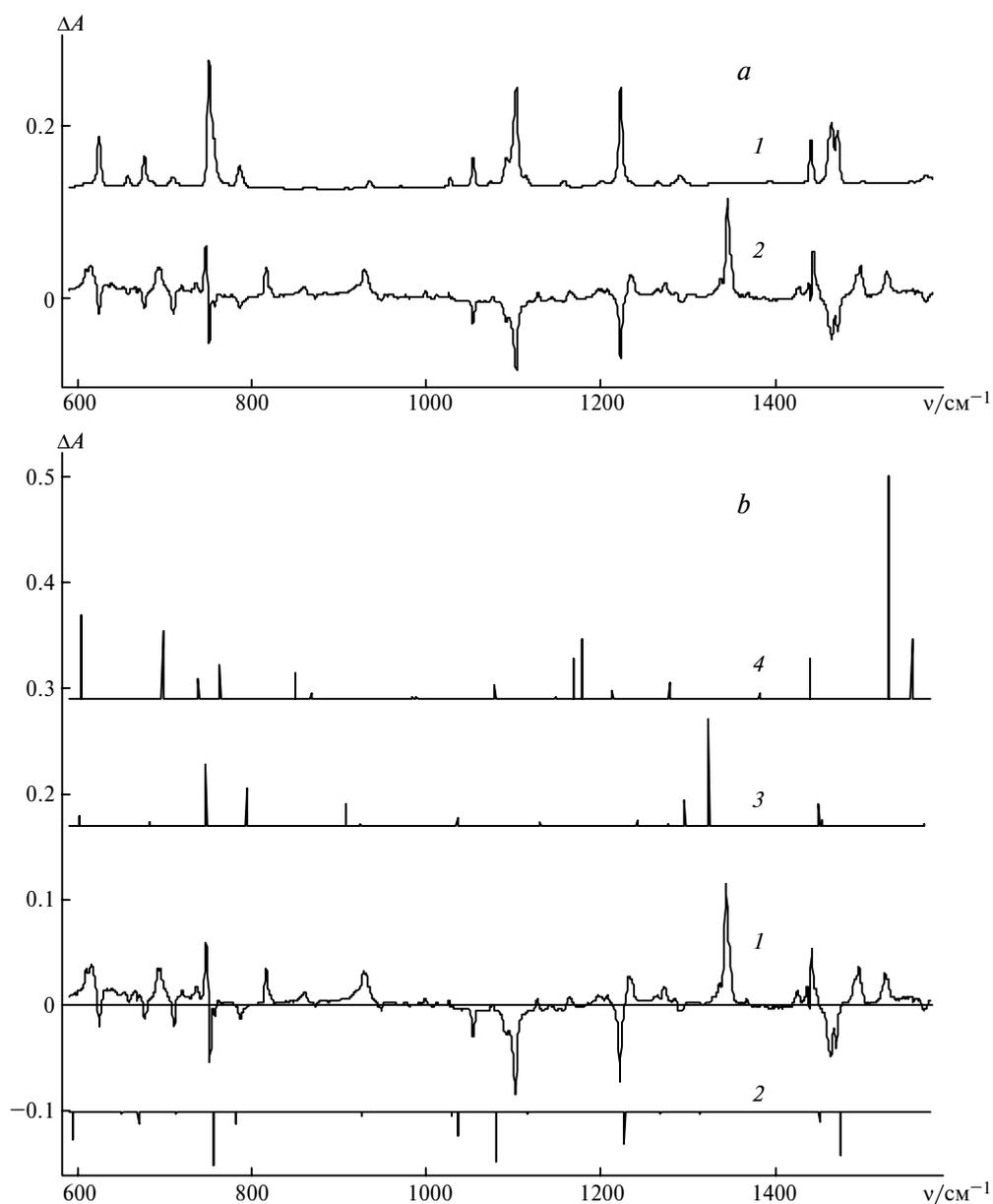


Рис. 5. *a*) ИК-спектр **1a** в аргоновой матрице при 14 К (1) и дифференциальный ИК-спектр (2) после облучения светом 300 нм в течение 5 мин. В процессе приготовления образца поток Ar пропускали над твердым **1a** при ~20 °С; *b*) дифференциальный ИК-спектр в матрице Ar (1) после облучения **1a** (300 нм) в течение 5 мин; рассчитанные методом B3LYP/6-31G* ИК-спектры исходного соединения **1a** (2), 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена **3a** (3) и иминотиазола **5a** (4). Все рассчитанные частоты умножены на калибровочный множитель 0.98.

симбатно с уменьшением интенсивности полос поглощения **1a** и не меняется в ходе длительного (~1 ч) облучения длинноволновым светом (650 нм). В отличие от этого, три достаточно интенсивных линии в дифференциальном спектре при 1234, 1498 и 1528 см⁻¹ (рис. 5) практически отсутствуют при малых временах облучения, а при длительном облучении происходит непропорционально быстрый рост их интенсивности. Кроме того, они исчезают полностью после 1 ч облучения светом с длиной волны 650 нм. Таким образом, только отмеченные звездочкой линии в ИК-спектре принадлежат интермедиату фотопревращений **1a** → **2a**, остальные линии принадлежат продуктам его вторичного фотолиза. Отметим, что мы не ставим в данной работе цели выяснить природу продуктов вторичного фотолиза.

Таким образом, в ходе облучения **1a** как в стеклообразной матрице при 77 К, так и в аргоновой матрице при 14 К, образуется и стабилизируется диамагнитная частица, являющаяся предшественником радикала **2a** — продукта фотолиза при комнатной температуре.

Ранее¹⁰ мы высказали предположение, что превращение 1,3,2,4-бензодитиадиазин **1** в конечные радикальные продукты **2** (схемы 1 и 2) может проходить через промежуточные синглетные 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрены (**3**).

Синглетный нитрен **3a** является изомером дитиадиазина **1a** и имеет тот же гетероциклический фрагмент, что и конечный радикал **2a**.

Сравнение экспериментального ИК-спектра продукта фотолиза при 14 К (рис. 5, *b*, спектр 1) с расчетным спектром нитрена **3a** (спектр 3) демонстрирует их хорошее согласие, как по положению, так и по относительной интенсивности полос.

Образование нитрена **3a** при фотолизе **1a** также может протекать в несколько стадий. Обнаруженная зависимость квантового выхода от длины волны облучения (см. рис. 1), указывает на то, что фотохими-

ческие превращения происходят в высоковозбужденном электронном состоянии. Проведенные нами¹⁰ ранее расчеты ЭСП соединения **1a** показали, что три длинноволновых перехода могут быть отнесены к ππ*-типу, а четвертый (при 314 нм) является переходом πσ*-типа, при возбуждении в котором молекула **1a** может легко диссоциировать.

Можно предположить, что первичным процессом при фотолизе **1a** является разрыв σ-связи S(1)—N(2) (наименее прочной в **1a**) и образование S,N-бирадикала **4a** (схема 3). Отметим, что из-за близкой электроотрицательности атомов S и N SN-связи малополярны и их гомолитический разрыв хорошо известен²². S,N-Бирадикал **4a** далее может реорганизоваться в S,S-бирадикал (схема 3) с локализацией на атоме N(2) электронной пары. Далее радикальные центры S,S-бирадикала рекомбинируют с образованием синглетного 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена **3a**.

Поскольку длинноволновая полоса в ЭСП детектированного интермедиата лежит в той же области, что и у очень нестабильных и слабоизученных тионитрозоаренов ArN=S (470—485 нм)^{23,24} (в частности, 2-тионитрозонитрозобензола, изолированного в аргоновой матрице при фотолизе N-оксида 2,1,3-бензотиадиазола)²³, можно также допустить участие в рассматриваемом процессе 2-тиазилтионитрозобензола (**6a**) и хиноидного иминотиазила **5a** (схема 3), хотя структура этих веществ далека от структуры радикала **2a**. Расчетный ИК-спектр иминотиазила **5a** (рис. 5, *b*, спектр 4) не согласуется со спектром продукта фотолиза в аргоновой матрице. Не согласуется с экспериментом также ИК-спектр, рассчитанный для структуры **6a**.

Фотолиз 5,6,7,8-тетрафтор-1,3,2,4-бензодитиадиазина (**1b**). При облучении **1b** при 77 К в матрице метилциклогексана и при 14 К в аргоновой матрице образуется и стабилизируется частица, электронный спектр поглощения которой близок к спектру, возникающему при фотолизе **1a** (рис. 3 и 4). Отличием является только то, что колебательная структура менее выражена и максимумы сдвинуты в красную

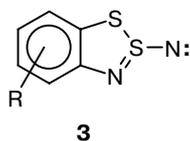
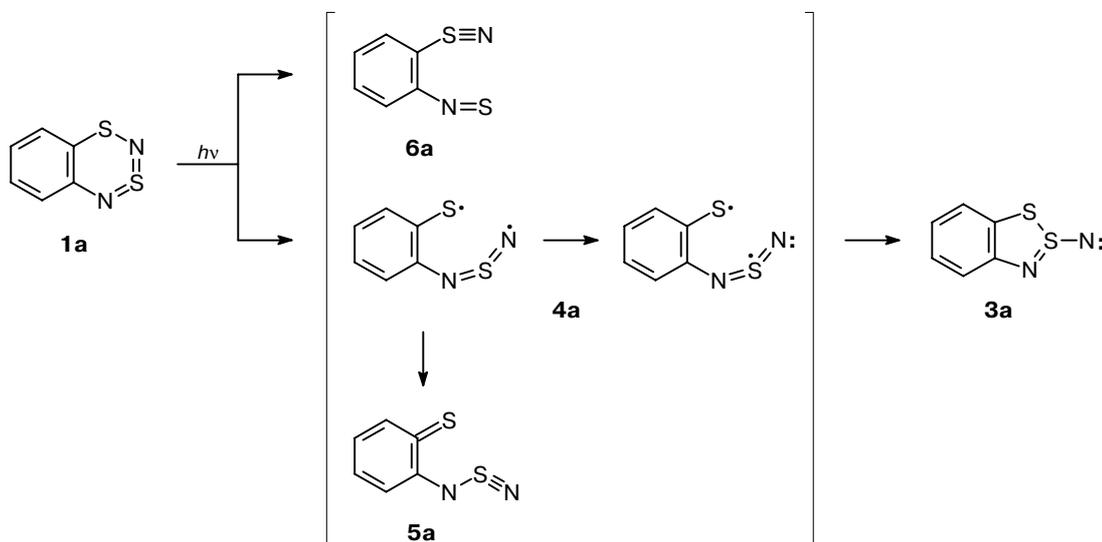


Схема 3



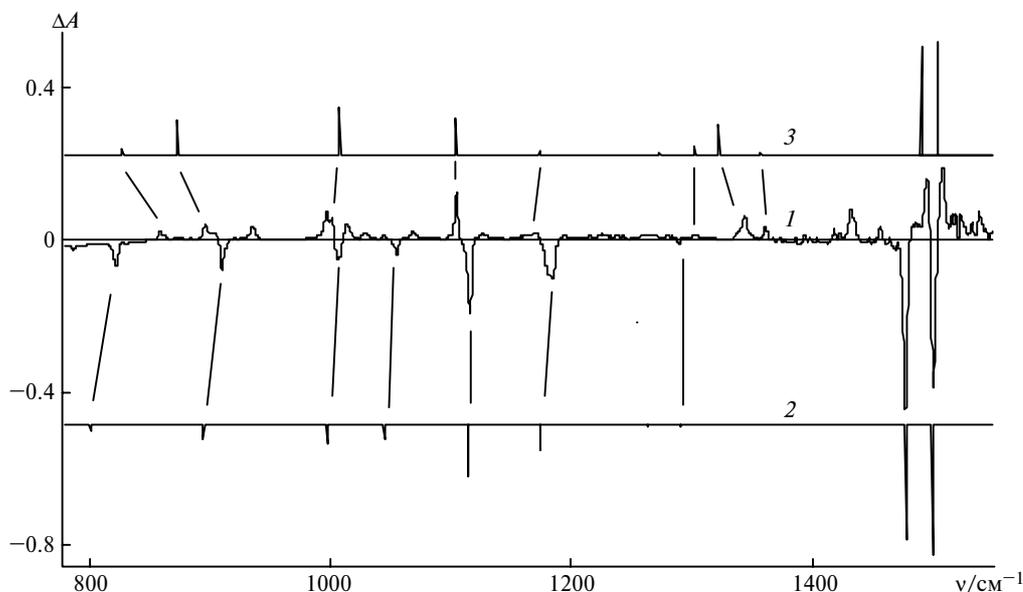


Рис. 6. Дифференциальный ИК-спектр в матрице Ar при 14 К (1) после облучения соединения **1b** в течение 5 мин ($\lambda = 300$ нм). Рассчитанные методом B3LYP/6-31G* ИК-спектры исходного соединения **1b** (2) и 5,6,7,8-тетрафтор-1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена (**3b**) (3). Все рассчитанные частоты умножены на калибровочный множитель 0.978.

область на 6–8 нм. Однако ИК-спектры поглощения соединения **1b** и продукта его фотолиза в аргоновой матрице (рис. 6), как и следовало ожидать, существенно отличаются от спектров, приведенных на рис. 5. Экспериментальный спектр **1b** (рис. 6, спектр 1) близок к известному из литературы^{2,5} спектру в KBr и хорошо воспроизводится в расчете методом B3LYP/6-31G* (рис. 6, спектр 2). В свою очередь, расчетный спектр 5,6,7,8-тетрафтор-1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена **3b** вполне удовлетворительно согласуется со спектром, зарегистрированным после облучения в аргоновой матрице. Все наиболее интенсивные линии в экспериментальном спектре (за исключением линии 1433 см^{-1}) соответствуют по положению и относительной интенсивности линиям расчетного спектра.

Квантово-химические расчеты структуры и свойств 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена (3a). Из экспериментальных данных следует, что частицами, стабилизирующимися при фотолизе **1a,b** в низкотемпературных матрицах, являются нитрены **3a,b** в основном синглетном состоянии. Известно^{25,26}, что алкил- и арилнитрены имеют основное триплетное состояние. В отличие от алкил- и арилнитренов, карбены²⁷ могут иметь как триплетное, так и синглетное основное состояние. Очень мало известно о нитренах, в которых атом азота связан с атомом, отличным от атома углерода²⁵. Прямых данных по регистрации сульфенилнитренов, а также данных теоретических расчетов в литературе нет, хотя предполагалось, что при окислении бензолсульфенамидов^{28,29} образуются замещенные сульфенилнитрены, имеющие основное синглетное состояние.

Проведенные нами расчеты показали, что для нитрена **3a** основным состоянием действительно является синглетное состояние. Триплетное состояние по данным метода B3LYP/6-31G* находится выше синглетного на $1.8\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в газовой фазе и на $4.5\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в гексане. Расчетная геометрия нит-

рена **3a** в синглетном состоянии приведена на рис. 7. Для сравнения на этом рисунке приведена также геометрия радикала **2a**. Недавно показано, что метод B3LYP очень хорошо воспроизводит структуру молекул **1a** и **1b** в газовой фазе, установленную методом электронной дифракции⁵. Видно, что длина связи S—S в **3a** составляет 2.19 \AA , что заметно превышает среднее значение для одинарной связи S—S в органических дисульфидах (2.048 \AA)³⁰. Это можно было бы связать со значительным кулоновским отталкиванием двух положительно заряженных атомов серы ($q: S(1), 0.09; S(2), 0.74$). Однако связь S—S в радикале **2a** (2.14 \AA) не намного короче, хотя атомы

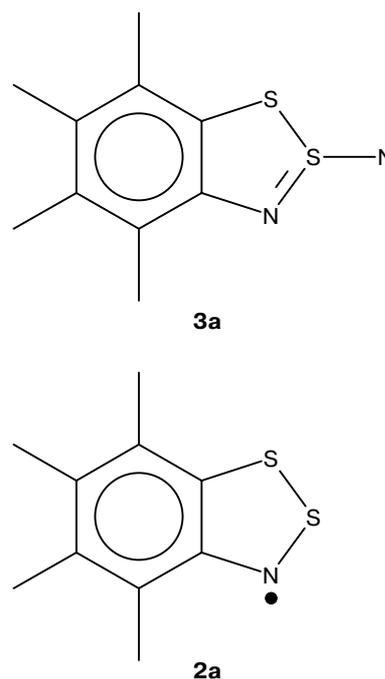


Рис. 7. Избранные длины связей (Å) нитреноида **3a** и радикала **2a** по данным B3LYP/6-31G*.

серы практически не заряжены ($q = 0.02$ для обоих). Не исключено, что удлинение связи S—S обусловлено существенным напряжением пятичленного гетероцикла.

Наиболее интересными являются результаты по длинам связей SN в **3a**. Длина двойной связи S(2)=N(3) гетероцикла (1.58 Å) вполне типична^{1–3,5,6,30}, но длина экзоциклической связи SN (1.47 Å) гораздо ближе к значению для тройной^{31–34}, чем для одинарной³⁰ связи SN. Так, в тиазилфторидах FS≡N и F₃S≡N длина связи SN по данным микроволновой спектроскопии равна 1.448 и 1.416 Å соответственно^{31,32}, а в тиазиламидных анионах R—N—S≡N (R = Ar, Alk) по данным PCA она лежит в интервале 1.442–1.490 Å.^{33,34} Эти результаты означают, что интермедиат **3a** является нитреноидной частицей со структурой, промежуточной между нитреном RS—N: и тиазилом RS≡N. Детальный анализ структуры химической связи в интермедиате **3a** по данным неэмпирических расчетов будет представлен отдельно.



Таким образом, предшественниками 1,2,3-бензодитиазолильных радикалов **2** при фотолизе 1,3,2,4-бензодитиадиазинов **1** являются нитреноидные частицы **3** со структурой, промежуточной между структурами 1,2,3-бензодитиазол-2-илнитрена и соответствующего тиазила. Для изучения путей превращения нитреноидов **3** в радикалы **2** ведутся эксперименты по лазерному импульсному фотолизу соединений **1**, а также по анализу продуктов превращения **1** в присутствии типичных перехватчиков нитренов. Отметим лишь, что возможность изомеризации в **3** объясняет способность соединений **1** окислительно иминировать атомы P^{III} и S^{II}.^{6,8}

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 99-03-33115 и 99-03-33158) и Швейцарского национального научного фонда (SCOPEs, кооперация с университетом Фрибурга, грант 7SUPJ062336).

Список литературы

1. A. W. Cordes, M. Hojo, H. Koenig, M. C. Noble, R. T. Oakley, and W. T. Pennington, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1137.
2. A. V. Zibarev, Yu. V. Gatilov, and A. O. Miller, *Polyhedron*, 1994, **11**, 1137.
3. I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, A. Yu. Makarov, A. M. Maksimov, A. O. Miller, M. M. Shakirov, and A. V. Zibarev, *Heteroatom Chem.*, 1999, **10**, 113.
4. V. I. Minkin, B. Ya. Simkin, and M. N. Glukhovzev, *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*. Wiley Intersci., New York, 1994.
5. F. Blockhuys, S. L. Hinchley, A. Yu. Makarov, Yu. V. Gatilov, A. V. Zibarev, J. D. Woollins, and D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3592.
6. A. Yu. Makarov, I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, T. V. Mikhailina, M. M. Shakirov, L. N. Shchegoleva, and A. V. Zibarev, *Heteroatom Chem.*, 2001, No. 12.
7. A. V. Manaev, A. Yu. Makarov, Yu. V. Gatilov, J. N. Latosinska, V. V. Shcherbukhin, V. F. Traven, and

- A. V. Zibarev, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2000, **107**, 33.
8. A. V. Zibarev, Yu. V. Gatilov, I. Yu. Bagryanskaya, A. M. Maksimov, and A. O. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 298.
9. V. A. Bagryansky, I. V. Vlasjuk, Yu. V. Gatilov, A. Yu. Makarov, Yu. N. Molin, V. V. Shcherbukhin, and A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.*, 2000, 5.
10. I. V. Vlasjuk, V. A. Bagryansky, N. P. Gritsan, Yu. N. Molin, A. Yu. Makarov, Yu. V. Gatilov, V. V. Shcherbukhin, and A. V. Zibarev, *Phys. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 409.
11. *Molecule Based Magnetic Materials. Theory, Techniques and Applications*, Eds. M. M. Turnbull, T. Sugimoto, and L. K. Thompson, ASC Symposium Series No 644, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
12. В. И. Овчаренко и Р. З. Сагдеев, *Усп. химии*, 1999, **68**, 381 [*Russ. Chem. Rev.*, 1999, **68** (Engl. Transl.)].
13. L. M. Weinstock and I. Shinkai, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. A. R. Katritzky and C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, **6**, p. 513.
14. J. L. Morris and C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1987, 217.
15. Н. П. Грицан, Н. М. Бажин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1980, 1275; 1981, 280 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1980; 1981 (Engl. Transl.)].
16. Н. П. Грицан, Дисс. канд. физ.-мат. наук, Новосибирск, 1979, с. 129–132.
17. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372.
18. P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213.
19. а) S. Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 1981, **55**, 117; б) R. Cammi and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 3888; в) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **255**, 327.
20. Gaussian 98, Revision A. 6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
21. R. Mayer, G. Domschke, S. Bleisch, J. Fabian, A. Bartl, and A. Stasko, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1984, **49**, 684.
22. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 721–722.
23. C. L. Pedersen, C. Lohse, and M. Poliakoff, *Acta Chem. Scand.*, B, 1978, **32**, 625.
24. R. Okazaki, M. Takahashi, N. Inamoto, T. Sugawara, and H. Iwamura, *Chem. Lett.*, 1989, 2083.
25. *Azides and Nitrenes, Reactivity and Utility*, Ed. E. F. V. Scriven, Acad. Press, New York, 1984, 523 pp.
26. W. T. Borden, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, W. L. Karney, C. R. Kemnitz, and M. S. Platz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 765.
27. О. М. Нефедов, А. И. Иоффе, Л. Г. Менчиков, *Химия карбенов*, Химия, Москва, 1990, 304 с.
28. R. S. Atkinson and B. D. Judkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1981, 2615.
29. R. S. Atkinson, B. D. Judkins, and N. Khan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1982, 2491.
30. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1.
31. R. L. Cook and W. H. Kirchhoff, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4521.
32. W. H. Kirchhoff and E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 334.
33. A. V. Zibarev, E. Lork, and R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 991.
34. T. Borrmann, A. V. Zibarev, E. Lork, G. Knitter, S.-J. Chen, P. G. Watson, E. Cutin, M. M. Shakirov, W.-D. Stohrer, and R. Mews, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3999.

Поступила в редакцию 23 февраля 2001;
после доработки — 2 апреля 2001