

Полные статьи

УДК 541.28;541.353

Мультиплетность основного состояния молекул ацилнитренов: теория и эксперимент

Е. А. Притчина,^{а,б} Н. П. Грицан,^{а,б*} Т. Балли^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.

^вХимический факультет, Университет Фрибурга,
Швейцария, СН-1700 Фрибург*

Методом CCSD(T) рассчитаны величины синглет-триплетного расщепления (ΔE_{ST}) для формилнитрена (**5**), а также *син*- и *анти*-ротамеров молекулы гидроксикарбонилнитрена (**6**). Экстраполированная к бесконечному базису величина ΔE_{ST} для **5** отрицательна, а для **6** существенно положительна. Аналогичные результаты получены при расчете методом G2. Причиной значительной стабилизации синглетного состояния ацилнитренов является связывание атомов N и O, которое приводит к структуре, промежуточной между структурами нитрена и оксазирина. Метод B3LYP/6-31G(d) дает завышенную величину ΔE_{ST} : на ~ 9 ккал·моль⁻¹ для **5** и на ~ 7 ккал·моль⁻¹ для **6**. Принимая во внимание эти значения и данные DFT-расчетов, сделан вывод, что основное состояние бензоилнитрена — синглетное. При фотолизе бензоилазида в аргоновой матрице при 12 К образуется частица, УФ- и ИК-спектры которой хорошо согласуются с рассчитанными спектрами бензоилнитрена в синглетном состоянии. Структура этой частицы является промежуточной между структурами нитрена и оксазирина. Согласно расчетам эти синглетные интермедиаты имеют достаточно низкую энергию активации, типичную для синглетных нитренов реакции присоединения к этилену.

Ключевые слова: ацилазиды, ацилнитрены, матричная изоляция, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия, квантово-химические расчеты, неэмпирические квантово-химические расчеты, переходные состояния.

При фотолизе карбонилазидов (RC(O)N₃) образуются продукты двух типов: изоцианаты RNCO (вследствие протекания фотохимической перегруппировки Курциуса¹) и продукты бимолекулярных реакций синглетных карбонилнитренов RC(O)N с типичны-

ми для них ловушками². В случае R = Bu^t или Ar выход изоцианатов остается постоянным (~ 40 – 50%) независимо от того, присутствуют ловушки нитренов или нет^{3–8}. Следовательно, если карбонилнитрены и образуются при фотолизе, то они не изомеризуются в изоцианаты^{2,4–7}.

Прямой и триплетно-сенсibilизированный фотолиз бензоилазида (**1**) в алкенах приводит к одним и

* Department of Chemistry, University of Fribourg, Switzerland, CH-1700 Fribourg, Péroilles.

тем же продуктам, характерным для реакций синглетных нитренов^{9,10}. Аналогичные результаты были получены для 2-нафтоилазида и ряда замещенных бензоилазида^{11–13}. К тому же при фотолизе **1** в стеклах не был зарегистрирован характерный для нитренов в триплетном состоянии спектр ЭПР.^{14,15} Хотя авторам^{11–13} и не удалось зарегистрировать образование синглетных ароилнитренов спектроскопически, они пришли к выводу, что совокупность экспериментальных данных оставляет мало сомнений в синглетном характере основного состояния этих молекул.

Типичным для нитренов является триплетный характер основного состояния¹⁶. Величина синглет-триплетного расщепления $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$ (E_S и E_T — энергии синглетного и триплетного состояний соответственно) определена экспериментально только в трех случаях: для простейшего нитрена NH (36 ккал·моль⁻¹)¹⁷, метилнитрена (31 ккал·моль⁻¹)¹⁸ и фенилнитрена (18 ккал·моль⁻¹)¹⁹. Для того чтобы понять, почему ароилнитрены могут иметь основное синглетное состояние, мы провели расчет величины ΔE_{ST} для бензоилнитрена (**2**) и 2-нафтоилнитрена (**3**)²⁰ методом теории функционала плотности. Было найдено, что величина ΔE_{ST} мала (~5 ккал·моль⁻¹), однако триплетное состояние является основным²⁰. Причиной столь значительной стабилизации синглетного состояния по отношению к триплетному является связывание между атомами N и O, приводящее к тому, что структура синглетного состояния становится промежуточной между структурами нитрена и оксазирина.

Вместе с тем при фотолизе и термоллизе азидоформатов ROC(O)N₃ (R = Alk, Ar) основные продукты образуются в ходе реакций ацилнитренов ROC(O)N^{2,21–25}. Вывод о том, что основное состояние этоксикарбонилнитрена EtOC(O)N (**4**) — триплетное, был сделан первоначально на основании анализа продуктов^{2,22,24,25} и затем подтвержден регистрацией спектра ЭПР¹⁵, который был воспроизведен в более поздней работе¹¹. Похожий спектр ЭПР был зарегистрирован¹² при фотолизе 4-ацетилфеноксикарбонилазида при 77 К.

Недавно для определения абсолютных значений констант скоростей интеркомбинационной конверсии EtOC(O)N и его реакции с тетраметилэтиленом (ТМЭ) был применен²⁶ метод лазерного импульсного фотолиза. Зарегистрировано образование триплетного **4** ($\lambda = 400$ нм, время жизни $\tau = 1.5$ мкс в CF₂ClCFCl₂ при 298 К) и установлено, что его выход и время жизни в присутствии ТМЭ уменьшаются. По оценке авторов²⁶, время жизни синглетного **4** в CF₂ClCFCl₂ при комнатной температуре составляет 2–10 нс.

Для того чтобы понять, почему два типа ацилнитренов — RC(O)N и ROC(O)N — имеют разную мультиплетность основного состояния, мы провели квантово-химические расчеты высокого уровня величин синглет-триплетного расщепления ΔE_{ST} для модельных соединений: формилнитрена HC(O)N (**5**) и гидроксикарбонилнитрена HOC(O)N (**6**). Кроме того, мы рассчитали высоты активационных барьеров реакций

синглетных ацилнитренов с этиленом. Характер и структура основного состояния молекулы **2** были подтверждены экспериментально²⁷.

Экспериментальная часть

Спектроскопия в аргоновых матрицах. Газообразную смесь **1** с аргоном (1 : 1000), смешанную с 10% N₂ для улучшения оптических свойств матрицы, медленно напыляли при 19 К на пластинку из иодида цезия. Облучение проводили светом ртутной лампы низкого давления ($\lambda = 254$ нм) или ртутно-ксеноновой лампы среднего давления через интерференционный фильтр ($\lambda = 313$ нм). Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре «Perkin—Elmer Lambda-900» (200–1000 нм). ИК-спектры записывали на интерферометре «Bomem DA3» (4000–500 см⁻¹) с МСТ-детектором.

Квантово-химические расчеты. Геометрические параметры молекул **2** и **5** в синглетном и триплетном состояниях, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d), взяты из нашей предыдущей статьи²⁰. Этот же метод использован для расчетов геометрических параметров молекул других соединений, обсуждаемых в данной работе. Молекулярная структура модельных соединений **5** и **6** рассчитана также методом CCSD(T)/cc-pVTZ. Все найденные структуры отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Рассчитаны частоты гармонических колебаний, которые необходимы для идентификации экспериментальных ИК-спектров, а также поправки на энергию нулевых колебаний (ZPVE). Проверку стабильности волновых функций (ВФ) нитренов проводили методом CIS. Волновая функция триплетной молекулы **5** неизменно сходилась к ВФ возбужденного состояния. Для получения геометрических параметров и энергетических характеристик нижнего триплетного состояния этой молекулы необходимо переопределение волновой функции, которое в программе GAUSSIAN задается процедурой «stable=opt».

Значения ΔE_{ST} для **5** и **6** оценены методом CCSD(T)^{28–30} с базисами Даннинга cc-pVnZ³¹ ($n = 2–4$). Экстраполяцию к бесконечному базису проводили с помощью экспоненциальной формулы Даннинга—Феллера^{32–34}. Все расчеты проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN-98,³⁵ за исключением оптимизации геометрии модельных соединений методом CCSD(T)/cc-pVTZ, выполненной с использованием программы ACES II.³⁶

Выполнены также расчеты молекул **5** и **6** в синглетном и триплетном состояниях методом G2.³⁷ Как и в предыдущих расчетах, была использована процедура переопределения ВФ триплетной молекулы **5**. Следует отметить, что структуру синглетной молекулы **5** не удается оптимизировать методом HF/6-31G(d), так как оптимизация геометрии неизменно приводит к изоцианату. Поэтому для вычисления энергии синглетного **5** методом G2 мы использовали величину ZPVE, рассчитанную методом MP2(full)/6-31G(d).

Структуры переходных состояний (ПС) для реакций синглетных нитренов с этиленом определяли методом B3LYP/6-31G(d) с помощью процедуры STQN,³⁸ встроенной в пакет программ GAUSSIAN-98³⁵. Полученные структуры отвечают седловым точкам первого порядка. Для проверки того, какие структуры связывают полученные ПС, выполнены расчеты координаты реакции (IRC)³⁹.

Энергии возбужденных состояний молекулы **2** рассчитывали методом CASSCF/CASPT2⁴⁰ с базисом ANO-S⁴¹, используя геометрические параметры, определенные методом B3LYP/6-31G(d). Для правильного описания возбужденных состояний (т.е. для устранения ложных состояний)

в расчетах методом CASPT2 прибегали к методике сдвига уровней⁴². Все расчеты методом CASSCF/CASPT2 проведены с использованием пакета программ MOLCAS 4⁴³.

Обсуждение полученных результатов

Квантово-химические расчеты синглет-триплетного расщепления

Большинство ранних теоретических работ посвящено расчету свойств простейших ацилазидов и ацилнитренов: формилазида и формилнитрена (**5**)^{44–49}. До недавнего времени^{20,50–52} для теоретических исследований ацилнитренов использовали только методы *ab initio* достаточного низкого уровня^{44–49}, что приводило к противоречивым результатам. Как уже упоминалось, расчеты молекул **2**, **3** и **5** в нижнем синглетном состоянии методом V3LYP/6-31G(d) приводят к такой их геометрии, когда фрагмент CON имеет структуру циклического оксазирина, хотя рассчитанная длина связи N—O (~1.76 Å) значительно превосходит длину обычной одинарной связи N—O.²⁰

Недавно выполнены^{50,51} расчеты высокого уровня структуры и энергетических характеристик триплетного **5** и «циклической» синглетной частицы. Геометрические параметры этих интермедиатов, полученные методом MP2/6-31G(d), близки к рассчитанным нами методом V3LYP/6-31G(d).²⁰ Расчеты^{50,51} величин ΔE_{ST} методами CASPT2/сс-pVTZ, QCISD(T)/сс-pVTZ и G2 дали 3.5, 0.6 и -2.9 ккал·моль⁻¹ соответственно.

Для того чтобы проанализировать влияние размера базиса и способа учета электронной корреляции

на величину ΔE_{ST} , мы провели расчеты геометрических параметров и энергетических характеристик молекулы **5**, а также *син*- и *анти*-ротамеров молекулы **6** в нижних синглетном и триплетном состояниях методами CCSD и CCSD(T) с базисами Даннинга сс-pVnZ ($n = 2–4$). Оптимизированные методами CCSD(T)/сс-pVTZ и V3LYP/6-31G(d) структуры приведены на рисунке 1. Оба метода дают очень близкие результаты. Следовательно, метод V3LYP/6-31G(d) приводит к разумной геометрии ацилнитренов как в синглетном, так и в триплетном состояниях.

Величины ΔE_{ST} для **5**, рассчитанные различными методами, представлены на рисунке 2. Методы V3LYP и CCSD приводят к существенно положительным значениям ΔE_{ST} (т.е. основным является триплетное состояние). При расчетах в базе 6-31G(d) ΔE_{ST} составляет 8.1 и 14.1 ккал·моль⁻¹ соответственно. Величина расщепления слегка уменьшается при увеличении размера базиса; экстраполированные к бесконечному базису значения равны 6.6 (V3LYP) и 9.4 ккал·моль⁻¹ (CCSD). Величина ΔE_{ST} значительно уменьшается при расчете методом CCSD(T), который учитывает также трижды возбужденные конфигурации. Величины ΔE_{ST} для формилнитрена, рассчитанные методом CCSD(T) с различными базисами, представлены на рисунке 2. Видно, что величина ΔE_{ST} претерпевает уменьшение при увеличении размера используемого базиса от сс-pVDZ до сс-pVQZ. Экстраполированная на бесконечный базис величина ΔE_{ST} равна -0.7 ккал·моль⁻¹. Однако при учете величин ZPVE синглет-триплетное расщепление становится практически равным нулю. Значение ΔE_{ST} , рассчи-

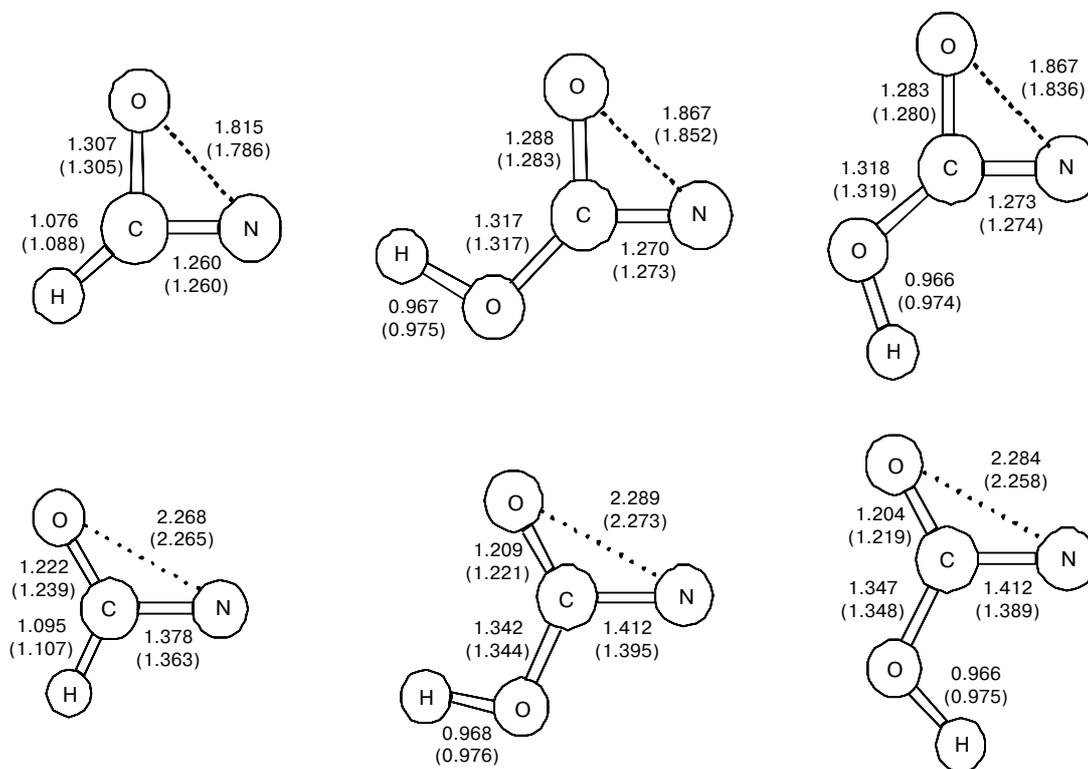


Рис. 1. Длины связей (Å) в молекуле формилнитрена **5**, а также в *син*- и *анти*-ротамерах молекулы гидроксикарбонилнитрена **6** в состояниях ¹A' (a) и ³A'' (b), рассчитанные методами CCSD(T)/сс-pVTZ и V3LYP/6-31G(d) (числа в скобках).

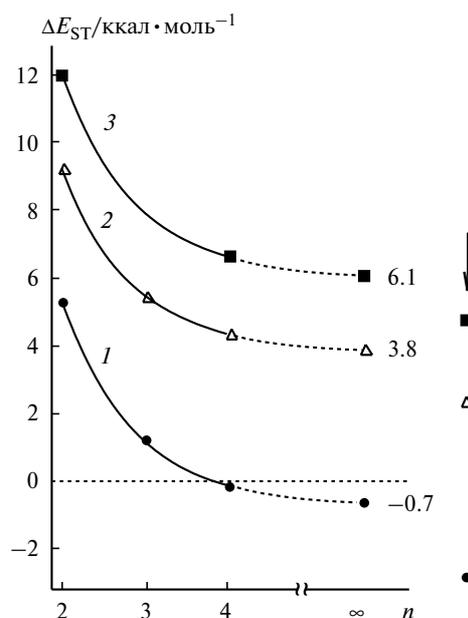


Рис. 2. Значения синглет-триплетного расщепления (ΔE_{ST}) для молекулы **5** (кривая 1), а также *анти*- и *син*-ротамеров молекулы **6** (кривые 2 и 3 соответственно), рассчитанные методом CCSD(T)/*cc-pVnZ* ($n = 2-4$), экстраполированные к бесконечному базису по формуле Даннинга—Феллера³²⁻³⁴ и полученные методом G2 (отмечены стрелкой). В расчетах методом CCSD(T) использованы геометрические параметры молекулы **5**, рассчитанные в приближении CCSD(T)/*cc-pVTZ*, и геометрические параметры ротамеров молекулы **6**, полученные методом V3LYP/6-31G(d).

танное методом G2, равно -2.9 ккал·моль⁻¹. Следовательно, можно сделать вывод, что два спиновых состояния молекулы **5** имеют очень близкие энергии, а метод V3LYP/6-31G(d) переоценивает величину ΔE_{ST} примерно на 9 ккал·моль⁻¹ по сравнению с наиболее точным расчетом (экстраполяция к бесконечному базису данных метода CCSD(T)).

Однако можно утверждать, что для ароилнитренов синглетное состояние будет основным. Для молекул **2** и **3** величина ΔE_{ST} , рассчитанная методом V3LYP/6-31G(d), равна ~ 5 ккал·моль⁻¹.²⁰ Но расчеты высокого уровня показали, что метод V3LYP/6-31G(d) переоценивает величину ΔE_{ST} для **5** на 9 ккал·моль⁻¹. Если ошибка в расчете ΔE_{ST} для **2** и **3** методом V3LYP/6-31G(d) близка к таковой для **5**, то из полученных результатов следует, что эти нитрены имеют основное синглетное состояние ($\Delta E_{ST} \approx -4$ ккал·моль⁻¹).

Рассчитанная методом V3LYP/6-31G(d) для *син*- и *анти*-ротамеров молекулы **6** величина ΔE_{ST} равна соответственно 13.1 и 11.0 ккал·моль⁻¹ (с учетом ZPVE — 13.2 и 11.5 ккал·моль⁻¹). Энергии этих частиц в синглетном и триплетном состояниях были также рассчитаны методом CCSD(T) с базами *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ* и *cc-pVQZ*. Независимо от метода расчета оба ротамера молекулы HOC(O)N в синглетном состоянии имеют очень близкие энергии, а энергия *анти*-ротамера в триплетном состоянии выше энергии *син*-ротамера (рис. 3). Значения ΔE_{ST} для

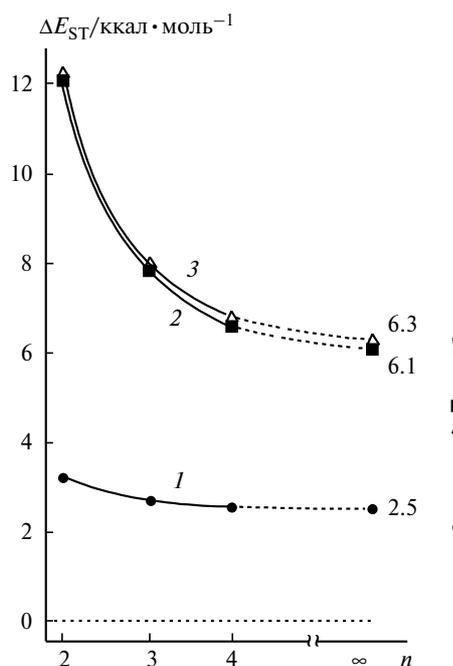


Рис. 3. Относительные электронные энергии *анти*-ротамера молекулы **6** в триплетном состоянии (1), а также *син*- (2) и *анти*-ротамеров (3) молекулы **6** в синглетном состоянии, рассчитанные методом CCSD(T)/*cc-pVnZ* ($n = 2-4$; геометрия молекул оптимизирована методом V3LYP/6-31G(d)), экстраполированные к бесконечному базису по формуле Даннинга—Феллера³²⁻³⁴, а также полученные методом G2 (отмечены стрелкой). Энергия *син*-ротамера молекулы **6** в триплетном состоянии принята за начало отсчета.

HOC(O)N, рассчитанные методом CCSD(T), приведены на рисунке 2. Экстраполированные к бесконечному базису величины ΔE_{ST} для *син*- и *анти*-ротамеров молекулы **6** положительны (6.1 и 3.8 ккал·моль⁻¹ соответственно), что доказывает триплетный характер ее основного состояния. Кроме того, можно сделать вывод, что в случае HOC(O)N метод V3LYP/6-31G(d) переоценивает величину ΔE_{ST} примерно на 7 ккал·моль⁻¹. Отметим, что расчеты методом G2 также дают положительные значения ΔE_{ST} для *син*- (4.8 ккал·моль⁻¹) и *анти*-ротамеров (2.2 ккал·моль⁻¹) этой молекулы (см. рис. 2).

Значения ΔE_{ST} для молекул **5** и **6** отличаются друг от друга вследствие более слабого связывания атомов N и O в состоянии ¹A' молекулы **6**, что проявляется в удлинении связи N—O в HOC(O)N по сравнению с HC(O)N (см. рис. 1). Маловероятно, что атом O гидроксильной группы может препятствовать σ -связыванию атомов N и O фрагмента CON. Мы полагаем, что π -связывание между этими атомами ослабевает вследствие расширения π -системы в присутствии OH-группы.

Методом V3LYP/6-31G(d) также рассчитаны значения ΔE_{ST} для *син*- и *анти*-ротамеров молекулы феноксикарбонилнитрена PhOC(O)N; они соответственно равны 12.3 и 9.5 ккал·моль⁻¹ (12.6 и 10.1 ккал·моль⁻¹ с учетом ZPVE). Учитывая то, что метод V3LYP/6-31G(d) переоценивает ΔE_{ST} для

НОС(O)N примерно на $7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, мы полагаем, что для ротамеров молекулы феноксикарбонилнитрена $\Delta E_{\text{ST}} \approx 5$ (син) и $2.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (анти). Эти значения хорошо согласуются с оценкой¹² ΔE_{ST} для 4-ацетилфеноксикарбонилнитрена ($0 < \Delta E_{\text{ST}} < 5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Фотолиз бензоилазида в аргонных матрицах

Для экспериментального определения мультиплетности и структуры основного состояния молекулы **2** проведено исследование фотохимических превращений **1** в аргонной матрице при 12 К. После облучения светом ($\lambda = 254 \text{ нм}$) в течение 2 мин оптический спектр поглощения соединения **1** исчезает и появляется новая полоса с максимумом около 300 нм (рис. 4, спектр 1). Одновременно в ИК-спектре практически полностью исчезают полосы поглощения **1**, что, в частности, видно по очень интенсивной полосе валентных колебаний группы N_3 при 2145 см^{-1} (рис. 5, спектр 1, отрицательные пики). При этом появляются новые полосы, среди которых заметно выделяется полоса при $\sim 2270 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5, спектр 1, положительные пики).

Последующее облучение светом ($\lambda = 313 \text{ нм}$) приводит к исчезновению полосы поглощения в УФ-спектре (см. рис. 4, спектр 2). В то же время в ИК-спектре интенсивность одних пиков значительно падает (рис. 6, спектр 1, отрицательные пики), а других — продолжает увеличиваться, особенно интенсивное поглощение в области 2270 см^{-1} (см. рис. 6, спектр 1, положительные пики).

Результаты данного эксперимента свидетельствуют об образовании в ходе фотолиза **1** как минимум двух продуктов, один из которых характеризуется полосой поглощения с максимумом около 300 нм и при

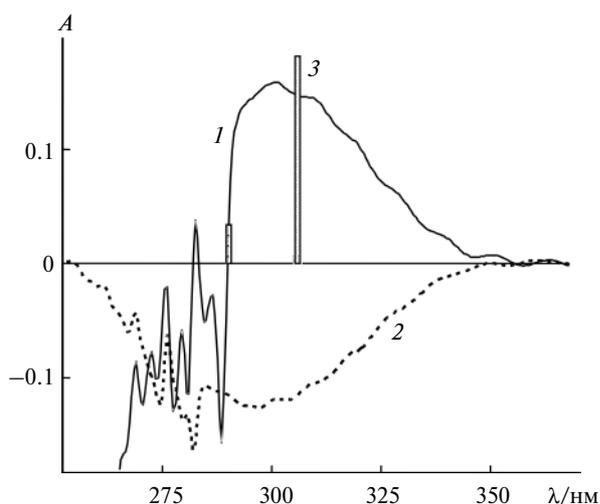


Рис. 4. Изменения в спектре оптического поглощения бензоилазида **1** при облучении светом ($\lambda = 254 \text{ нм}$) в течение 2 мин в аргонной матрице при 12 К (1) и изменения в спектре 1 при последующем облучении в течение 8 мин светом с $\lambda = 313 \text{ нм}$ (2). Вертикальные линии (3) показывают положение и относительную интенсивность полос поглощения синглетного бензоилнитрена **2**, рассчитанные методом CASSCF/CASPT2.

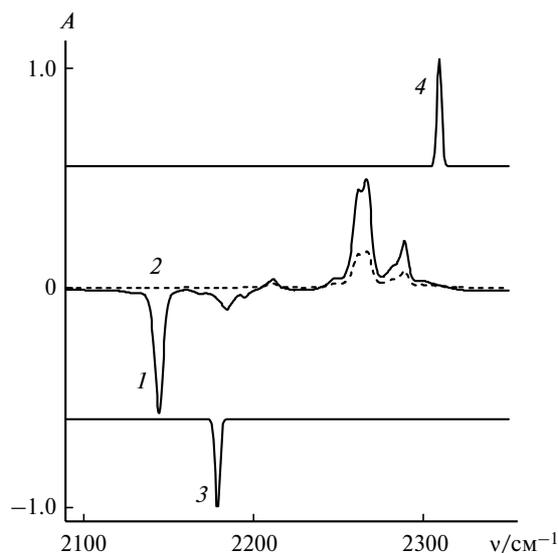


Рис. 5. Изменения в характерной области ИК-спектра бензоилазида **1** при облучении светом с $\lambda = 254 \text{ нм}$ в течение 2 мин в аргонной матрице при 12 К (1) и последующем облучении светом с $\lambda = 313 \text{ нм}$ в течение 8 мин (2), частоты и относительная интенсивность полос валентных колебаний группы N_3 молекулы **1** (3) и группы NCO молекулы **7** (4), рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d). Рассчитанные частоты умножены на масштабирующий множитель 0.97.

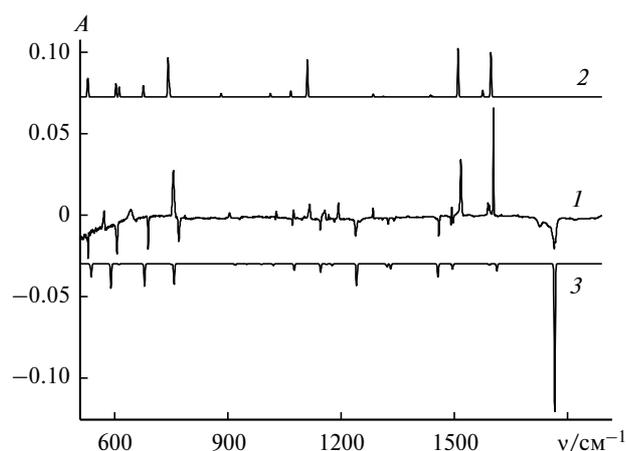


Рис. 6. Разностный ИК-спектр продуктов фотолиза **1** светом с $\lambda = 254 \text{ нм}$ в течение 2 мин и последующего их облучения светом с $\lambda = 313 \text{ нм}$ в течение 8 мин в аргонной матрице при 12 К (1), частоты и относительная интенсивность полос ИК-спектра поглощения **7** (2) и синглетного **2** (3), рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) (частоты умножены на масштабирующий множитель 0.97).

облучении светом с $\lambda = 313 \text{ нм}$ превращается в другой первичный продукт.

Хорошо известно, что в ходе фотолиза **1** при комнатной температуре наряду с продуктами, характерными для реакций соединения **2**, образуется фенилизоцианат (**7**)^{2,6–10}. Поэтому мы предположили, что продуктами фотолиза **1** при 12 К являются соединения **7** и **2**, причем последнее превращается в **7** при последующем облучении.

В ИК-спектре конечного продукта фотолиза наряду с очень интенсивным дублетом при $2266/2289 \text{ см}^{-1}$

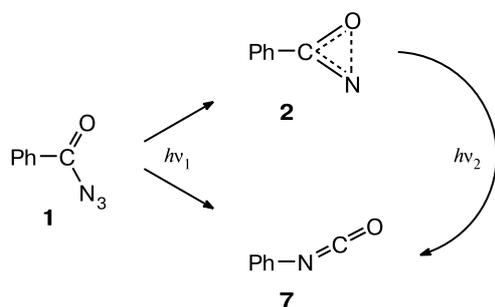
присутствует множество менее интенсивных пиков в области $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Их частоты ($570, 642, 755, 904, 1028, 1074, 1117, 1285, 1517$ и 1604 см^{-1}) хорошо согласуются с частотами пиков в рассчитанном ИК-спектре **7** (см. рис. 6, спектр 2).

Полоса поглощения при 300 нм (см. рис. 4) принадлежит, по-видимому, бензоилнитрену (**2**) в синглетном состоянии, который на самом деле имеет структуру, промежуточную между структурами нитрена и оксазирина. Действительно, в этом случае расчеты методом CASSCF/CASPT2 предсказывают, что два наиболее интенсивных перехода в спектре оптического поглощения имеют максимумы при 306 и 290 нм (см. рис. 4, вертикальные линии). Кроме того, в рассчитанном спектре присутствует чрезвычайно слабый переход в первое возбужденное состояние с максимумом при 513 нм . Он обусловлен возбуждением электрона с π -орбитали аллильного типа на σ^* -орбиталь очень слабой связи N—O.

Экспериментальный ИК-спектр ($529, 606, 689, 770, 1071, 1145, 1238, 1325, 1341, 1459$ и 1765 см^{-1}) промежуточной частицы, характеризующейся максимумом поглощения при 300 нм (см. рис. 6, спектр 1, отрицательные пики), очень хорошо согласуется с рассчитанным спектром синглетного **2** (см. рис. 6, спектр 3).

Следовательно, при фотолизе соединения **1** образуются продукт **7** и синглетный интермедиат **2**, имеющий структуру, промежуточную между структурами нитрена и оксазирина (схема 1). Из ИК-спектров следует, что около 75% продукта **7** образуется после полного разложения **1** (фотолиз светом с $\lambda = 254\text{ нм}$). Из начального наклона кинетических кривых образования продуктов **7** и **2** при облучении светом с $\lambda = 254\text{ нм}$ можно оценить отношение их выходов (**7** : **2**) в первичном процессе как $64\% : 36\%$.

Схема 1



Таким образом, можно дать положительный ответ на вопрос, поставленный в работе¹¹: «Являются ли ароилнитрены частицами с основным синглетным состоянием?». Расчет и эксперимент в настоящее время согласуются в том, что ароилнитрены на самом деле имеют основное синглетное состояние, а их электронная структура и геометрические параметры являются промежуточными между соответствующими характеристиками нитрена и оксазирина. В этой связи

возникает новый вопрос — эти ли частицы вступают в реакции, характерные для синглетных нитренов?

Недавно методом ИК-спектроскопии с наносекундным временным разрешением исследованы²⁷ фотохимические процессы бензоилазида в растворе при комнатной температуре. Зарегистрировано образование двух первичных продуктов фотолиза **1** — синглетного бензоилнитрена (**2**) и фенилизоцианата (**7**). Синглетные частицы **2** внедряются в связь C—H молекул растворителя с образованием амидов (циклогексан, $\tau = 0.9\text{ мкс}$) и присоединяются к MeCN, давая илidy (CD_3CN , $\tau = 0.3\text{ мкс}$)²⁷. Время жизни **2** в наиболее инертном растворителе (CH_2Cl_2) равно 6 мкс .²⁷

Стереоспецифическое образование азиридинов в реакции с олефинами традиционно считается характерной реакцией синглетных нитренов¹⁶. Для оценки возможности протекания реакции между частицами с такой необычной электронной структурой и олефинами мы провели модельные расчеты барьеров реакции присоединения ряда ацилнитренов к этилену.

Расчеты реакции с этиленом

Синглетные и триплетные карбонилнитрены присоединяются к двойным связям C=C с образованием азиридинов², однако механизмы их реакций совершенно различны. Реакции синглетных нитренов протекают в одну стадию с сохранением стереоспецифичности. Триплетные нитрены реагируют в две стадии с промежуточным образованием 1,3-бирадикала; как следствие, стереоспецифичность в продуктах реакции теряется.

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования реакции этилена только с синглетными ацилнитренами RC(O)N (R = H, OH, Ph). Оптимизация геометрии азиридинов и ПС выполнены методом V3LYP/6-31G(d). Структуры ПС реакции присоединения соединения **5** к этилену и продукта реакции — азиридина — представлены на рисунке 7. Видно, что ПС образуется очень рано при движении вдоль координаты реакции, так как длины возникающих связей C—N велики ($\sim 2.8\text{ \AA}$, см. рис. 7). Барьер реакции **5** + C_2H_4 невысок ($6.7\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Мы также рассчитали структуры ПС реакций присоединения синглетных молекул **2** и **6** к этилену (табл. 1). И в этих случаях мы имеем дело с очень ранними ПС, в которых длина образующихся связей C—N равна $\sim 2.8\text{ \AA}$. Согласно расчетам активационный барьер реакции **2** + C_2H_4 на $3\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ выше барьера реакции **5** + C_2H_4 . К сожалению, в литературе нет прямых кинетических данных для первой из этих реакций, однако рассчитанная высота активационного барьера не противоречит высокому выходу азиридинов при фотолизе **1** в присутствии олефинов^{2,8–10}.

Анализ результатов исследования²⁶ реакции синглетного **4** с ТМЭ позволяет оценить константу скорости этой реакции присоединения при комнатной температуре: $(1\text{--}5)\cdot 10^9\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Согласно нашим расчетам, активационный барьер реакции при-

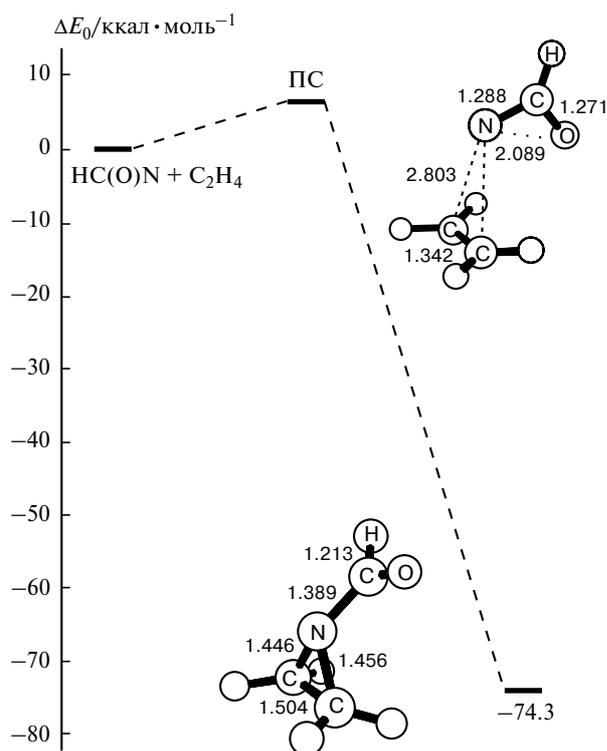


Рис. 7. Энергетическая диаграмма реакции присоединения синглетной молекулы **5** к этилену. Электронные энергии ($\Delta E_0/\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) рассчитаны методом B3LYP/6-31G(d) с учетом ZPVE. За начало отсчета принята сумма энергий невзаимодействующих реагентов. Приведены структуры ПС реакции и ее продукта — азиридина, — оптимизированные тем же методом.

Таблица 1. Длины образующихся связей C—N (r) и мнимые частоты колебаний (ω_{imag}) в переходных состояниях реакций синглетных ацилнитренов RC(O)N с этиленом, активационные барьеры (ΔE_0^\ddagger) и энтальпии (ΔE_0^{reac}) этих реакций при 0 К, а также энтальпии активации (ΔH^\ddagger) и энтальпии (ΔH^{reac}) тех же реакций при 298 К, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d)

R	$r/\text{Å}$	$-\omega_{\text{imag}}/\text{см}^{-1}$	$\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$			
			ΔE_0^\ddagger	$-\Delta E_0^{\text{reac}}$	ΔH^\ddagger	$-\Delta H^{\text{reac}}$
H	2.803	292i	6.7	74.3	6.6	75.7
Ph	2.702	231i	9.6	68.6	9.5	69.9
OH ^a	2.875	155i	3.3	78.9	3.3	80.3
OH ^b	2.844	172i	4.0	76.3	4.0	77.6

^a син-Ротамер. ^b анти-Ротамер.

соединения к этилену синглетной молекулы **6** (ее можно рассматривать как модель молекулы **4** значительно ниже барьеров реакции этилена с молекулами **2** и **5** (см. табл. 1). Грубая оценка константы скорости реакции синглетной молекулы **6** с этиленом по формуле

$$k \approx 5 \cdot 10^{11} \cdot \exp[-\Delta H^\ddagger/(RT)]$$

для $T = 298 \text{ К}$ приводит к величине $k \approx 1.3 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которая разумно согласуется с литературными данными²⁶.

Таким образом, хотя структура синглетных интермедиатов близка к структуре циклического оксазирина, их реакционная способность типична для синглетных нитренов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32864), Министерства образования Российской Федерации (грант E02-5.0-27), Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук и Швейцарского национального научного фонда (программа фундаментальных исследований, проект № 2000-061.560-00 и SCOPES грант 7SUPJ062336).

Список литературы

1. T. Curtius, *Z. Angew. Chem.*, 1914, **27**, 111.
2. W. Lwowski, in *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*, Ed. E. F. V. Scriven, Acad. Press, New York, 1984, 205.
3. P. A. S. Smith, in *Organic Reactions*, Wiley, New York, 1946, **3**, 337.
4. G. T. Tissue, S. Linke, and W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6303.
5. S. Linke, G. T. Tissue, and W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6308.
6. E. Eibler and J. Sauer, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2569.
7. В. П. Семенов, А. Н. Студеников, А. Д. Беспалов, К. А. Оглоблин, *Журн. орган. химии*, 1977, **13**, 2202 [*J. Org. Chem. USSR*, 1977, **13** (Engl. Transl.)].
8. Y. Hayashi and D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5205.
9. M. Inagaki, T. Shingaki, and T. Nagai, *Chem. Lett.*, 1981, 1419.
10. M. Inagaki, T. Shingaki, and T. Nagai, *Chem. Lett.*, 1982, 9.
11. T. Autrey and G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5814.
12. M. E. Sigman, T. Autrey, and G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4297.
13. T. Melvin and G. B. Schuster, *Photochem. Photobiol.*, 1990, **51**, 155.
14. E. Wasserman, G. Smolinsky, and W. A. Jager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3166.
15. E. Wasserman, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1971, **8**, 319.
16. *Azides and Nitrenes. Reactivity and Utility*, Ed. E. F. V. Scriven, Acad. Press, New York, 1984.
17. P. C. Engelking and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 4323.
18. M. J. Travers, D. C. Cowles, E. P. Clifford, G. B. Ellison, and P. C. Engelking, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 5349.
19. M. J. Travers, D. C. Cowles, E. P. Clifford, and G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8699.
20. N. P. Gritsan and E. A. Pritchina, *Mendeleev Commun.*, 2001, 94.
21. W. Lwowski and R. DeMauriac, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 3285.
22. W. Lwowski and F. P. Woerner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5491.
23. D. S. Breslow, T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, and C. A. Genge, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2384.
24. J. S. McConaghy and W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2357.
25. J. S. McConaghy and W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4450.
26. C. Buron and M. S. Platz, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 3383.
27. E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, A. Maltsev, T. Bally, T. Autrey, Y. Liu, Y. Wang, and J. P. Toscano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1010.

28. J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.*, 1969, **14**, 35.
29. G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1910.
30. G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3700.
31. D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
32. T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
33. D. A. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6104.
34. M. P. de Lara-Castells, R. V. Krems, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 10438.
35. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *GAUSSIAN 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
36. J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, and R. J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1992, **S26**, 879.
37. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 7221.
38. C. Peng and H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.*, 1993, **33**, 449.
39. C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 2154.
40. K. Andersson and B. O. Roos, in *Modern Electronic Structure Theory*, World Scientific Publ. Co, Singapore, 1995, Part 1, Vol. 2, 55.
41. K. Pierloott, B. Dumez, P.-O. Widmark, and B. O. Roos, *Theoret. Chim. Acta*, 1995, **90**, 87.
42. B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Perloot, M. Merchà, and V. Molina, *J. Mol. Struct.*, 1996, **388**, 257.
43. K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, V. Kellö, R. Lindth, P.-A. Malmqvist, J. Noga, B. O. Roos, A. Sadlej, P. L. M. Siegbahn, M. Urban, and P.-O. Widmark, *MOLCAS, Version 3 and 4*, University of Lund, Sweden, 1994.
44. P. F. Alewood, P. M. Kazmaier, and A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **95**, 5466.
45. A. Mavridis and J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **99**, 7651.
46. J. F. Harrison and G. Shalhoub, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4172.
47. A. Rauk and P. F. Alewood, *Can. J. Chem.*, 1977, **55**, 1498.
48. D. Poppinger, L. Radom, and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7806.
49. D. Poppinger and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3674.
50. W. A. Shapley and G. B. Bacskay, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4514.
51. W. A. Shapley and G. B. Bacskay, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6624.
52. E. G. Baskir, V. I. Faustov, and A. A. Biryukov, *Abstr. of VIIIth Conf. on the Chemistry of Carbenes and Related Intermediates*, Kazan, 2003, 57.

Поступила в редакцию 26 ноября 2003;
после доработки — 30 апреля 2004