

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН

*На правах рукописи*



**КУЗЬМИН Антон Васильевич**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
ГЕНЕРАЦИИ СУЛЬФОНИЛНИТРЕНОВ  
И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОЛЕФИНАМИ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор  
Б. А. Шаинян

Иркутск – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. СУЛЬФОНИЛНИТРЕНЫ. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	10
1.1. Номенклатура сульфонилнитренов.....	10
1.2. Электронная структура и спектроскопия сульфонилнитренов.....	10
1.2.1. Квантово-химические расчеты.....	11
1.2.2. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса .....	14
1.2.3. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия.....	16
1.3. Методы генерации сульфонилнитренов из различных прекурсоров .....	18
1.3.1. Термолиз.....	21
1.3.2. Фотолиз.....	27
1.4. Реакционная способность и химические свойства сульфонилнитренов .....	38
1.4.1. Внедрение по связям $\sigma_{C-N}$ и $\sigma_{X-N}$ .....	39
1.4.2. Присоединение к алкенам .....	41
1.4.3. Реакции синглетных сульфонилнитренов с нуклеофилами .....	43
1.4.4. Практическое применение. Фотоаффинное маркирование и модификация полимеров .....	44
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ СУЛЬФОНИЛНИТРЕНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОЛЕФИНАМИ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ).....	46
2.1. Энергия синглет – триплетного расщепления $\Delta E_{ST}$ в карбенах и нитренах....	46
2.1.1. Карбены .....	47
2.1.2. Нитрены.....	51
2.1.3. Сульфонилнитрены .....	54
2.2. Формирование сульфонилнитренов из различных прекурсоров.....	55
2.2.1. Сульфонилазиды .....	55
2.2.2. <i>N</i> -Хлор-, <i>N</i> -натрий- <i>N</i> -хлор- и <i>N</i> -гидроксисульфонамиды.....	58
2.2.3. <i>N</i> -сульфониламидоброманы .....	62

2.2.4. <i>N</i> -сульфониламидоиданы .....	65
2.3. Фотохимическая генерация сульфонилнитренов из азидов.....	69
2.3.1. Область валентного колебания N <sub>3</sub> группы (2000–2200 см <sup>-1</sup> ).....	69
2.3.2. Область валентного колебания ароматического кольца (1500–1600 см <sup>-1</sup> ).....	73
2.3.3. Область асимметрического валентного колебания SO <sub>2</sub> группы (1300–1400 см <sup>-1</sup> ).....	74
2.3.4. Теоретические аспекты фотохимической генерации сульфонилнитренов.....	80
2.4. Взаимодействие сульфонилнитренов с этиленом .....	86
2.4.1. Присоединение синглетных сульфонилнитренов.....	86
2.4.2. Присоединение триплетных сульфонилнитренов .....	90
2.4.3. Влияние природы растворителя.....	96
2.5. Присоединение трифторметилсульфонилнитрена к 1,3-бутадиену .....	100
2.5.1. Присоединение <sup>1</sup> (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N) к 1,3-бутадиену.....	101
2.5.2. Присоединение <sup>3</sup> (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N) к 1,3-бутадиену.....	104
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	108
ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	111
3.1. Энергия синглет – триплетного расщепления ΔE <sub>ST</sub> в карбенах и нитренах..	111
3.2. Синтез <i>n</i> -бромфенил-, <i>n</i> -толил- и метилсульфонилазидов.....	111
3.3. Генерация и детектирование сульфонилнитренов методом времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением.....	112
3.4. Изучение механизмов взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном .....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	141

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Одной из задач органической химии является исследование механизмов химических реакций, глубокое понимание которых лежит в основе большинства промышленных и биохимических процессов [1; 2]. Интермедиаты во многих из этих процессов характеризуются коротким временем жизни (от нескольких пикосекунд до десятков микросекунд) и очень высокой реакционной способностью [3–5]. Среди них в отдельную группу выделяют секстетные валентно-ненасыщенные интермедиаты – нитрены (изоэлектронные аналоги карбенов). Данные соединения имеют широкие возможности практического применения [5] в таких мультидисциплинарных областях как физическая органическая химия, фотохимия и спектроскопия [3; 5–9]; биохимия [10; 11]; материаловедение и литография [12–15]; и др. Такой интерес вызван возможностью управлять реакционной способностью и физическими свойствами в зависимости от структуры и мультиплетного состояния нитренов [4]. Кроме того, нитрены более термодинамически стабильны по сравнению с карбенами, что связано с бóльшим s-характером орбитали неподеленной пары электронов [16].

Среди нитренов особое место занимают сульфонилнитрены и другие нитрены с электроноакцепторными заместителями у атома азота, проявляющие свойства сильных электрофилов в синглетном состоянии [17]. Значительный прогресс в изучении процессов генерации и превращений сульфонилнитренов связан, в первую очередь, с развитием низкотемпературных методов анализа (ЭПР и матричная изоляционная спектроскопия и др.) [18; 19], методов высокоскоростной лазерной спектроскопии (нано- и фемтосекундная ИК спектроскопия) [20–22], а также, развитием современных квантово-химических методов [20–22]. Так, до 2012 г. спектроскопическими методами удавалось зарегистрировать лишь относительно долгоживущее триплетное состояние сульфонилнитренов, хотя исследования продуктов взаимодействия сульфонилнитренов с различными субстратами показывают, что они могут

реагировать как в триплетном, так и в синглетном состоянии [3]. Единственный сульфонилнитрен для которого описаны спектроскопические и кинетические характеристики является 2-нафтилсульфонилнитрен, время жизни которого составляет  $\sim 700$  пс в тетрахлорметане [20; 23].

Другая проблема связана с выбором прекурсоров для генерации и изучения свойств сульфонилнитренов. Подавляющее большинство работ по сульфонилнитренам посвящено исключительно азидам [3; 4]. Поэтому, исследование спектроскопических и кинетических свойств сульфонилнитренов наряду с поиском их новых прекурсоров, а также исследование механизмов реакций с участием сульфонилнитренов является актуальной задачей современной органической химии.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по теме: «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (№ государственной регистрации 01201281994). Работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (12-03-31295) и Германской службы академических обменов (91529234-57048249).

**Целью работы** является теоретическое и экспериментальное изучение процессов генерации сульфонилнитренов из различных прекурсоров и изучение механизмов взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном. Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Методом B3LYP/6-31+G(d) изучить влияние заместителей в сериях карбенов и нитренов на величину синглет-триплетного расщепления  $\Delta E_{ST}$ . Провести сравнительную оценку величины  $\Delta E_{ST}$  для некоторых представителей карбенов и нитренов методом связанных кластеров CCSD(T) и теории возмущений MP2.

2. Используя методы B3LYP/6-311++G(d,p) и MP2/cc-pVTZ изучить образование синглетных и триплетных сульфонилнитренов RSO<sub>2</sub>N путем

элиминирования простых молекул из таких прекурсоров как: сульфонилазиды, *N*-хлорсульфонамиды и их соли, *N*-гидрокисульфонамиды, а также сульфонилимино- $\lambda^3$ -иоданы и -броманы.

3. Экспериментально изучить возможность фотохимической генерации сульфонилнитренов из *n*-бромфенил-, *n*-толил- и метилсульфонилазидов в полярных и неполярных растворителях методом лазерной фемтосекундной ИК спектроскопии с УФ облучением. Оценить различия в кинетическом поведении алкил- и арилсульфонилнитренов.

4. С помощью метода B3LYP/6-311++G(d,p) теоретически исследовать взаимодействие синглетных и триплетных сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном приводящими к образованию *N*-сульфонилазиридинов, *N*-этилиден-сульфонамидов и *N*-сульфонил-2-винилазиридинов и *N*-сульфонил-3-пирролинов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** В результате выполненных квантово-химических расчетов показано различие энергии синглет-триплетного расщепления  $\Delta E_{ST}$  в сериях карбенов и нитренов с различными заместителями в рамках единого метода B3LYP/6-31+G(d). Показано, что для сульфонилнитренов и некоторых других нитренов и карбенов величина  $\Delta E_{ST}$  в рамках выбранного метода и с использованием базисного набора 6-311++G(d,p) хорошо согласуется с таковой рассчитанной с использованием времязатратных высокоуровневых вычислений CCSD(T).

Впервые теоретически изучены сечения поверхности потенциальной энергии при генерации синглетных и триплетных сульфонилнитренов  $RSO_2N$  в результате элиминирования молекул  $N_2$ , HCl, NaCl,  $H_2O$  и ArX из соответствующих прекурсоров ( $RSO_2N_3$ ,  $RSO_2NHCl$ ,  $RSO_2N(Na)Cl$ ,  $RSO_2NHOH$  и  $ArX=NSO_2R$ , где  $R = CF_3$ ,  $CH_3$ ,  $Tol^p$ ;  $X = Br, I$ ). Для некоторых прекурсоров установлена склонность к спонтанной перегруппировке псевдо-Курциуса(Гофмана) с образованием *N*-сульфониламинов  $RN=SO_2$ . Показано, что активационные барьеры образования сульфонилнитренов увеличиваются в ряду: сульфонилимино- $\lambda^3$ -броманы (12 ÷ 25 ккал/моль) < -иоданы (15 ÷ 30 ккал/моль) < сульфонилазиды

(35 ÷ 40 ккал/моль) << *N*-натрий-*N*-хлор- (~60 ккал/моль) ≈ *N*-хлор- (~65 ккал/моль) ≈ *N*-гидроксисульфонамиды (60 ÷ 75 ккал/моль).

Впервые с применением метода фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением (267 нм) изучена генерация синглетных и триплетных сульфонилнитренов из *n*-бромфенил- ( $\text{BsN}_3$ ), *n*-толил- ( $\text{TsN}_3$ ) и метилсульфонилазидов ( $\text{MsN}_3$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$  в качестве растворителей при комнатной температуре. Для  $\text{BsN}_3$  зарегистрировано электронно-возбужденное  $S_1$  состояние азиды, константа скорости распада которого коррелирует с константами скоростей образования релаксированного синглетного нитрена  $^1(\text{BsN})$  и *N*-сульфонил-*n*-броманилина. Экспериментально определено время жизни релаксированных синглетных арилнитренов  $^1(\text{BsN})$  и  $^1(\text{TsN})$  составляющее  $0.75 \pm 0.10$  и  $0.66 \pm 0.10$  нс в  $\text{CCl}_4$  и ~20 пс в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , соответственно. Триплетные нитрены являются более долгоживущими (>3 нс) интермедиатами, а константы скоростей их образования коррелируют с временами жизни соответствующих синглетных нитренов. При фотолизе метилсульфонилазида зарегистрирован триплетный нитрен  $^3(\text{MsN})$  образующийся с константой  $\tau(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 34 \pm 3$  пс.

Впервые теоретически изучены термодинамические особенности механизмов взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном. Показано, что синглетные сульфонилнитрены присоединяются к этилену безбарьерно высокоэзотермично (до 90 ккал/моль) с образованием *N*-сульфонилазиридинов. Последние, способны претерпевать экзотермическое раскрытие цикла с образованием *N*-этилиденсульфонамидов ( $\Delta E^\ddagger = 57\text{--}60$  ккал/моль). Показано, что *N*-сульфонилазиридины являются кинетическими, а *N*-этилиденсульфонамиды – термодинамическими продуктами взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом. Установлено, что триплетный аддукт *C*-присоединения  $^3(\text{RSO}_2\text{N})$  к этилену в зависимости от конформации может приводить как к образованию *N*-сульфонилазиридина, так и *N*-этилиденсульфонамида. Отрыв атома водорода триплетными сульфонилнитренами от этилена приводит к образованию *N*-винилсульфонамидов. Активационный барьер отрыва атома водорода на

7–36 ккал/моль выше, чем для *C*-присоединения, поэтому *C*-присоединение является кинетически предпочтительным.

Теоретическое исследование взаимодействия синглетного и триплетного  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном показало, что синглетный нитрен  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  безбарьерно дает только *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридин по реакции *син*-[1+2]-циклоприсоединения, а реакция с триплетным нитреном идет постадийно. Показано, что образование *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина из *N*-трифторметилсульфонил-2-винилазиридина является результатом [1,3]-сигматропной перегруппировки последнего, а не одностадийного [1+4]-циклоприсоединения  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к 1,3-бутадиену или внутримолекулярной рекомбинации радикальных центров в синглетном аддукте  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к 1,3-бутадиену после интеркомбинационной конверсии.

**Достоверность и надёжность результатов** основана на использовании современных методов синтеза и анализа строения органических соединений –  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии и фемтосекундной времязрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением, а также современных квантово-химических методов расчета.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном выполнении всех этапов диссертационной работы – от постановки проблемы, поиска путей её решения и выполнения расчетов и экспериментов до интерпретации полученных результатов, подготовки и написании статей.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы обсуждались на IV Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2015) и XIX Молодёжной конференции-школе по органической химии кластера конференций «Оргхим-2016» (Санкт-Петербург, 2016). Отдельные разделы работы были представлены на конкурсе проектов молодых учёных ИрИХ СО РАН в рамках Чтений памяти академика А. Е. Фаворского (Иркутск, 2014 (поощрительная премия), 2016 (премия за второе место)). Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях и тезисах 2 докладов.

**Объём и структура работы.** Диссертация изложена на 140 страницах. Первая глава посвящена анализу литературных данных в области спектроскопии и электронной структуры, методов генерации и реакционной способности сульфонилнитренов. Результаты собственных исследований обсуждаются во второй главе. В третьей главе описаны проведённые эксперименты и спектральные данные полученных соединений. Завершается рукопись выводами и списком цитируемой литературы (217 ссылок).

# ГЛАВА 1. СУЛЬФОНИЛНИТРЕНЫ. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1. Номенклатура сульфонилнитренов

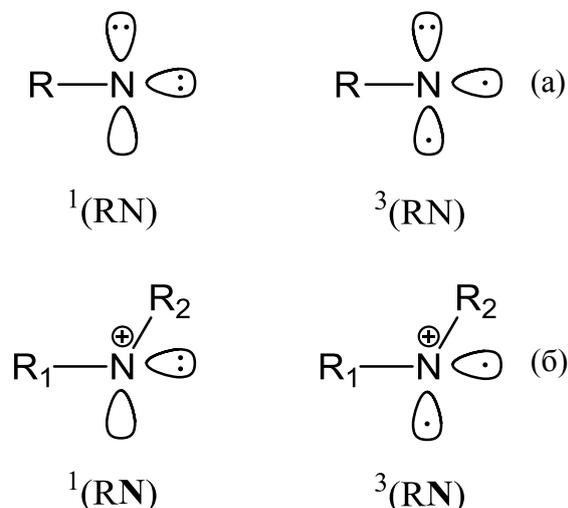
В соответствии с правилами IUPAC в настоящее время класс незаряженных соединений (интермедиатов) имеющих в своем составе электронодефицитный моновалентный атом азота с шестью электронами на внешней оболочке, R–N, принято называть нитренами [24]. Также в отношении данного класса интермедиатов употребим синоним аминилены [24]. Соответственно, сульфонилнитренами называют соединения, в которых сульфонильная группа непосредственно связана с нитреновым атомом азота, RSO<sub>2</sub>N.

Стоит отметить, что до начала 1970-х годов общеупотребимый термин нитрен имел совершенно иное значение, а именно, аналог нитронов, в которых карбонильный атом кислорода замещен атомом азота, в настоящее время называемые азометинидами [25; 26]. Поэтому, в литературе тех лет можно встретить следующие рекомендации их авторов относительно номенклатуры данных соединений: нитрены [27–30], азены [31–33], иминовые радикалы [34; 35], азакарбены [36], имены [37; 38] и др. После резервирования IUPAC суффикса «ен» для соединений олефинового ряда, данные соединения называли имидо интермедиатами или имидогенами [25], например, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N – метилсульфонилимидо интермедиат или метилсульфонилимидоген.

## 1.2. Электронная структура и спектроскопия сульфонилнитренов

Сульфонилнитрены являются изоэлектронными аналогами сульфонилкарбенов и могут существовать в синглетном или триплетном электронном состоянии [4], четыре спаренных электрона или два спаренных и два неспаренных электрона с параллельными спинами на внешней оболочке атома азота, соответственно [25]. Строение внешней электронной оболочки нитренового атома

азота представлено на рис. 1. В соответствии с классификацией предложенной Вальтером Львовски (W. Lwowski) сульфонилнитрены следует рассматривать как аналоги ацилнитренов [17].



**Рис. 1.** Строение внешней электронной оболочки атома азота в синглетном и триплетном состоянии (а) нитренов и (б) нитрениевых ионов.

Наличие во внешней электронной оболочке нитренов НЭП атома азота дает начало дивалентным положительно заряженным интермедиатам – нитрениевым ионам, которые являются изоэлектронными аналогами карбениевых ионов (рис. 1). Существование нитрениевых ионов показано на многочисленных примерах арилнитренов [39–43]. Информация о существовании сульфонилнитрениевых ионов с положительным зарядом, локализованным на нитреновом атоме азота, отсутствует. Вероятно, это связано с возможностью переноса положительного заряда на атом серы сульфонильной группы, что приводит к разрыву связи S–N и последующему образованию сульфонильного катиона и нового нитрена.

### 1.2.1. Квантово-химические расчеты

Тоскано с соавт. [21] выполнены квантово-химические расчеты энергии синглет-триплетного расщепления,  $\Delta E_{\text{ST}} = E_{\text{синглет}} - E_{\text{триплет}}$ , в метилсульфонилнитрене ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$ ) и фенилсульфонилнитрене ( $\text{PhSO}_2\text{N}$ ) с использованием различных уровней теории (табл. 1).

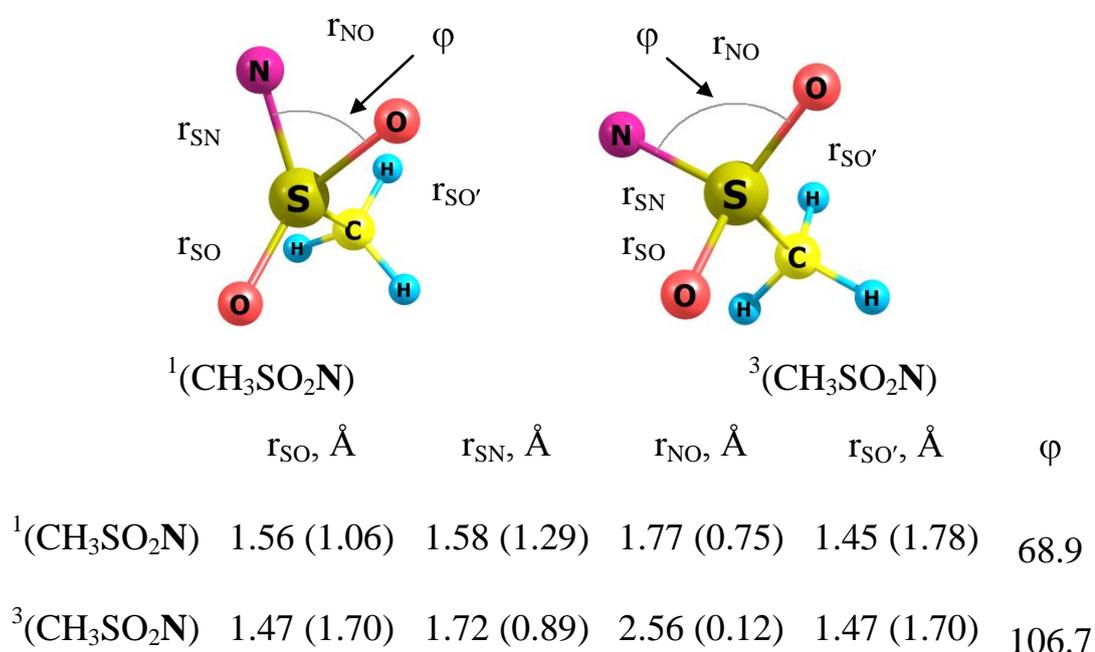
Энергии синглет-триплетного расщепления ( $\Delta E_{ST}$ , ккал/моль) метилсульфонил- и фенилсульфонилнитренов рассчитанные различными методами [21]

Метод	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N	PhSO <sub>2</sub> N
B3LYP/6-31G(d,p)	14.1	14.5
B3LYP/6-311G+(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)	15.5	
B3LYP/6-311G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	12.6	13.1
B3LYP/aug-cc-pV(D+d)Z//B3LYP/6-31G(d,p)	13.2	13.8
B3LYP/aug-cc-pV(T+d)Z//B3LYP/6-31G(d,p)	12.6	
B3LYP/aug-cc-pV(Q+d)Z//B3LYP/6-31G(d,p)	12.6	
MP2/6-31G(d,p)	12.4	
MP2/6-311G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	5.1	4.1
CASSCF(22,15)/6-31G(d,p)	6.7	
CR-CCSD(T)_L/6-311G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)	12.2	
CR-CCSD(T)_L/aug-cc-pV(D+d)Z//B3LYP/6-31G(d,p)	15.5	
CR-CCSD(T)_L/G3Large//B3LYP/6-31G(d,p)	12.8	

Положительные значения  $\Delta E_{ST}$ , полученные на всех уровнях теории [21], указывают на низколежащий на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) минимум, отвечающий триплетному состоянию сульфонилнитренов, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [5; 44–47]. Однако, величина синглет-триплетного расщепления ( $\Delta E_{ST}$ ) рассчитанная на уровне MP2 немного ниже, чем таковая рассчитанная методами B3LYP и CR-CCSD(T)\_L (см. табл. 1).

Отдельного рассмотрения заслуживает расчет CASSCF(22,15)/6-31G(d,p) выполненный на примере CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N [21]. В отличие от карбонилнитренов, для которых достаточным является активное пространство из 6 электронов на 5 орбиталях, для сульфонилнитренов активное пространство намного больше (22 электрона на 15 орбиталях) и соответствует валентно-активному пространству фрагмента SO<sub>2</sub>N в молекуле. Энергия расщепления, предсказываемая методом CASSCF почти в два раза меньше по сравнению с другими методами (табл. 1) [21], что связано с неучтенной динамической электронной корреляцией. К сожалению, в данной работе авторами не рассматривается вопрос электронного

строения, а именно, электронных конфигураций, отвечающих минимуму энергии синглетных и триплетных сульфонилнитренов, а также спин-орбитального взаимодействия между ними. Однако, как отмечается в работе [4] карбонилнитрены, нитреновые эфиры, фосфинил- и фосфорилнитрены, а также сульфонилнитрены имеют низколежащее (по энергии) синглетное состояние с закрытой оболочкой. Стабилизация такой электронной конфигурации связана с проявлением “связывающего взаимодействия” между атомами O и N (рис. 2). Стоит отметить, что лишь в карбонилнитренах это приводит к основному синглетному состоянию, в остальных случаях основным состоянием является триплет [21].



**Рис. 2.** Геометрические параметры строения синглетного и триплетного  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$  на уровне B3LYP/6-31G(d,p) (в скобках приведены порядки связей по Малликену) [21].

Важнейшие геометрические параметры строения сульфонилнитренов представлены на рис. 2 [21]. Анализ длин и порядков связей S–O в триплетных сульфонилнитренах [21] показывает, что данные интермедиаты являются типичными соединениями сульфониальной природы (порядок связи S=O 1.7). В синглетных сульфонилнитренах одна S=O связь имеет такой же порядок, как и в

триплетных сульфонилнитренах, а вторая существенно удлинена и ослаблена. При переходе от триплетных к синглетным сульфонилнитренам происходит укорачивание связи S–N при одновременном увеличении ее порядка от 0.89 до 1.29, а также значительное усиление взаимодействия между атомами O и N, порядок связи N–O увеличивается от <0.2 до 0.75. Расчеты на всех уровнях теории (см. табл. 1) [21] также указывают на циклическое строение фрагмента SON в синглетных сульфонилнитренах (рис. 2), схожее с таковым у фрагмента CON в синглетных ацилнитренах. Величина угла  $\angle OSN$  синглетных сульфонилнитренов составляет  $\sim 70^\circ$  (B3LYP/6-31G(d,p)), что значительно меньше, чем  $\angle OCN$  в синглетных ацилнитренах ( $\sim 90^\circ$ ). В триплетных сульфонилнитренах угол  $\angle OSN$  составляет  $\sim 106^\circ$ , в то время как для триплетных ацилнитренов угол  $\angle OCN$  равен  $\sim 120^\circ$ . Изменение величины углов при переходе от углерода (ацилнитрены) к сере (сульфонилнитрены) связано преимущественно со значительным увеличением длин связей SO и SN по сравнению с CO и CN, соответственно [4]. Однако, стоит отметить, что рассчитанное расстояние между атомами O и N в синглетных ацил- и сульфонилнитренах практически неизменно и составляет  $\sim 1.77 \text{ \AA}$ , что значительно больше длины одинарной связи  $\sigma_{N-O}$  ( $< 1.4 \text{ \AA}$  [48]), и позволяет рассматривать взаимодействие между атомами O и N как слабое.

### 1.2.2. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Основными методами идентификации и изучения короткоживущих интермедиатов (в т. ч. сульфонилнитренов) являются инфракрасная (ИК), ультрафиолетовая – видимая (УФ-Вид), Рамановская (КР) спектроскопии, а также спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [49].

Спектроскопия ЭПР позволяет детектировать интермедиаты, обладающие парамагнитными свойствами, такие как радикалы, бирадикалы, а также карбены и нитрены в их основном триплетном состоянии [7]. Использование высокочувствительных ЭПР спектрометров для изучения интермедиатов в низкотемпературных матрицах позволяет получить результаты подтверждающие

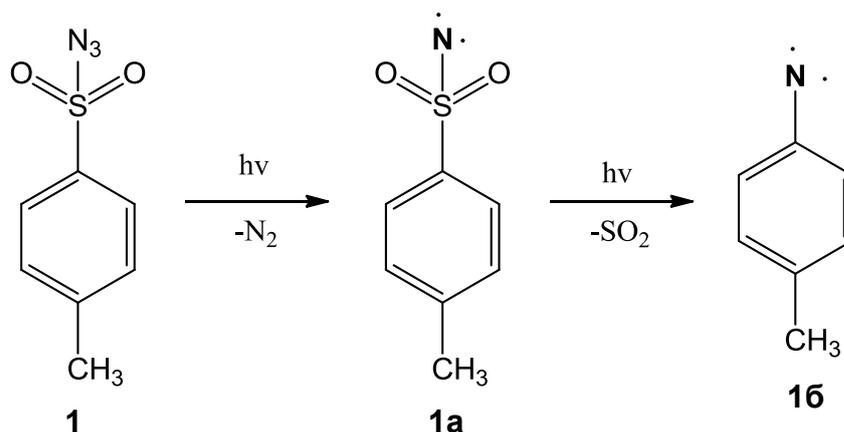
присутствие того или иного радикала среди продуктов реакции, таким образом, позволяя провести точную идентификацию его природы [49].

С помощью спектроскопии ЭПР зарегистрированы и охарактеризованы сигналы триплетных сульфонилнитренов генерированных путем УФ фотолиза в низкотемпературных матрицах фенилсульфонил- [17; 50], *n*-толилсульфонил- [17; 44; 45; 50], метилсульфонил- [17; 46; 47; 50], трифторметилсульфонил- [19], а также фторсульфонилазидов [18].

Для  $^3(\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N})$  параметры внутренней анизотропии  $|D/hc|$  и  $|E/hc|$  составляют  $1.442 \text{ см}^{-1}$  и  $<0.0002 \text{ см}^{-1}$ , соответственно [44]. Для  $^3(\text{PhSO}_2\text{N})$  –  $|D/hc| = 1.428 \text{ см}^{-1}$  и  $|E/hc| = <0.0002 \text{ см}^{-1}$  [50], для  $^3(\text{MeSO}_2\text{N})$  –  $|D/hc| = 1.581 \text{ см}^{-1}$  и  $|E/hc| = 0.0031 \text{ см}^{-1}$  [46], для  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  –  $|D/hc| = 1.595 \text{ см}^{-1}$  и  $|E/hc| = 0.0018 \text{ см}^{-1}$  [19] и  $|D/hc| = 1.620 \text{ см}^{-1}$  и  $|E/hc| = 0.0055 \text{ см}^{-1}$  для  $^3(\text{FSO}_2\text{N})$  [18].

Повторное облучение матрично-изолированного  $^3(\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N})$  **1a** приводит к формированию нового сигнала в спектре ЭПР с параметрами внутренней анизотропии  $|D/hc| = 0.984 \text{ см}^{-1}$  и  $|E/hc| = 0 \text{ см}^{-1}$  [44], который является характеристичным для триплетного *n*-толилнитрена **1b** (рис. 3),  $^3(\text{ToI}^p\text{N})$  [50]. Аналогичное образование  $^3(\text{CF}_3\text{N})$  в результате термолиза и фотолиза  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  также было доказано, однако, в качестве прекурсора  $^3(\text{CF}_3\text{N})$  использовался матрично-изолированный *N*-сульфонилтрифторметиламин,  $\text{CF}_3\text{NSO}_2$  [19].

Следует отметить, что в инертных матрицах (политрифторхлорэтилен) при 77 К сигнал в ЭПР спектре  $^3(\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N})$  остается стабильным в течении 18 ч [45], в то время как в матрице, состоящей из смеси диэтиловый эфир – пентан – этиловый спирт (5:5:2 об./об.), он медленно разлагается [44].



**Рис. 3.** Схема образования триплетного *p*-толилнитрена в результате последовательного 254 нм УФ фотолиза в инертных матрицах при 77 К *p*-толилсульфонилазида **1**.

### 1.2.3. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия

УФ-Вид спектры матрично-изолированных интермедиатов менее информативны, чем, например, ЭПР спектры и матричные ИК спектры. Поэтому, как правило, отнесение максимумов поглощения в УФ спектре к тому или иному интермедиату производится на основании последующего изучения методами ИК и/или ЭПР спектроскопии.

Лазерный флеш-фотолиз Tol<sup>p</sup>SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> при комнатной температуре приводит к образованию в спектре поглощения двух максимумов при 325 и 460 нм в этаноле и один при 310 нм в циклогексане [44]. Максимумы поглощения в коротковолновой области спектра были отнесены к <sup>3</sup>(Tol<sup>p</sup>SO<sub>2</sub>N) на основании анализа результатов ЭПР спектроскопии. Также установлено, что временные константы скоростей распада <sup>3</sup>(Tol<sup>p</sup>SO<sub>2</sub>N) имеют первый порядок и составляют 8.96±0.48 мкс (EtOH), 8.18±0.08 мкс (MeOH) и 8.02±1.76 мкс (CD<sub>3</sub>OD) [44]. Примечательно, что в результате непрерывного фотолиза Tol<sup>p</sup>SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (75 с, 254 нм) в охлажденной до 77 К матрице (диэтиловый эфир – пентан – этиловый спирт) [44] в УФ спектре появляются новые полосы поглощения при 315 (s), 460 (m) и 540 нм (sh), которые также были отнесены авторами к триплетному <sup>3</sup>(Tol<sup>p</sup>SO<sub>2</sub>N). Однако, в более поздних работах [51; 52] по фотохимии арилазидов было

показано, что такой УФ спектр может соответствовать триплетному *n*-толилнитрену,  ${}^3(\text{ToI}^n\text{N})$ .

УФ спектр триплетного нитрена  ${}^3(\text{FSO}_2\text{N})$  получен в результате фотолиза  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  в инертной матрице УФ светом с длиной волны 193 нм [53]. Наблюдаемый в спектре максимум поглощения при 488 нм соответствует электронному переходу  $\text{A}^3\text{A}'' \leftarrow \text{X}^3\text{A}''$  [18]. При генерации этого же нитрена путем пиролиза, в УФ спектре наблюдается максимум поглощения соответствующий радикалу  $\text{FSO}_2\bullet$  ( $\lambda_{\text{max}} = 260$  нм, концентрация  $\text{FSO}_2\bullet$ , по данным матричной ИК спектроскопии, составляет ~30% от таковой  ${}^3(\text{FSO}_2\text{N})$ ), ранее не детектированный при фотолизе  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  [18].

В отличие от матричной УФ спектроскопии, метод матричной ИК спектроскопии обладает рядом существенных преимуществ, а именно, высокой информативностью спектров, а также отсутствием перекрывания полос поглощения из-за их малой ширины ( $\sim 1$   $\text{cm}^{-1}$ ). Последнее достигается благодаря низкой температуре и отсутствию взаимодействия между молекулами в матрице. В результате, применение матричной ИК спектроскопии позволяет идентифицировать практически все компоненты, изолированные в матрице, в том числе для многокомпонентных реакционных смесей, и определить характеристичные частоты колебаний молекул с высокой точностью (до  $0.01$   $\text{cm}^{-1}$  при использовании ИК-Фурье спектрометров) [49].

Отсутствие перекрывания полос поглощения различных матрично-изолированных соединений и возможность замораживать высокорекционноспособные интермедиаты делает метод матричной ИК спектроскопии удобным для исследования механизмов реакций. Однако, стоит отметить, что в спектроскопии матрично-изолированных короткоживущих интермедиатов для получения более обоснованных представлений о механизмах реакций с их участием необходимо комплексное использование методов ИК, УФ-Вид и ЭПР, а также спектроскопии КР [49].

Методом матричной ИК спектроскопии обнаружены и охарактеризованы  $^3(\text{FSO}_2\text{N})$  [18] и  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  [19], а также другие продукты, образующиеся при фотолизе и термоллизе соответствующих азидов (см. п. 1.3).

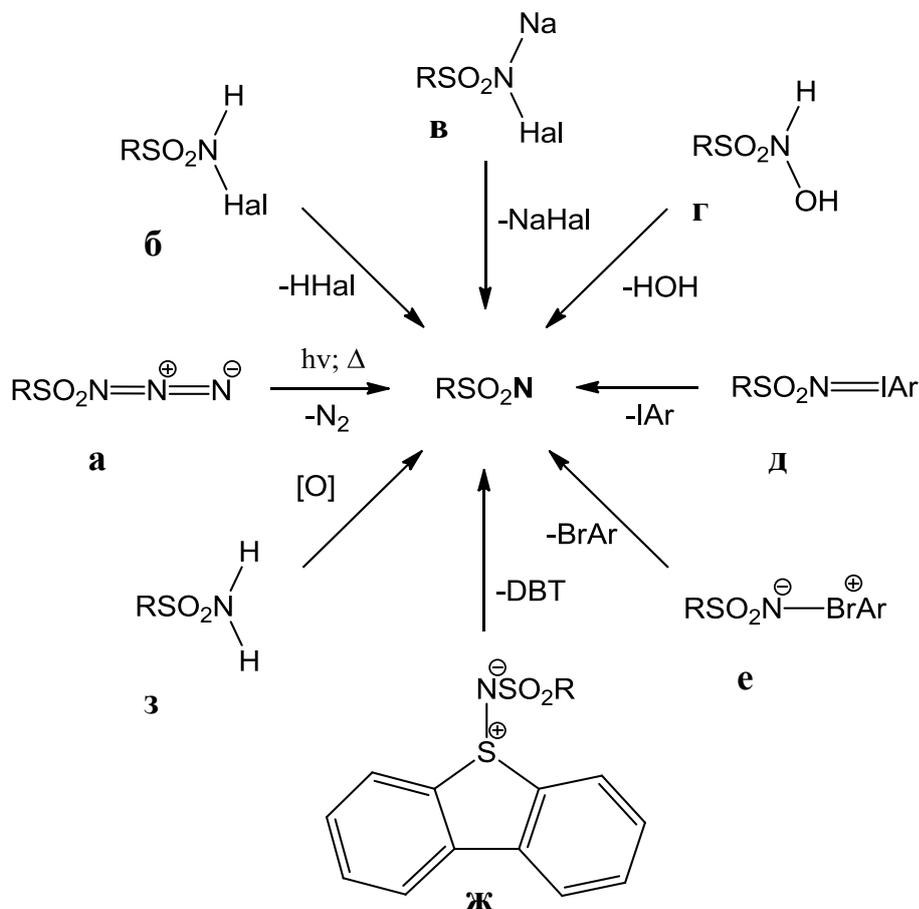
Благодаря новейшим достижениям в лазерном флеш-фотолизе в сочетании с времяразрешенной ИК и УФ/Вид спектроскопией стало возможным непосредственное детектирование нитренов, а также определение их времени жизни [20, 23, 54–60]. Отнесение спектральных линий к тому или иному интермедиату в таком случае проводится на основании квантово-химических расчетов, а также представлений о механизме их образования и превращений. Однако, известны лишь единичные примеры использования данного подхода к исследованию сульфонилнитренов, которые посвящены изучению фотохимии 2-нафтилсульфонилзида [20; 23] и метил- и *n*-толилдибензотиофен-сульфилиминов [21] (см. п. 1.3.2).

Следует отметить, что на сегодняшний день единственным из синглетных сульфонилнитренов, для которого описаны спектроскопические характеристики, является 2-нафтилсульфонилнитрен  $^1(2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N})$ , зарегистрированный методом фемтосекундной времяразрешенной (временное разрешение  $10^{-15}$  с) ИК спектроскопии Платцем с соавт. [20; 23]. Он является крайне короткоживущим интермедиатом (время жизни  $700 \pm 300$  пс в  $\text{CCl}_4$ ), что объясняет практическую невозможность его идентификации с помощью наносекундной ( $10^{-9}$  с) ИК спектроскопии [21] и таких статических методов анализа, как матричная изоляционная спектроскопия [18; 19; 53; 61].

### 1.3. Методы генерации сульфонилнитренов из различных прекурсоров

Сульфонилнитрены могут быть получены в результате термического, фотохимического или каталитического разложения таких прекурсоров как сульфонилазиды  $\text{RSO}_2\text{N}_3$  (**а**) [17; 25], *N*-галогенсульфонамиды  $\text{RSO}_2\text{NHNal}$  (**б**) и их соли  $\text{RSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Hal}$  (**в**) [62–72], *N*-гидроксисульфонамиды  $\text{RSO}_2\text{NHOH}$  (**г**), сульфонилимино- $\lambda^3$ -иоданы (**д**) [73–76] и -броманы (**е**) [77; 78] и дибензотиофен-

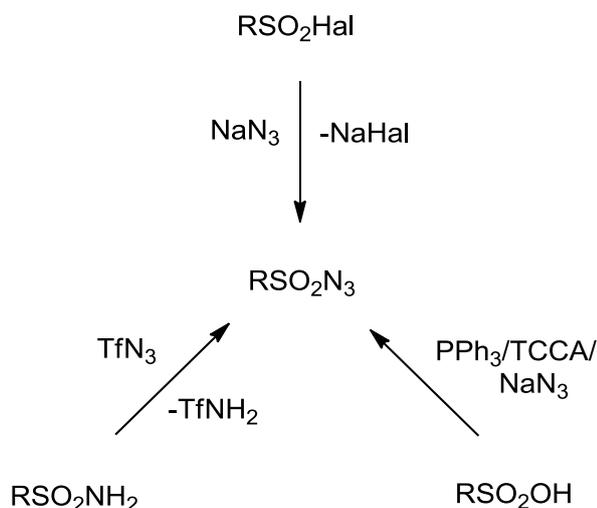
сульфилимины (**ж**) [21; 79], а также в результате формального окисления сульфонамидов (**з**) [80; 81] (рис. 4).



**Рис. 4.** Формирование сульфонилнитренов из различных прекурсоров.

Сульфонилазиды можно рассматривать, как наиболее употребляемые прекурсоры сульфонилнитренов, поскольку подавляющее большинство работ в области их генерации за последние 50 лет выполнено с использованием именно азидов [17–19; 22; 23; 38; 45; 47; 53; 61; 82–98]. Это, в первую очередь, связано с простотой их синтеза и высокими выходами реакции обмена между азидом натрия и сульфонилгалогенидами [93; 99–104], рис. 5. Однако, как отмечают авторы [105], в такую реакцию вступают лишь электрофильные гидролитически нестабильные сульфонилгалогениды, что существенно ограничивает совместимость с другими функциональными группами. Другими способами синтеза сульфонилазидов являются перенос диазогруппы между азидом и сульфониламином [106–108], а также прямой одnoreакторный синтез из

сульфоновых кислот по реакции с трифенилфосфином  $\text{PPh}_3$ , трихлоризоциануровой кислотой  $(\text{ClNC=O})_3$  и азидом натрия  $\text{NaN}_3$  [105], рис. 5.



**Рис. 5.** Основные пути синтеза сульфонилазидов.

Основным недостатком использования сульфонилазидов является их высокая токсичность, а также потенциальная детонационная неустойчивость [108; 109], что требует соблюдения соответствующих мер безопасности при работе с ними [110].

Реже для генерации сульфонилнитренов используются сульфилимины [21; 82; 111–117] и илиды иминопиридиния [118]. Сульфилимины, в частности, дибензотиофенсульфилимины обладают рядом преимуществ перед азидами, а именно, относительной безопасностью в обращении, поглощением в более длинноволновой области спектра и высоким квантовым выходом при разрыве связи  $\text{S-N}$  в результате фотолиза [119].

Как сообщалось, фотохимическое дезоксигенирование нитро и нитрозо соединений также приводит к образованию конечных продуктов через промежуточное образование нитренов [120].

### 1.3.1. Термолиз

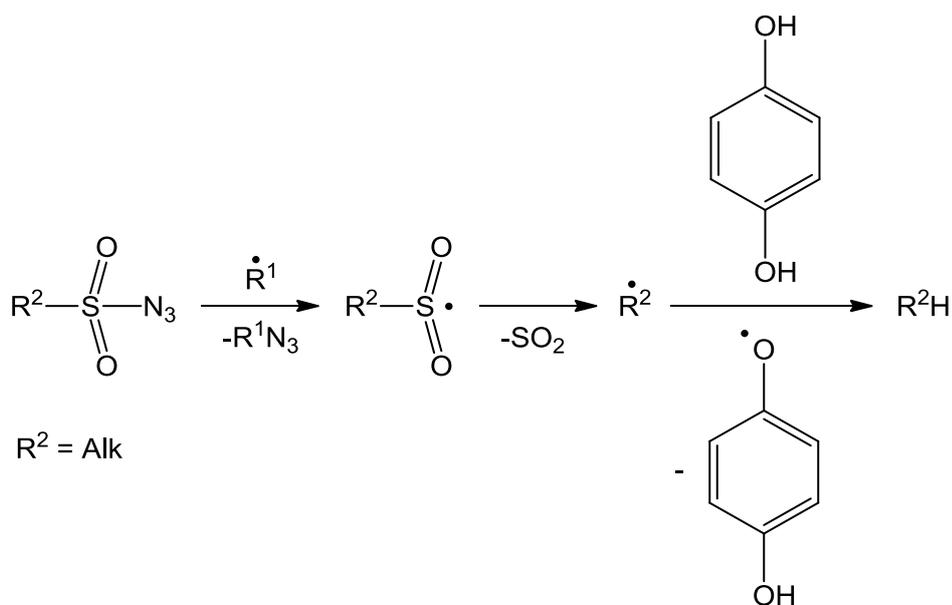
Термическое расщепление азидов впервые было осуществлено Курциусом и Шмидтом почти сто лет назад [121; 122]. Последующие исследования азидов в данной области обобщены в обзорах Р. Абрамовича и Б. Девиса [25] и В. Львовски [17].

Некатализируемое термическое разложение азидов в отсутствие олефинов, соединений металлов или нуклеофилов приводит к формированию нитренов в качестве интермедиатов и молекулярного азота [3] (см. рис. 4а). Первоначально при термолизе сульфонилазидов образуется исключительно синглетный сульфонилнитрен [3].

Доказательствами существования сульфонилнитренов в качестве интермедиатов являются эксперименты с использованием “ловушек” синглетных нитренов (например, *N*-, *S*- и *P*-нуклеофилов [17; 38; 79], см. п. 1.3.2 и п. 1.4.3), а также спектр продуктов, образующихся в результате термолиза в углеводородах (см. п. 1.4.1) [6; 95; 123].

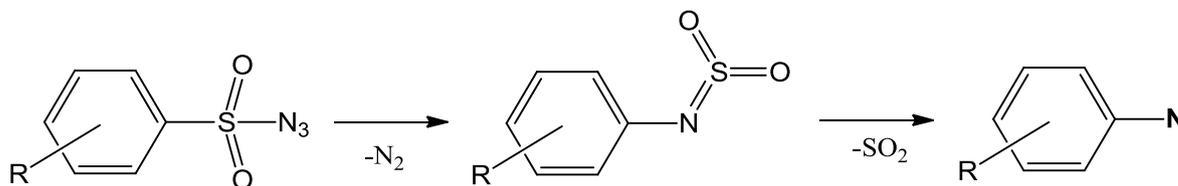
Стоит отметить, что скорость выделения молекулярного азота из *n*-толилсульфонилазида при 130–135°C не зависит от природы растворителя [82], а реакция разложения фенилсульфонилазида при 127°C подчиняется кинетике первого порядка в хлорбензоле, нитробензоле и *n*-ксилоле с константой скорости  $k_1 = 1.48 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  [92; 93]. Бреслоу с соавт. [124], изучая термическое расщепление алкил- и арилсульфонилазидов в различных растворителях, также установили первый порядок реакции разложения с незначительным эффектом заместителя ( $\rho = -0.1$ ).

Расщепление некоторых алкилсульфонилазидов сопровождается побочными процессами радикальной природы, что приводит к элиминированию  $\text{SO}_2$  и формированию алкильных радикалов, а, следовательно, и к отклонению разложения азидов от кинетики первого порядка. Ингибирование такого процесса осуществлено с помощью гидрохинона [91] (рис. 6).



**Рис. 6.** Предполагаемый механизм элиминирования  $\text{SO}_2$  в результате побочных радикальных процессов в алкисульфонилазидах [91].

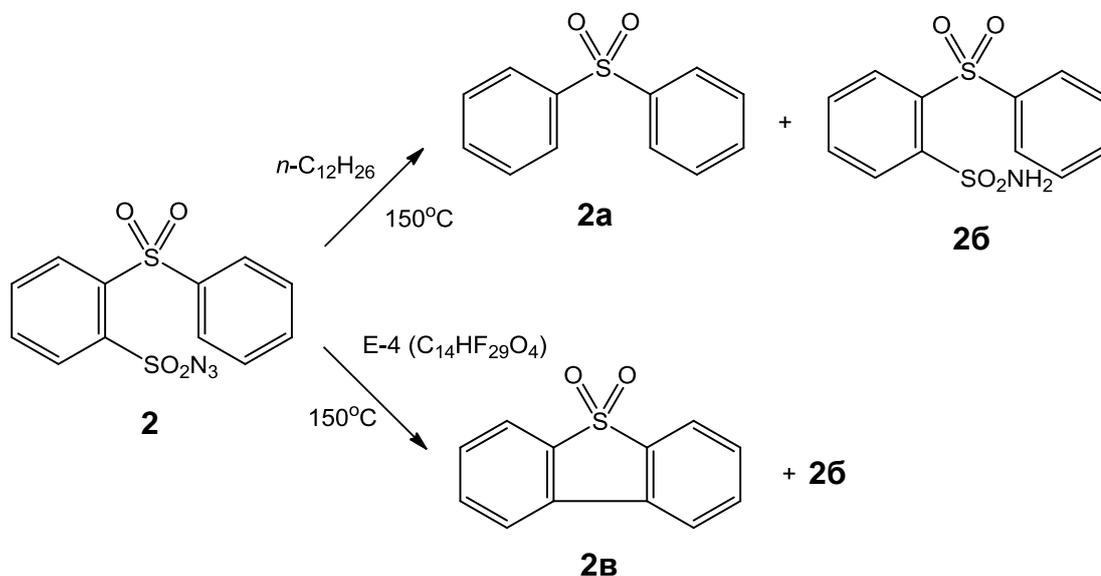
Однако, следует отметить, что бóльшая часть  $\text{SO}_2$ , выделяемого при термическом разложении арилсульфонилазидов, образуется в результате деструкции *N*-сульфониланилинов, образующихся в результате перегруппировки Курциуса [89] (рис. 7).



**Рис. 7.** Предполагаемый механизм элиминирования  $\text{SO}_2$  из *N*-сульфониланилинов в результате перегруппировки Курциуса в арилсульфонилазидах [89].

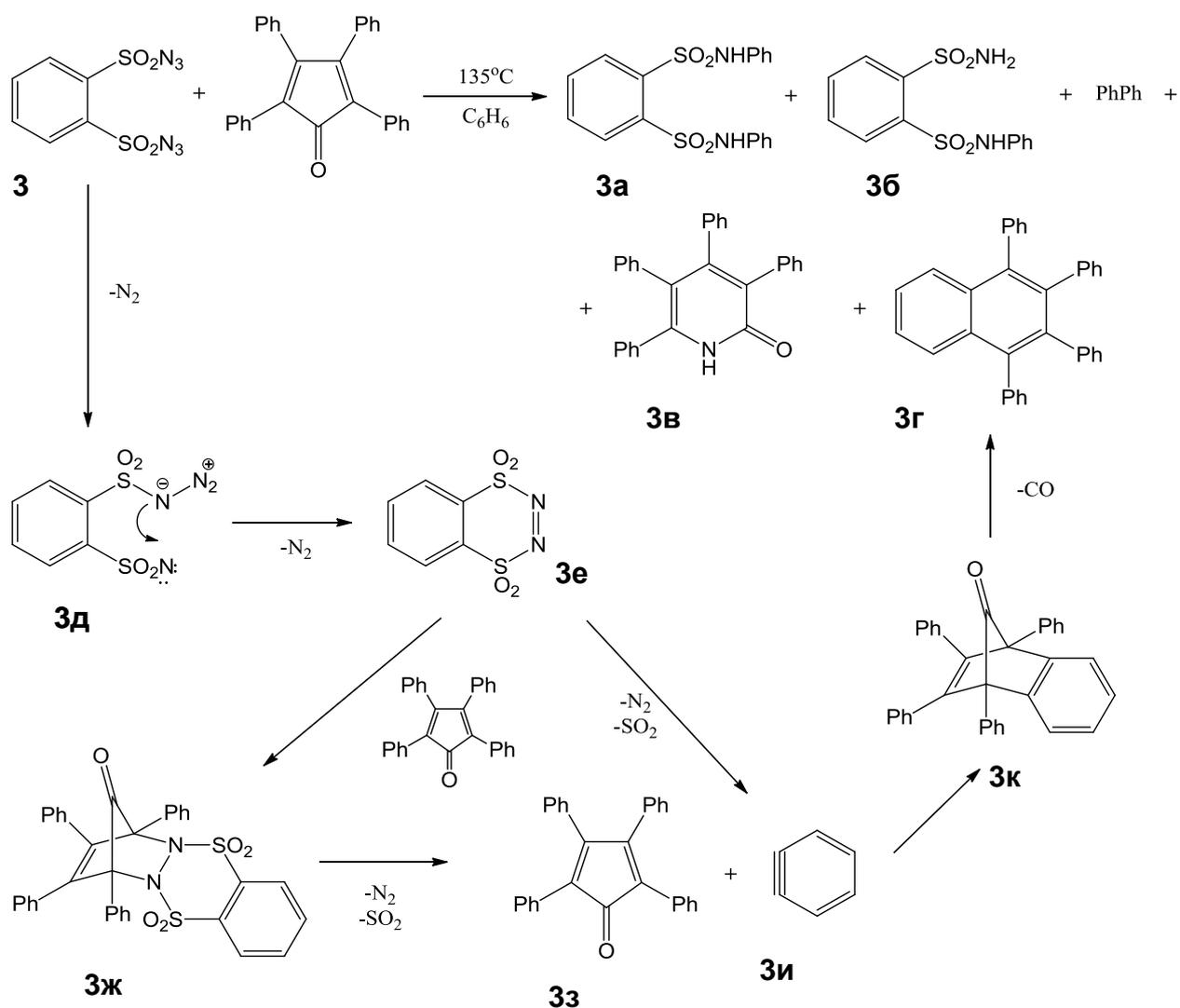
В случае арилсульфонилазидов также отмечено наличие радикальных процессов. Например, при термолизе мезитилен-2-сульфонилазида в *n*-додекане обнаружены следы *n*-додецилазида [89]. Разложение дифенилсульфон-2-сульфонилазида **2** в додекане при  $150^\circ\text{C}$  приводит к формированию дифенилсульфона **2a** и дифенилсульфон-2-сульфонамида **2б**, в то время как во фреоне E-4 ( $\text{C}_{14}\text{HF}_{29}\text{O}_4$ ) при той же температуре образуется дифениленсульфон **2в** (в результате циклизации по Пшорру) и **2б** [125] (рис. 8). Термолиз

ферроценилсульфонилазида в циклогексане также приводит к образованию небольших количеств ферроцена [126].



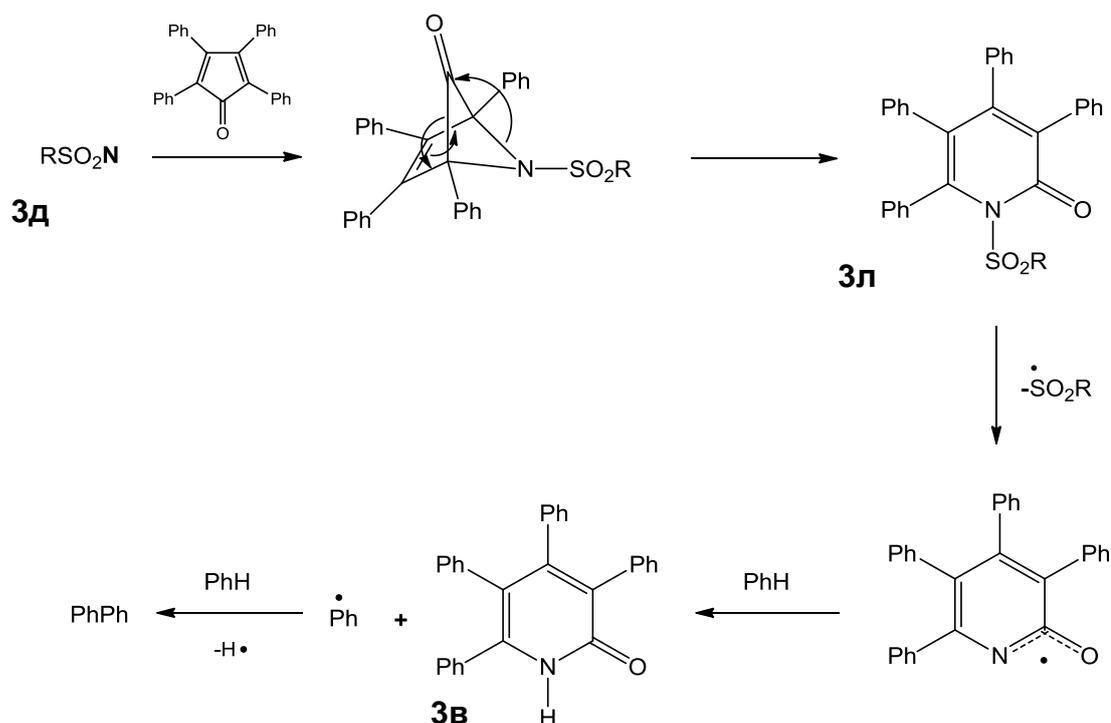
**Рис. 8.** Продукты термоллиза дифенилсульфон-2-сульфонилазида **2**.

Термолиз *o*-фенилдисульфонилазида **3** в бензоле приводит к формированию *o*-фенилдисульфонилазида (**3а**, 21%), в то время как в присутствии 2,3,4,5-тетрафенилпентадиенона-1 образуется серия интересных продуктов, приведенных на рис. 9 [127]. Природа продуктов указывает на образование дегидробензола и синглетного сульфонилнитрена в качестве интермедиатов. Тетрафенилнафталин (**3г**, 6%), вероятно, образуется в результате циклоприсоединения дегидробензола к 2,3,4,5-тетрафенилпентадиенону-1 (рис. 9). Отрыв молекулы азота от **3** приводит к образованию синглетного нитрена (**3д**), который затем циклизуется в азодисульфон (**3е**). Элиминирование молекулярного азота и двух молекул SO<sub>2</sub> из **3е** приводит к образованию дегидробензола (**3и**). В результате [4+2]-циклоприсоединения 2,3,4,5-тетрафенилпентан-1-она к азодисульфону (**3е**) образуется аддукт (**3ж**), элиминирование молекулярного азота и двух молекул SO<sub>2</sub> из которого также приводит к образованию дегидробензола (**3и**).



**Рис. 9.** Термолиз **3** и механизм образования **3г** [127].

Образование тетрафенил-2-пиридона (**3в**, 13%) и дифенила, вероятно, происходит в результате [1+4]-присоединения нитрена **3д** к 2,3,4,5-тетрафенилпентадиенону-1 и последующего расширения цикла с образованием *N*-сульфонилтетрафенил-2-пиридона (**3л**). Гомолитический разрыв связи S–N в **3л** с последующим отрывом атома водорода от бензола приводит к продукту **3в** и фенильному радикалу, который далее димеризуется (рис. 10).



**Рис. 10.** Механизм образования тетрафенил-2-пиридона **3в** и дифенила [127].

Как отмечалось выше, в результате термоллиза сульфонилазидов первоначально образуются исключительно синглетные нитрены, которые могут быть “захвачены” такими ловушками как ДМСО или ДМС [38] (см. п. 1.3.2), однако, при пиролизе в низкотемпературных инертных матрицах удается зарегистрировать сульфонилнитрены лишь в их основном триплетном состоянии [18].

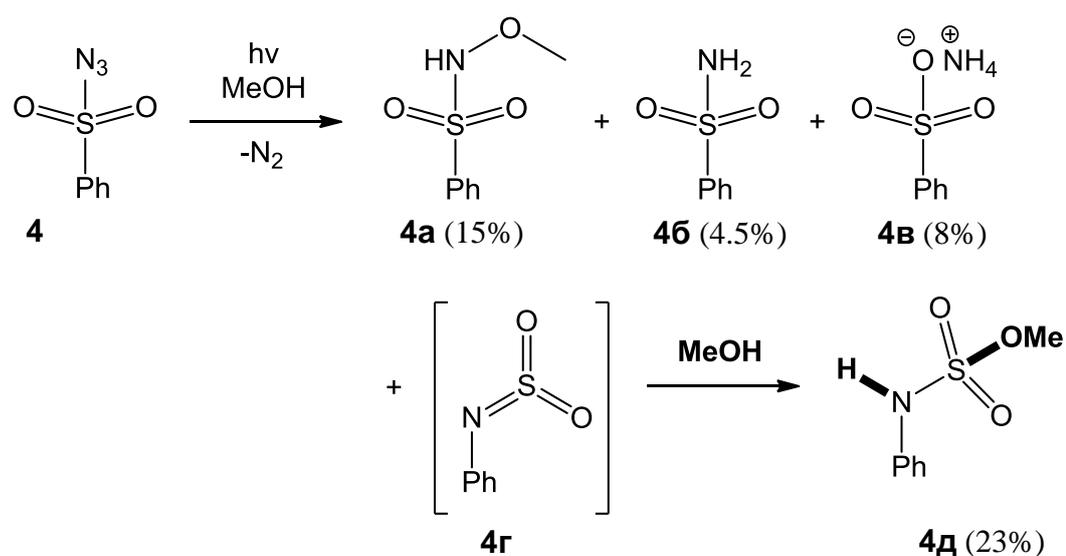
Недавно был осуществлен вакуумный флеш-пиролиз фторсульфонилазида  $\text{FSO}_2\text{N}_3$ , изолированного в матрицах инертных газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ), при  $\sim 1000\text{ K}$  [18] (см. рис. 19, п. 1.3.2). В результате пиролиза в матричном ИК спектре наблюдалась слабая полоса  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  исходного азида и четыре интенсивные полосы поглощения ( $1426.3$ ,  $1206.5$ ,  $835.2$  и  $730.1\text{ cm}^{-1}$ ) триплетного нитрена  $\text{FSO}_2\text{N}$  ( $X^3 A''$ ). Также установлено образование минорных количеств побочных продуктов  $\text{SO} + \text{FNO}$  и  $\text{FN} + \text{SO}$ . Конверсия исходного азида в  $^3(\text{FSO}_2\text{N})$  составляет 66% по данным ИК спектроскопии. Анализ ИК спектров в области  $700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  показал образование при пиролизе радикала  $\text{FSO}_2\cdot$  на основании проведенных квантово-химических расчетов, а также схожести частот колебаний

SO<sub>2</sub> группы ( $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1307.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu^{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1107.0 \text{ см}^{-1}$ ) с таковыми для хлорсульфонильного радикала ClSO<sub>2</sub><sup>•</sup> [128]. Как отмечают авторы [18], FSO<sub>2</sub><sup>•</sup>, вероятно, образуется из димера триплетного нитрена, (FSO<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>, в результате его фрагментации сопряженной с элиминированием молекулярного азота. Данное предположение согласуется с наблюдением димеров триплетных нитренов путем образования связи –N=N– [89; 129–131]. Попытки зарегистрировать димер (FSO<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> методом матричной ИК спектроскопии в результате конденсации продуктов пиролиза при 77 К и последующем нагревании до 133 К не увенчались успехом: в продуктах разложения FSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> зарегистрированы лишь колебания, отвечающие исходному FSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, а также, F<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>SO и SO<sub>3</sub>.

Примечательно, что вакуумный флеш-пиролиз при ~1000 К сульфонилазидов RSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> и Cl), в отличие от FSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, не приводит к образованию соответствующих сульфонилнитренов RSO<sub>2</sub>N; вместо этого регистрируются вторичные продукты иной природы (не указаны) и SO<sub>2</sub> [18]. Таким образом, <sup>3</sup>(FSO<sub>2</sub>N) характеризуется высокой термической стабильностью, которая, как предполагается, связана с увеличением прочности связи S–N в ряду заместителей R = Cl ≈ CF<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub> < F [18]. Несмотря на то, что FSO<sub>2</sub>N имеет максимальное значение синглет-триплетного расщепления в данной серии (14 ккал/моль, уровень теории CBS-QB3), релаксация из первоначально генерируемого синглетного состояния нитрена в основное триплетное посредством интеркомбинационной конверсии протекает быстрее, чем перегруппировка в FNSO<sub>2</sub> (30 ккал/моль) [53]. Однако, такая перегруппировка все-таки протекает, принимая во внимание высокую температуру пиролиза [18]. Данные результаты согласуются с экспериментально наблюдаемым временным масштабом протекания интеркомбинационной конверсии 2-нафтилсульфонилнитрена (100 – 300 пс), определенным методом фемтосекундной ИК спектроскопии [20].

### 1.3.2. Фотолиз

Несмотря на то, что термические реакции сульфонилнитренов хорошо описаны в литературе [17; 45; 47; 82–89], а формирование в таких условиях синглетных нитренов (см. п. 1.3.1), основываясь на кинетическом анализе, не вызывает сомнения, при фотохимических условиях сульфоилазиды демонстрируют богатую и более сложную химию [5; 17; 25]. В первую очередь это связано с возможностью формирования синглетных и триплетных сульфонилнитренов из электронно-возбужденных состояний азида [20–22; 132]. Во-вторых, фотолиз сульфоилазидов в апротонных неполярных растворителях обычно приводит к формированию трудноразделимых смол с малыми или нулевыми выходами продуктов нитреновой природы [3]. В-третьих, долгое время считалось, что сульфоилазиды являются “жесткими” молекулами (“starr” (нем.) – оцепенелый, одеревенелый) в связи с их неспособностью подвергаться перегруппировке Курциуса при фотохимических условиях [133–135]. Однако, впоследствии, Львовски с соавт. экспериментально установили возможность протекания такой перегруппировки на примере изучения фотохимии фенилсульфоилазида **4** в метаноле на основании образования аддукта **4д** (продукт присоединения метанола к продукту перегруппировки **4г**), рис. 11 [94].

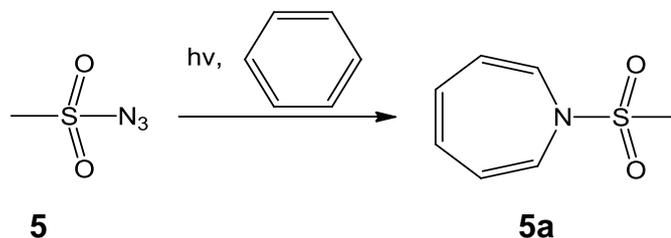


**Рис. 11.** Схема фотохимических превращений фенилсульфоилазида **4** [94].

Попытки найти эффективный фотопрекурсор для генерации синглетных сульфонилнитренов отличный от азидов не увенчались успехом. Абрамович с соавт. исследовали серию потенциальных прекурсоров сульфонилнитренов (например, *N,N*-дихлорметилсульфонамид, 4-имино-1,2,4-триазаолий илид и др.), а также исследовали термолиз и фотолиз сульфонилазидов в неполярных апротонных растворителях [96], однако, пришли к выводу об ограниченной применимости этих соединений для данных целей.

Хорнер с соавт. [82] сообщили о формировании синглетных сульфонилнитренов в результате фотолиза *n*-толилсульфонилазида в метаноле. Достоверность этих результатов была поставлена под сомнение в последующих работах, поскольку промежуточное протонирование электронно-возбужденного состояния также может привести к образованию тех же продуктов, что и в случае синглетного нитрена [119].

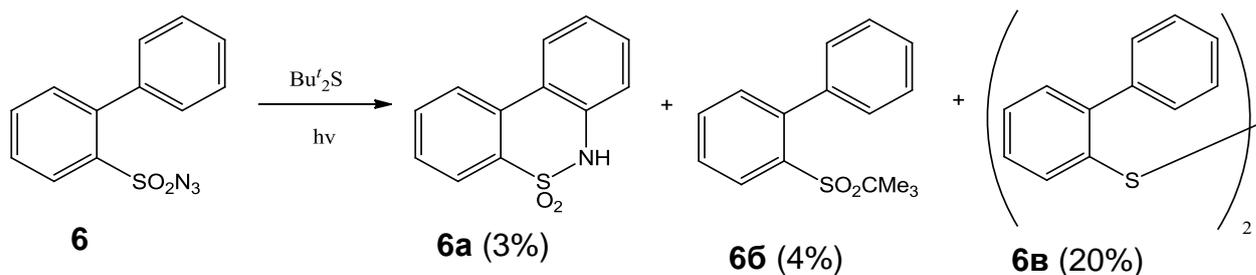
Исследования в области фотолиза сульфонилазидов в замороженных матрицах [18; 19; 45; 61], а также в мономолекулярных кристаллах [47] указывают на формирование триплетных нитренов. С другой стороны, фотолиз в бензоле, циклогексане, пиридине и тиофене приводит к образованию нерастворимых полимерных продуктов [3]. Так, при фотолизе метилсульфонилазида **5** в бензоле образуется желтый аморфный полимер, плавящийся при 290°C, который превращается в каучукоподобный материал в кипящем этаноле [3], а также следы азепина **5a** в результате атаки бензола синглетным нитреном (рис. 12) [136].



**Рис. 12.** Фотолиз метилсульфонилазида в бензоле [136].

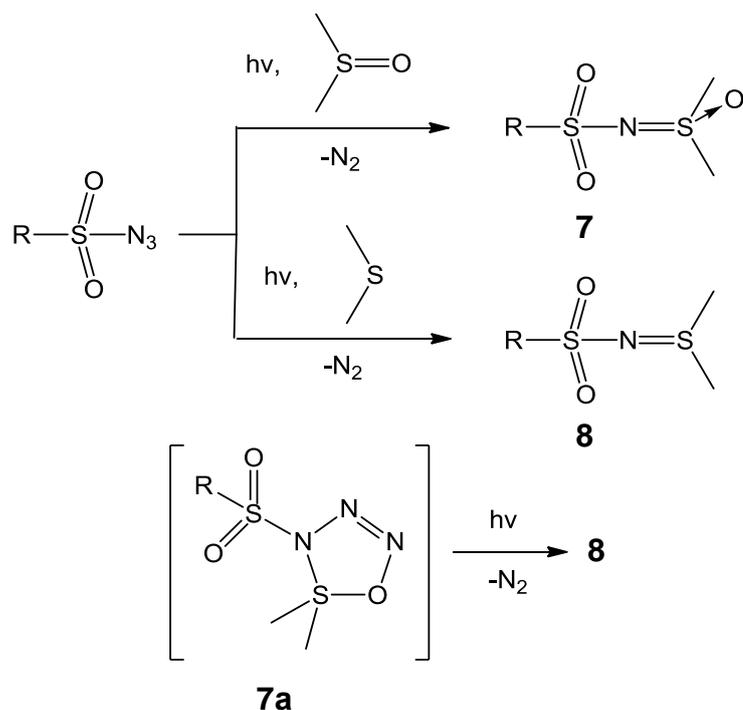
Доказательство промежуточного образования синглетных сульфонилнитренов также обнаружено Абрамовичем с соавт. при изучении продуктов фотолиза 2-дифенилсульфонилазида **6** [137]. Так как сульфиды являются

эффективными ловушками синглетных нитренов, фотолиз **6** был проведен в циклогексане, содержащем ди(*tert*-бутил)сульфид. Основным продуктом фотолиза **6** является **6в** наряду с **6б** и сультамом **6а** (рис. 13). Очевидно, что формирование сультама **6а** протекает через промежуточное формирование синглетного нитрена [119], однако, авторы предполагают, что в механизм его формирования вовлечен  $\text{ArSO}_2^\bullet$  радикал.



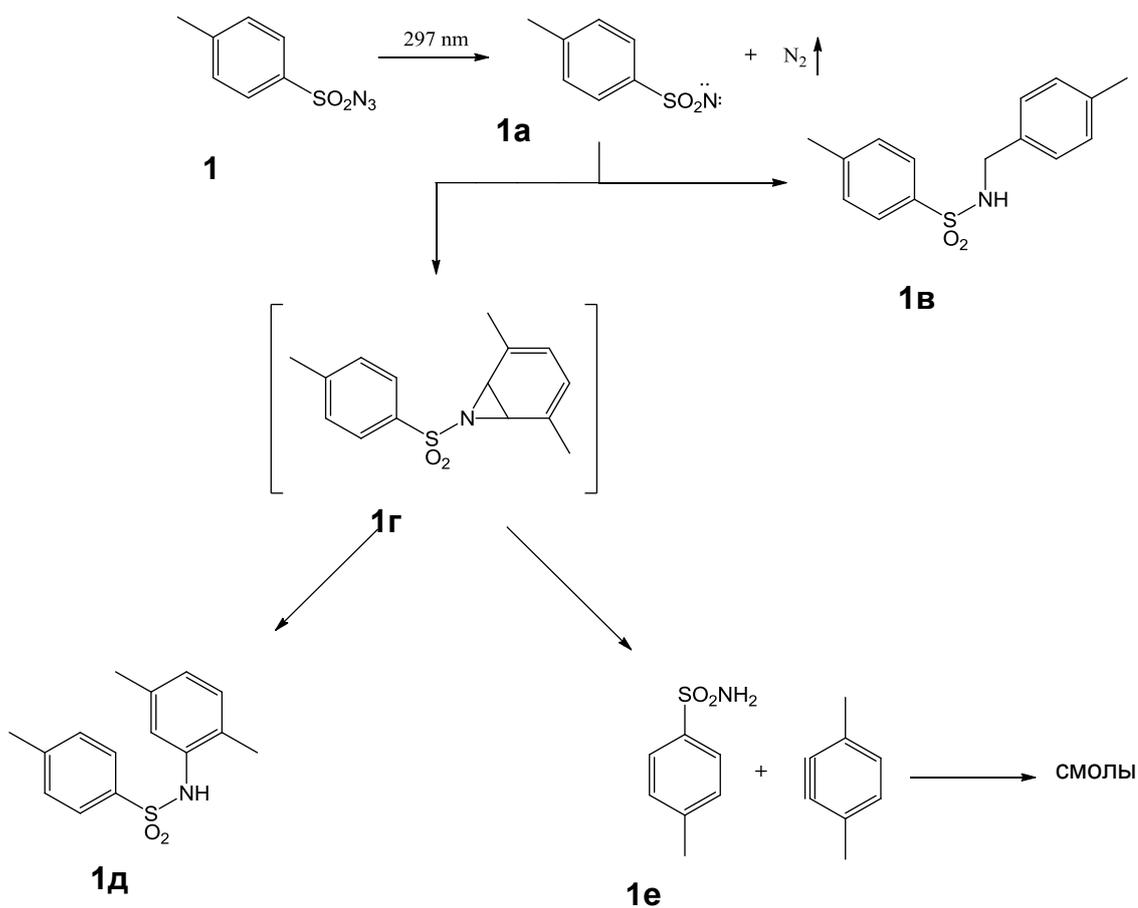
**Рис. 13.** Фотолиз 2-дифенилсульфонилазида [137].

Фотолиз сульфонилазидов в ДМСО (“ловушка” для синглетных нитренов) в качестве растворителя УФ светом с длиной волны 254 нм приводит к формированию *N*-сульфонилсульфоксимины **7** с выходом 15–50% [38]. В случае диметилсульфида выход продукта **8** увеличивается до 48–55%. Предполагается, что реакция взаимодействия с ДМСО протекает через стадию промежуточного образования синглетного нитрена (рис. 14) [38], однако, не исключено, что **7** образуется в результате элиминирования молекулярного азота из аддукта 1,3-диполярного присоединения азида по связи  $\text{S}=\text{O}$  **7а** [3]. Стоит отметить, что в случае с диметилсульфидом (ДМС) в качестве растворителя нитрены действительно образуются [3].



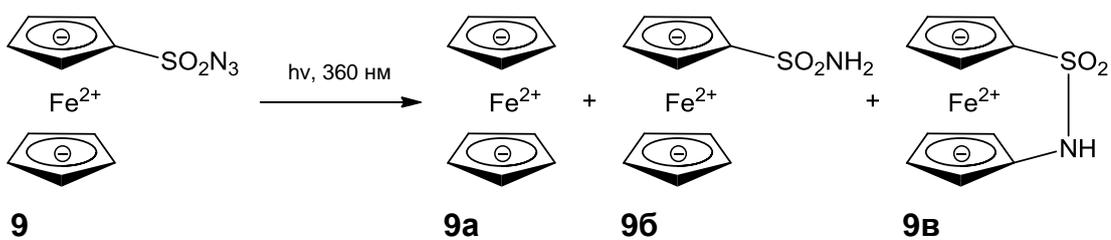
**Рис. 14.** Образование *N*-сульфонилсульфоксимины **6** и *N*-сульфонилсульфимины **7** в результате фотолиза сульфонилазидов в ДМСО и ДМС [38].

Применение Хойлем с соавт. фотолиза с низкой конверсией, а также разделения продуктов методом ВЭЖХ позволило охарактеризовать и провести количественное определение продуктов фотолиза *n*-толилсульфонилазида **1** в циклогексане и *n*-ксилоле [87]. Предполагается, что в ароматических растворителях происходит образование интермедиата **1г** (рис. 15), который при элиминировании молекулы *n*-ксилола превращается в **1д** и **1е**. Попытки доказать образование интермедиата **1г** путем связывания его в аддукт с малеиновым ангидридом, как диенофилом, по реакции Дильса-Альдера не увенчались успехом. Отметим, что механизм на рис. 15 схож с механизмом, предложенным Абрамовичем для термического расщепления метилсульфонилазида в бензоле [138].



**Рис. 15.** Предполагаемый механизм фотолиза *p*-толилсульфонилазида **1** в *n*-ксилоле [87].

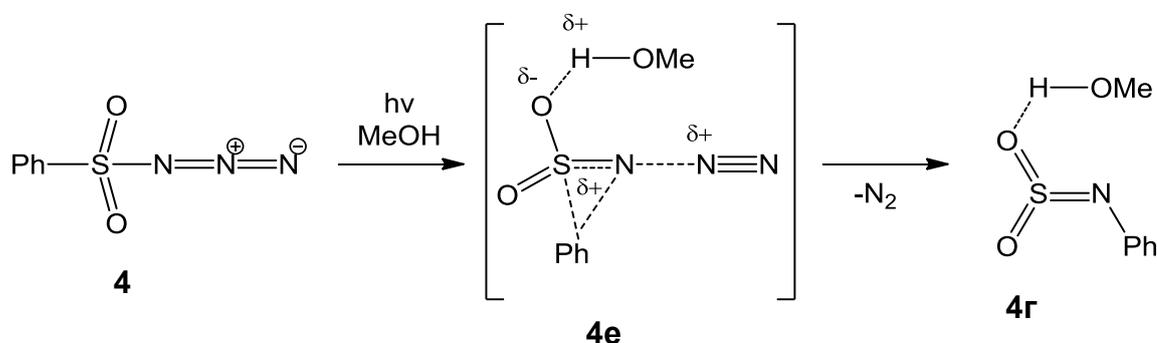
Ферроценилсульфонилазид **9** при облучении УФ светом с длиной волны 350 нм в циклогексане или бензоле гладко разлагается, приводя к формированию ферроцена **9а** (следы–25%), ферроценилсульфонамида **9б** (14–32%) и мостикового 1,1-диоксо[2]ферроценофантиазина **9в** (рис. 16) [139]. Выход продукта **9в** зависит от природы растворителя и составляет 67% в бензоле, 13.3% в циклогексане и 0% в ДМС и ДМСО [140].



**Рис. 16.** Продукты фотолиза ферроценилсульфонилазида **9** [139].

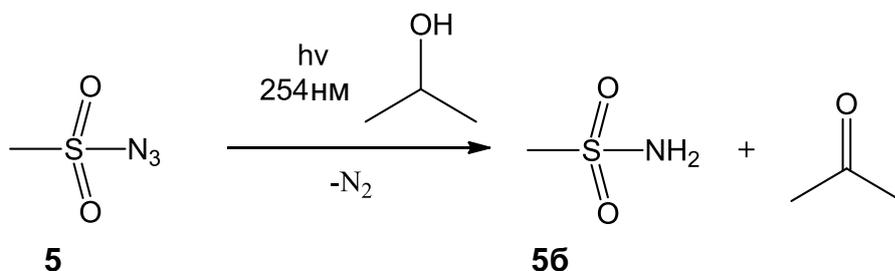
Следует отметить, что при термоллизе **9** в бензоле, циклогексане и циклогексене продукт **9в** не образуется, однако отмечено образование **9а** (2-20%) и **9б** (48-85%), а также продуктов внедрения ферроценилсульфонилнитрена по связям С–Н растворителей (8-24%) [140]. Термолиз ферроценилсульфонилазида **9**, вероятно, протекает через промежуточное образование металл-нитренового комплекса, в то время как при фотолизе образуется свободный нитрен. Примечательно, что сам ферроцен является хорошим гасителем люминесценции и фотосенсибилизатором, поэтому невозможно сделать вывод о мультиплетном состоянии ферроценилсульфонилнитрена в момент реакции [3]. Образование 1,1-диоксо[2]ферроценофантазина **9в**, вероятно, происходит посредством синглетного нитрена, поскольку на его выход не влияет концентрация гидрохинона и кислорода, растворенного в реакционной смеси.

Фотолиз сульфонилазидов в спиртах протекает с образованием продуктов внедрения сульфонилнитренов по связям О–Н и С–Н, отрыва атома водорода и перегруппировки Курциуса [82; 94; 141]. Как отмечается в работе [3], образование водородных связей в таких растворителях оказывает существенное влияние на протекание фотолиза сульфонилазидов. Так, при облучении УФ светом с длиной волны 254 нм фенилсульфонилазида **4** в метаноле, свободный нитрен может вовсе не образовываться в качестве интермедиата. Вместо этого установлено образование продукта перегруппировки Курциуса **4г** из связанного водородной связью комплекса фенилсульфонилазид – метанол **4е** (рис. 17) [82; 94].



**Рис. 17.** Образование продукта перегруппировки Курциуса **4г** из связанного водородной связью комплекса фенилсульфонилазид – метанол **4е** [82; 94].

В отличие от фенилсульфониазида, фотолиз метилсульфониазида **5** в изопропанолe УФ светом с длиной волны 254 нм или 366 нм в присутствии бензофенона в качестве фотосенсибилизатора приводит к количественному образованию метилсульфонамида **56** и ацетона (рис. 18) посредством радикальных превращений [141].



**Рис. 18.** Фотолиз метилсульфониазида **5** в изопропанолe [141].

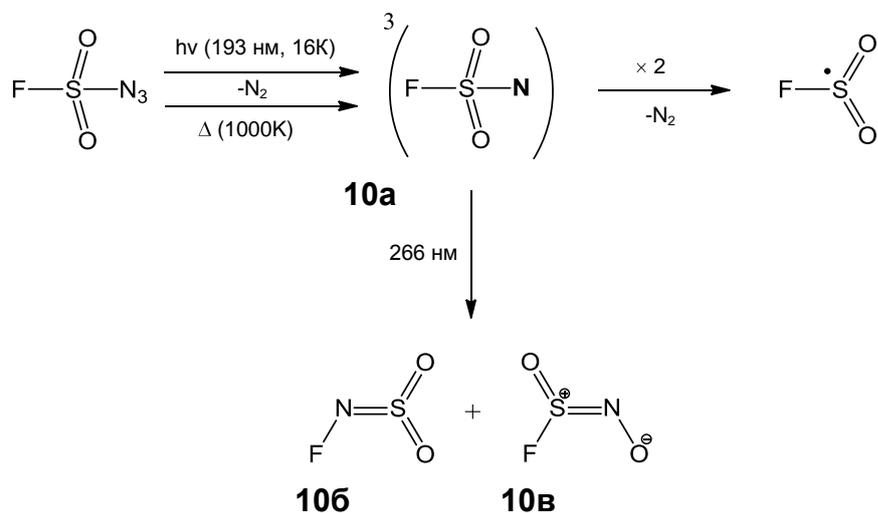
Фотолиз сульфонилазида **5** в изопропанолe является автофотосенсибилизированным, поскольку образующийся в ходе реакции ацетон поглощает свет при той же длине волны, что и азид. Эксперименты с использованием бензофенона в среде изопропанола достаточно сложны для интерпретации, так как радикалы могут образовываться и при участии бензофенона [141; 142]. Кроме того, в таком случае образование свободных триплетных нитренов также сомнительно [119].

Торимото с соавт. выполнен прямой и ацетофенон-сенсбилизированный фотолиз сульфонилазидов с использованием углеводородов в качестве растворителей вместо спиртов [83]. Прямой фотолиз метилсульфониазида в смеси 2-метилбутан – дихлорметан (1:1) приводит к образованию продуктов внедрения по первичным, вторичным и третичным С–Н связям 2-метилбутана в соотношении 1:4.2:9.6, соответственно. В присутствии ацетофенона происходит изменение селективности с образованием продуктов внедрения только по вторичным и третичным С–Н связям 2-метилбутана. Стоит отметить, что внедрение сульфонилнитренов по С–Н связям происходит только при участии синглетных нитренов, а не триплетных [91]. Таким образом, образование

продуктов внедрения по связям С–Н в присутствии фотосенсибилизаторов указывает на механизм, в который не вовлечены ни синглетные, ни триплетные нитрены [119]. Нестереоспецифичное С–Н внедрение также обнаружено при триплетно-сенсibilизированном фотолизе в смеси *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов [132]. Учитывая, что синглетные сульфонилнитрены внедряются по С–Н связям стереоспецифично, а триплетные не способны к участию в реакции внедрения, более вероятным является участие интермедиатов, природа которых отлична от нитреновой. В таком случае, более вероятным является радикальное С–Н внедрение посредством триплетного электронно-возбужденного состояния исходного азиды приводящее к изменению селективности в присутствии фотосенсибилизаторов [119].

Исследования в области фотолиза фторзамещенных сульфонилазидов в низкотемпературных инертных матрицах опубликованы в серии работ Зенга с соавт. [18; 19].

Облучение УФ светом с длиной волны 193 нм сульфонилазиды  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  **10** в низкотемпературных инертных матрицах по данным ИК, УФ/Вид и ЭПР спектроскопии приводит к образованию фторсульфонилнитрена  $\text{FSO}_2\text{N}$  **10a** в триплетном состоянии ( $X^3 A''$ ). При последующем облучении УФ светом с длиной волны 260–400 нм [18; 53]  $^3(\text{FSO}_2\text{N})$  в инертной матрице, наряду с классическим продуктом перегруппировки –  $\text{FNSO}_2$  **10б**, установлено образование необычного продукта нитрен–нитрозо перегруппировки Курциуса – нитрозосульфенилфторида,  $\text{FS}(=\text{O})\text{NO}$  **10в** ( $\lambda_{\text{max}} = 285$  и  $240$  нм). Данный эксперимент является первым экспериментальным доказательством образования *N*-сульфониаминов посредством перегруппировки Курциуса из сульфонилнитренов, о чем ранее высказывались лишь теоретические предположения [20; 21; 25; 44; 94]. Суммарная схема термических и фотохимических превращений  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  [18] представлена на рис. 19.

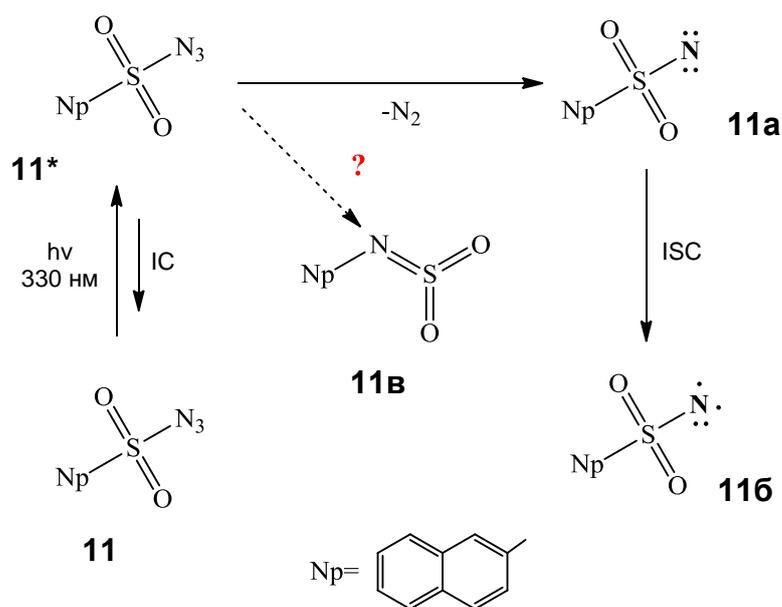


**Рис. 19.** Схема термических и фотохимических превращений  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  [18].

Аналогичным образом изучена фотохимия трифторметилсульфонилазида,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  [19]. Изолированный в неоновой матрице при 6 К продукт фотолиза –  ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  – охарактеризован методами ИК и ЭПР спектроскопии и при повторном облучении ( $\lambda_{\text{ex}} = 260 - 400$  нм) также претерпевает перегруппировку Курциуса с образованием  $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{NO}$  и  $\text{CF}_3\text{NSO}_2$ . Образование последнего также установлено в результате термолиза  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  [61]. Однако, как отмечают авторы [19], состав продуктов перегруппировки Курциуса при термолизе и фотолизе  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  отличается от состава продуктов, обнаруженных при изучении  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  аналогичными методами. Для  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  основным продуктом фотохимических превращений является  $\text{FS}(\text{O})\text{NO}$ , в то время как  $\text{FNSO}_2$  образуется лишь в минорных количествах. Ни один из вышеприведенных интермедиатов не обнаружен в результате термолиза  $\text{FSO}_2\text{N}_3$  [18]. Примечательно, что в результате фотолиза  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  зарегистрировано также образование двух новых интермедиатов  $\text{CF}_2\text{N}=\text{SO}_2\text{F}$  и  $\text{FSNO}$ , наряду с  $\text{CF}_2\text{NF}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3\text{NO}$  и  $\text{SO}$  в качестве побочных продуктов [19].

Платц с соавт. внесли существенный вклад в изучение фотолиза сульфонилазидов и исследование кинетических параметров нитренов благодаря применению метода фемтосекундной ИК спектроскопии с УФ облучением (временное разрешение  $\sim 100$  фс) при исследовании фотохимии 2-нафтил-

сульфонилазида **11** (рис. 20) [20]. В результате проведенных исследований авторам впервые удалось зарегистрировать в ИК спектре первое возбужденное синглетное  $S_1$  состояние сульфонилазида **11\*** и определить время его жизни, которое составило  $32 \pm 2$  пс в  $CCl_4$  и  $4.3 \pm 0.1$  пс в  $CH_2Cl_2$ , что примерно в 20 раз меньше времени жизни  $S_1$  состояния его карбонильного аналога ( $690 \pm 60$  пс и  $70 \pm 6$  пс, соответственно) [23]. В результате протекания внутренней конверсии (IC, электронный переход  $S_1 \rightarrow S_0$ ) 42% и 60% молекул 2-нафтилсульфонилазида возвращаются в свое исходное основное состояние из  $S_1$  состояния в  $CCl_4$  и  $CH_2Cl_2$ , соответственно. Остальная часть электронно-возбужденных молекул азида (58% и 40%, соответственно) расходуется на образование синглетного нитрена и продукта перегруппировки Курциуса. Триpletное электронно-возбужденное состояние  $T_1$  2-нафтилсульфонилазида в данном эксперименте не обнаружено [20].



**Рис. 20.** Фотохимические превращения 2-нафтилсульфонилазида **11** [20].

В результате диссоциации  $N_\alpha=N_\beta$  связи в 2-нафтилсульфонилазиде **11** при УФ облучении светом с длиной волны 330 нм, во время разрешенного ИК спектра обнаружена полоса при  $1347 \text{ см}^{-1}$  ( $CCl_4$ ), на основании квантово-химических расчетов отнесенная к синглетному нитрену,  $^1(2-C_{10}H_7SO_2N)$  **11a**, которая возникает при  $\sim 100$  пс после облучения и исчезает с временной константой

700±300 пс [20]. В результате интеркомбинационной конверсии (ISC)  $^1(2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N})$  **11a** в ИК спектре возникает новая полоса при 1340 см<sup>-1</sup>, соответствующая триплетному нитрену,  $^3(2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N})$  **11б**, сигнал которого устойчив на протяжении >2 нс.

Наряду с образованием  $^1(2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N})$  **11a**, во время разрешенном ИК спектре появляются полосы колебаний продукта перегруппировки Курциуса, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2$  **11в**. Мониторинг его образования осуществлялся по полосе 1293 см<sup>-1</sup> [20]. 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2$  образуется в интервале 150 пс после УФ облучения, а интенсивность сигнала устойчива вплоть до 3 нс (предел временной задержки между импульсами облучения и детектирования в эксперименте). Важным выводом данного эксперимента является то, что синглетный 2-нафтилсульфонилнитрен не является предшественником продукта перегруппировки Курциуса, 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2$ , поскольку временная константа распада первого (700±300 пс) намного больше временной константы формирования (150 пс) последнего [20]. Основываясь на кинетическом профиле полосы 1293 см<sup>-1</sup> авторы заключают, что прекурсором 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2$  в данном случае является  $S_1$  состояние азида. Следует отметить, что найденная временная константа формирования 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2$  в пять раз превышает время жизни  $S_1$  состояния 2- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$ .

Дженкс с соавт. исследовали сульфилимины (*N*-(метил- и *N*-(*n*-толилсульфонил)добензотиофенсульфилимины, рис. 4ж) в качестве альтернативных прекурсоров сульфонилнитренов с помощью наносекундной время разрешенной ИК спектроскопии, химического анализа продуктов фотолиза и квантово-химических расчетов. [21]. Однако, ни синглетный, ни триплетный сульфонилнитрены не были зарегистрированы в ИК спектре из-за недостаточного временного разрешения прибора (50 нс) [20]. Анализ продуктов фотолиза показал наличие следов *N*-сульфонилазепина в результате атаки синглетным нитреном добензотиофена, а также сульфониламидов, как основных фотопродуктов, образующихся в ходе превращений триплетных нитренов. При использовании сульфилиминов в качестве фотопрекурсоров не были обнаружены и продукты

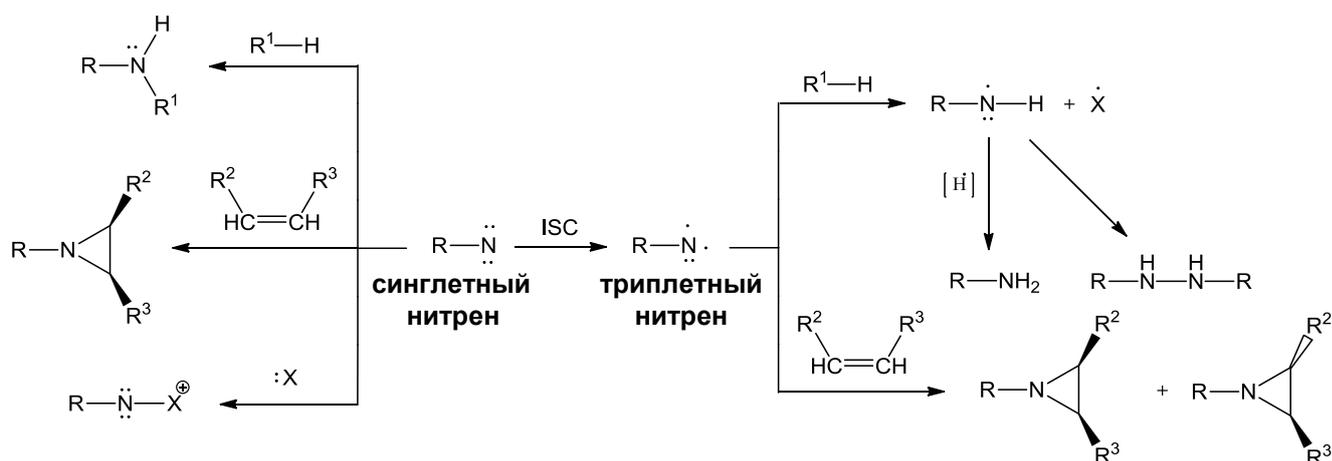
перегруппировки Курциуса [21]. Данное обстоятельство указывает на то, что сульфонилнитрены ни в синглетном, ни в триплетном состоянии не склонны к перегруппировке Курциуса в растворе при комнатной температуре [20].

Важно отметить, что природа и распределение стабильных продуктов, образующихся в результате фотолиза метилсульфонилазида **5** ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ ) [83] и *N*-(метилсульфонил)добензотиофенсульфилимина [21], как отмечается в работе [20], существенно отличается и связана с протеканием побочных процессов (например, перегруппировки Курциуса) в электронно-возбужденном состоянии сульфонилазида или с изменением первоначального соотношения синглетного и триплетного сульфонилнитренов. В случае фотолиза сульфилиминов (на примере *N*-(*n*-толилсульфонил)добензотиофенсульфилимина) доля образующихся триплетных нитренов больше, чем при фотолизе сульфонилазидов [21].

#### **1.4. Реакционная способность и химические свойства сульфонилнитренов**

Сульфонилнитрены являются высокореакционноспособными интермедиатами, что проявляется в крайне коротком времени их жизни, особенно в синглетном состоянии [21], поэтому их химические свойства неразрывно связаны с методами их генерации (см. п. 1.3). При изучении реакционной способности нитренов с использованием сульфонилазидов в качестве прекурсоров [6] возникает и проблема, связанная с низким квантовым выходом сульфонилнитренов [20], а также, образованием трудноидентифицируемых аморфных продуктов [4; 6; 94].

В синглетном состоянии сульфонилнитрены выступают в качестве сильных электрофилов и способны присоединяться по  $\pi$ -связям, внедряться по C–N и X–N связям, а также образовывать ковалентную связь с неподеленной электронной парой гетероатомов [17]. В триплетном состоянии сульфонилнитрены выступают в качестве 1,1-бирадикалов (рис. 21) [17]. Реакции каталитического азиридирования и присоединения нитренов по C–N связям рассмотрены в обзоре [75].



**Рис. 21.** Общая схема превращений синглетных и триплетных нитренов [17].

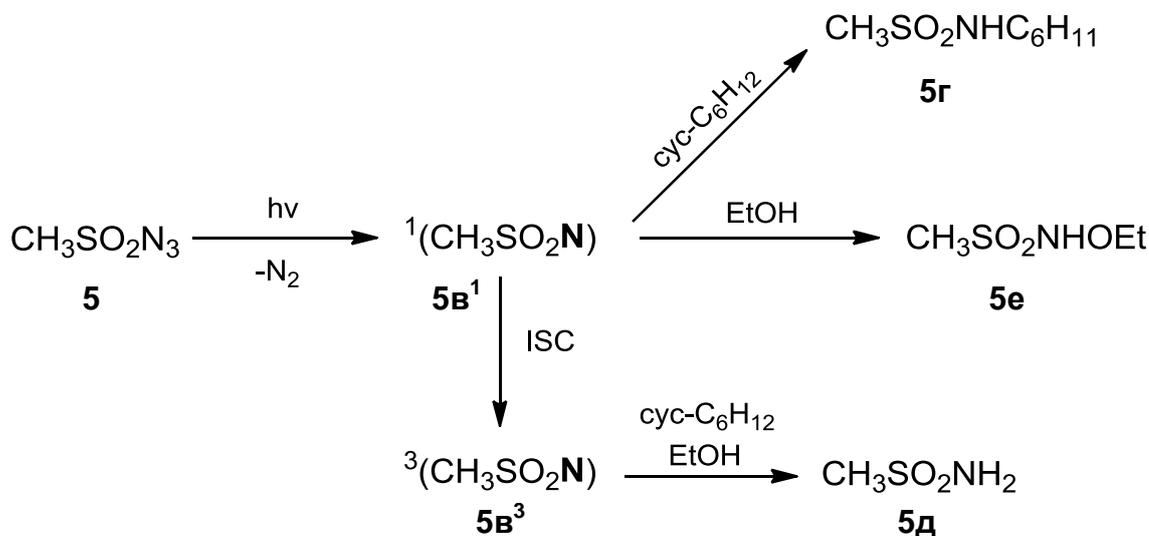
Несмотря на то, что основным состоянием сульфонилнитренов является триплетное состояние, термолиз и фотолиз сульфонилазидов приводит к образованию малых количеств продуктов триплетной природы [4; 6; 44; 86; 87; 96]. Отметим, что возможность протекания реакций в электронно-возбужденном состоянии сульфонилазидов при их фотолизе [4; 6; 82; 94; 95], а также элиминирование молекулярного  $\text{SO}_2$  при термолизе [6; 90–93] усложняет интерпретацию образования продуктов. Тем не менее, об образовании продуктов реакций с участием сульфонилнитренов сообщается во многих работах по изучению термолиза и фотолиза сульфонилазидов (см. п. 1.3.1 и п. 1.3.2) [4; 6; 25; 44; 47; 82–95].

#### 1.4.1. Внедрение по $\sigma$ -связям C–H и X–H

Внедрение по связям  $\sigma$ -связям C–H, C–C и X–H (где X = O, S, N и др.) характерно только для нитренов в синглетном состоянии [4], в то время как в триплетном состоянии наиболее вероятным является гомолитический разрыв атакуемой связи с образованием радикальной пары [143].

Внедрение синглетного метилсульфонилнитрена **5в**<sup>1</sup> по связям C–H и O–H обнаружено при фотолизе метилсульфонилазида **5** [83; 84]. Облучение **5** в смеси циклогексан – дихлорметан (1:1) при 0°C приводит к образованию *N*-(цикло-

гексил)метилсульфонамида **5г** (18%) и метилсульфонамида **5д** (38%), в то время как в этаноле образуется *N*-(этокс)метилсульфонамид **5е** (49%), рис. 22 [4; 83]. Метилсульфонамид **5д** образуется в результате отрыва атома водорода от молекулы растворителя триплетным нитреном **5в<sup>3</sup>** [4]. Фотолиз **5** в смеси этанол–циклогексан (1:1) приводит к образованию продуктов **5г** (14%) и **5е** (35%) [83]. Анализ соотношения продуктов показывает, что относительная реакционная способность связи O–H по сравнению с C–H по отношению к **5в<sup>1</sup>** в 29 раз выше [83].



**Рис. 22.** Фотолиз **5** в этаноле и циклогексане [83].

Фотолиз **5** в смеси 2-метилбутан – дихлорметан (1:1) приводит к образованию продуктов внедрения **5в<sup>1</sup>** по первичным, вторичным и третичным C–H связям 2-метилбутана в соотношении 1:4.2:9.6, соответственно, см. п. 1.3.2 [83]. В то время как при термоллизе метил- и пентилсульфонилазидов в 2,4-диметилпентане приводит к соотношению продуктов 1:2.3:6.0, соответственно [84]. Внедрение нитрена **5в<sup>1</sup>** по третичным C–H связям *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексана происходит строго стереоспецифично и указывает на синхронный механизм внедрения [4; 84].

УФ облучение *n*-толилсульфонилазида **1** в циклогексане приводит к образованию *N*-циклогексил-*n*-толилсульфониламида **1в** и *n*-толилсульфониламида **1г** с квантовым выходом 0.45 и 0.018, соответственно, [87], в то время как в

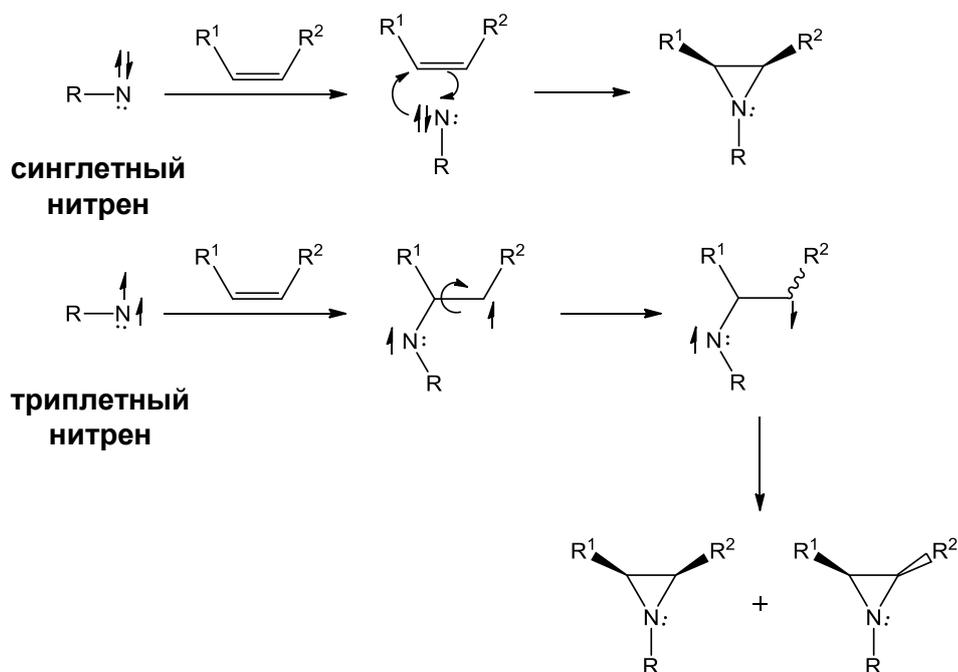
пропаноле-2 образуется преимущественно **1г** (0.56) [87]. Образование **1в** (58%) и **1г** (5%) также обнаружено при термоллизе азида **1** [92; 93].

Реакции сульфонилнитренов с ароматическими углеводородами изучены Абрамовичем с соавт. [6; 95; 96; 98; 123] и др. [87; 97]. Основным продуктом таких взаимодействий являются *N*-арилсульфониламиды, при этом в некоторых случаях отмечено образование азепинов в качестве интермедиатов [6; 95; 96].

#### 1.4.2. Присоединение к алкенам

Присоединение синглетных нитренов к олефинам по  $\pi$ -связи строго стереоспецифично и протекает по синхронному механизму, в то время как в результате атаки двойной связи алкена триплетным нитреном на первой стадии образуется аддукт с сохранением мультиплетности в котором возможно вращение вокруг  $\sigma_{C-C}$  связи, что в конечном итоге приводит к смеси *цис*- и *транс*-азиридинов (рис. 23) [6; 144–146]. Присоединение нитренов и “нитреноидов” к алкенам рассматривается как  $[C_2+N_1]$  реакция в синтезе гетероциклов [146].

Необходимо отметить, что при использовании азидов в качестве прекурсоров сульфонилнитренов наблюдается 1,3-диполярное присоединение азидов к алкенам с образованием 1,2,3-триазилинов, превращающихся далее в азиридины в результате элиминирования молекулярного азота [17; 144]. Образование 1,2,3-триазилинов протекает при более низких температурах (70°C), чем образование нитрена (>100°C) [17; 144]. Фотолиз сульфонилазидов в олефинах обычно приводит к полимеризации последних [17]. Поэтому, на практике используют иные прекурсоры сульфонилнитренов, природа которых отлична от азидов (см. рис. 4).

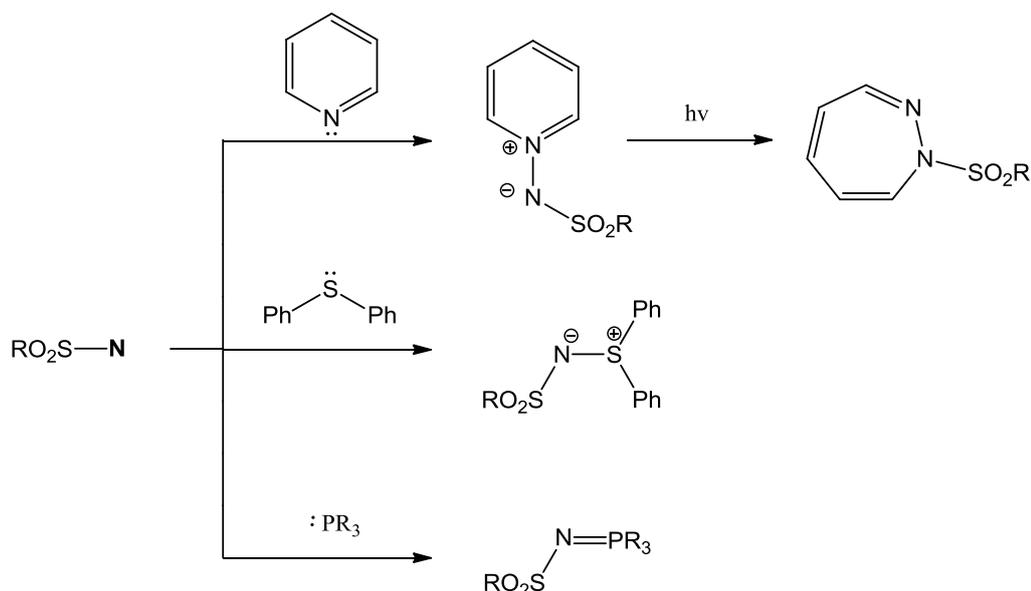


**Рис. 23.** Механизм присоединения синглетных и триплетных нитренов к олефинам.

Фотолиз *N*-(*n*-толилсульфонил)добензотиофенсульфилимина (TsNDBTS, рис. 4ж) в присутствии циклических олефинов приводит к образованию *N*-(*n*-толил)сульфонилазиридинов с выходом 57–66% [21]. В *цис*- и *транс*-4-октенах (10% в MeCN) образуется смесь *цис/транс*-азиридинов в соотношении 1:2 в обоих случаях. При увеличении концентрации *цис*-4-октена от 12 мМ до 4.3 М выход азиридинов увеличивается от 43 до 91%, а стереоселективность (*цис/транс*) возрастает от 1:1.55 до 1:1.9, соответственно. Как отмечают авторы [21], фотолиз TsNDBTS по сравнению с TolSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> приводит к формированию исключительно триплетного нитрена, который образуется из триплетного электронно-возбужденного состояния молекулы TsNDBTS. Схожие результаты были получены при фотолизе *N*-(метилсульфонил)добензотиофенсульфилимина (MsNDBTS) [21], однако, при увеличении концентрации *цис*-4-октена от 12 мМ до 0.89 М выход азиридинов увеличился от 74 до 97%, а стереоселективность (*цис/транс*) уменьшилась от 1:1.87 до 1:1.71, соответственно.

### 1.4.3. Реакции синглетных нитренов с нуклеофилами

Поскольку синглетные нитрены являются электрофилами, они способны взаимодействовать с незаряженными нуклеофилами X: с образованием аддуктов  $\text{RSO}_2\text{-N}^-\text{-X}^+$  [17]. Как показано Абрамовичем с соавт. [85], такая реакция протекает в присутствии свободных нитренов. Взаимодействие синглетных сульфонилнитренов с пиридинами впервые описано Курциусом с соавт. (рис. 24) [147–151]. Впоследствии данный метод нашел применение в синтезе *N*-иминов, выход которых мал и составляет 5-30% [25; 85; 147; 152]. Пиридинимины способны претерпевать расширение цикла с образованием 1,2-дiazепинов [17; 85].



**Рис. 24.** Взаимодействие синглетных сульфонилнитренов с *N*-, *S*- и *P*-нуклеофилами [17; 79].

Взаимодействие сульфонилнитренов с *S*-нуклеофилами (ДМС и ДМСО) было описано ранее в п. 1.3.2 (рис. 14). Реакции сульфонилнитренов с *S*- и *P*-нуклеофилами ( $\text{PR}_3$ , где  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{OEt}$  и  $\text{OPh}$ ) в качестве ловушек синглетных нитренов описаны в [79], рис. 24. Выход сульфилимидов и иминофосфоранов при этом составляет 55–77% [79].

#### 1.4.4. Практическое применение. Фотоаффинное маркирование и модификация полимеров

Сульфонилнитрены в триплетном состоянии способны выступать в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров благодаря своей радикальной природе [17; 154], в то время как способность синглетных сульфонилнитренов внедряться по С–Н связям успешно применена для сшивания поливинилхлорида и поливиниловых эфиров, а также акрилатных полимеров [124; 153; 154].

Применение сульфонилнитренов в качестве модифицирующих агентов способствует изменению физических свойств полимерных материалов [155]. Применение сульфонилазидов для модификации эластомеров за счет сшивания полимерных цепочек позволяет уменьшить деструкционное воздействие свободных радикалов [124; 156]. Химическая модификация нефункционализированных полиолефинов *n*-толилсульфонилазидом по  $C_{sp^3}$ –Н связям протекает в достаточно жестких условиях [157]. В случае наличия в полимере ароматической  $C_{sp^2}$ –Н связи, как, например, в полифенилен-терефталамиде (Кевлар) [158], функционализация полимера начинается при 120°C.

Исследования показали, что нитрены (особенно арилнитрены) являются мощным средством для фотоаффинного маркирования биополимеров (белков, ДНК и др.) [110; 159; 160]. Для этого предпочтительным является более реакционноспособное синглетное состояние нитрена [159], в то время как основным состоянием сульфонилнитренов является триплетное, поэтому, применение сульфонилнитренов в данной области весьма ограничено [159].

Подводя итог проведенного литературного обзора, следует отметить возрастающий интерес изучения сульфонилнитренов во многом связанный с применением новейших физико-химических методов анализа и развитием квантово-химических методов расчета. Ввиду короткого времени жизни наиболее информативными методами обнаружения сульфонилнитренов являются

матрично-изоляционная ЭПР и ИК спектроскопия, а также фемтосекундная ИК спектроскопия. Различия в реакционной способности синглетных и триплетных сульфонилнитренов позволяют получать широкий спектр продуктов превращений с их участием. Важное значение среди которых имеет прямая функционализация связей  $C_{sp^3}-N$  и  $C_{sp^2}-N$  открывающая путь получения функциональных *N*-замещенных алкил-, алкенил- и ариламинов, а также образование азиридинов при взаимодействии с олефинами.

Во второй главе диссертации обсуждены полученные автором результаты по 1) сравнительному изучению энергий синглет-триплетного расщепления  $\Delta E_{ST}$  в карбенах и нитренах с широким спектром заместителей квантово-химическими методами расчета; 2) теоретическому анализу формирования сульфонилнитренов из прекурсоров различной природы, таких как азиды  $RSO_2N_3$ , *N*-галогенсульфонамиды  $RSO_2NHHal$  и их соли  $RSO_2NNaCl$ , *N*-гидроксисульфонамиды  $RSO_2NHOH$ , а также сульфоимино- $\lambda^3$ -иоданы  $ArI=NSO_2R$  и -броманы в результате элиминирования  $N_2$ ,  $NHal$ ,  $NaHal$ ,  $HOH$  и  $ArI(Br)$ , соответственно; 3) экспериментальному изучению генерации сульфонилнитренов из азидов с применением фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии и 4) изучению механизмов реакций сульфонилнитренов в синглетном и триплетном состоянии с этиленом и 1,3-бутадиеном.

## ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ СУЛЬФОНИЛНИТРЕНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОЛЕФИНАМИ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

### 2.1. Энергия синглет – триплетного расщепления $\Delta E_{ST}$ в карбенах и нитренах

Как было показано ранее в п. 1.4 реакционная способность нитренов, а также карбенов, принципиальным образом определяется тем, в каком мультиплетном состоянии он находится. В наиболее общем представлении, типичными реакциями карбенов и нитренов являются присоединение по кратным связям (синглет/триплет) и внедрение по X–H связям (синглет), наряду с димеризацией (триплет) и перегруппировками в более устойчивые структуры (синглет/триплет). Поэтому, определение мультиплетности того или иного секстетного интермедиата в основном состоянии играет решающую роль в изучении реакций с их участием.

Здесь, основным параметром позволяющим предсказать реакционную способность карбенов и нитренов является величина энергии синглет – триплетного расщепления  $\Delta E_{ST} = E_{\text{синглет}} - E_{\text{триплет}}$ , зависящая от природы заместителя при секстетном центре и показывающая насколько синглетное (триплетное) состояние лежит ниже/выше триплетного (синглетного) состояния. Положительные значения  $\Delta E_{ST}$  указывают на принадлежность триплетного состояния в качестве основного, а отрицательные – синглетного.

Величина  $\Delta E_{ST}$  может быть определена как теоретически на основании квантово-химических расчетов так и экспериментально. На основании результатов фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) определено значение  $\Delta E_{ST}$  простейшего нитрена – имидогена (NH) которое составляет 36 ккал/моль [161; 162]. Аналогичным образом получена величина 9.05 ккал/моль для метилена

(CH<sub>2</sub>) [163]. Таким образом, в обоих случаях триплетное состояние является основным.

Как следует из анализа табл. 1 представленной в работе [164], в литературе имеется большое количество работ посвященных поиску основных состояний различных карбенов и нитренов и определению синглет – триплетного расщепления. Однако, анализ влияния эффектов заместителя на относительную стабильность синглетных/триплетных карбенов и нитренов затруднен в связи с тем, что величина  $\Delta E_{ST}$  определена с использованием различных уровней теории.

Поэтому в данной работе преследовалась цель изучить влияние заместителей в сериях карбенов и нитренов на величину  $\Delta E_{ST}$  в рамках одного метода с использованием теории функционала плотности (функционал B3LYP [165; 166]) и базисного набора 6-31+G(d). Величина  $\Delta E_{ST}$  некоторых представителей карбенов и нитренов также рассчитана методом связанных кластеров CCSD(T) с базисным набором aug-cc-pVTZ, который является “золотым стандартом” *ab initio* методов расчета [164]. Следует заранее отметить, что результаты расчетов B3LYP/6-31+G(d) сопоставимы с результатами более точных времязатратных расчетов CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. В качестве электронной конфигурации синглетного нитрена использовано состояние с закрытой оболочкой.

### 2.1.1. Карбены

Основным состоянием метилена и других алкилкарбенов является триплет, при этом  $\Delta E_{ST}$  резко уменьшается при переходе от метилена к метилкарбену (табл. 2, а также [167; 168]) и далее по мере увеличения длины алкильного радикала. Стоит отметить, что для CMe<sub>2</sub> расчеты на уровне CCSD(T) с базисным набором ANO (Atomic Natural Orbitals) предсказывают практически одинаковые энергии синглетного и триплетного состояний (1.4 ккал/моль, [169]). Однако, синглетный характер 2-адамантилидена, как представителя диалкилкарбенов, подтвержден методом матричной спектроскопии [170].

Энергии синглет-триплетного расщепления ( $\Delta E_{ST}$ , ккал/моль) алкил- и галоген(алкил)карбенов рассчитанные на уровне B3LYP/6-31+G(d)

Карбен	$\Delta E_{ST}$	Карбен	$\Delta E_{ST}$
$\text{CH}_2$	12.8 12.2 <sup>a</sup>	$\text{C(H)CH}_2\text{F}$	-0.1
$\text{C(H)Me}$	5.5	$\text{C(H)CHF}_2$	8.3 <sup>б</sup>
$\text{C(H)Et}$	4.0	$\text{C(H)CF}_3$	11.0
$\text{C(H)Bu}^n$	2.1	$\text{C(H)CH}_2\text{Cl}$	8.0
$\text{CHF}$	-12.2 -11.8 <sup>a</sup>	$\text{C(H)CHCl}_2$	5.4
$\text{CHCl}$	-2.9 -3.5 <sup>a</sup>	$\text{C(H)CCl}_3$	3.8 <sup>б</sup>
$\text{CHBr}$	-2.7	$\text{C(H)CH}_2\text{Br}$	4.2
$\text{CF}_2$	-52.3 -53.3 <sup>a</sup>	$\text{C(H)CHBr}_2$	3.1
$\text{CCl}_2$	-17.5 -17.2 <sup>a</sup>	$\text{C(H)CBr}_3$	0.8 <sup>б</sup>
$\text{CBr}_2$	-14.8		

<sup>a</sup>CCSD(T)/aug-cc-pVTZ; <sup>б</sup>B3LYP/6-31+G(d)//HF/6-31+G(d).

Простейшие представители моно- и дигалогенкарбенов характеризуются синглетным состоянием в качестве основного, при этом  $\Delta E_{ST}$  имеет большие абсолютные значения для дигалогенкарбенов и увеличивается с возрастанием порядкового номера галогена (табл. 2). Экспериментальные значения  $\Delta E_{ST}$  резко увеличиваются в ряду  $\text{CF}_2$  ( $-54 \pm 3$  ккал/моль)  $\ll$   $\text{CCl}_2$  ( $-3 \pm 3$  ккал/моль)  $\leq$   $\text{CBr}_2$  ( $-2 \pm 3$  ккал/моль)  $\leq$   $\text{Cl}_2$  ( $1 \pm 3$  ккал/моль) [171]. Значительная разница экспериментальных [171] и теоретических значений  $\Delta E_{ST}$  (см. табл. 2 и [167]) за исключением  $\text{CF}_2$  детально рассмотрены в [172].

Для карбенов с атомом галогена удаленным от секстетного центра возможна перегруппировка с образованием соответствующего алкена. Так, в процессе оптимизации методом B3LYP (в отличие от метода Хартри-Фока, HF) синглетных трихлорметил- и трибромметилкарбенов обнаружена перегруппировка в трихлор- и трибромэтилен ( $\text{CHCX}_3 \rightarrow \text{XHC}=\text{CX}_2$ , где X = Cl, Br), соответственно. Поэтому, расчет приближенного значения  $\Delta E_{ST}$  был выполнен на уровне B3LYP/6-31+G(d)//HF/6-31+G(d) (табл. 2).

Примечательно, что в случае синглетного карбена  $C(H)CHF_2$  возможно протекание перегруппировки с образованием 1,1- или 1,2-дифторэтилена, однако, в процессе оптимизации обнаружена лишь 1,2-миграция атома водорода приводящая к образованию  $CH_2=CF_2$ . 1,2-Миграция атома водорода/галогена не обнаружена для моно-  $C(H)CH_2X$  и дигалогенметилкарбенов  $C(H)CHX_2$ , где  $X = Cl, Br$  и трифторметилкарбена.

Анализ табл. 2 показывает, что влияние природы и числа атомов галогена в карбенах  $C(H)CH_nHal_{3-n}$  на величину  $\Delta E_{ST}$  носит нелинейный характер, а в случае  $C(H)CH_2Hal$  проходит через максимум ( $Hal = Cl$ ). Карбены:  $C(H)CH_2Hal$ ,  $C(H)CHHal_2$  и  $C(H)CHHal_3$  имеют триплетное основное состояние, а значение  $\Delta E_{ST}$  растет с увеличением числа атомов фтора:  $-0.1 < 8.3 < 11.0$  ккал/моль, в то время как для хлора и брома наблюдается обратная зависимость.

Результаты расчетов  $\Delta E_{ST}$  некоторых *O*-, *S*-, *N*- и *Si*-содержащих карбенов представлены в табл. 3. Простейший кислородсодержащий карбен изученный методом матричной изоляционной спектроскопии, гидроксиметилен  $C(H)OH$ , имеет синглетное основное состояние, относительно стабилен и перегруппировывается в формальдегид с периодом полураспада 2 ч при 11 К ( $\Delta H^\ddagger$  30 ккал/моль) [173]. Его гомолог, метоксикарбен  $C(H)OMe$ , также имеет синглетное основное состояние, лежащее значительно выше его изомера – метилгидроксикарбена  $C(Me)OH$  [174]; величина  $\Delta E_{ST}$  метоксикарбена немного меньше таковой гидроксиметилена. Ослабление электронодонорного эффекта атома кислорода при переходе к ацетоксикарбену оказывает значительное влияние на геометрию синглетного состояния [4], что приводит к уменьшению  $\Delta E_{ST}$ . Конгенеры гидроксиметилена – меркапто- и селенокарбены изучены с применением высокоуровневых расчетов, вплоть до CCSDT(Q)/aug-cc-pCV5Z [175], и имеют синглетное основное состояние, однако, в отличие от гидроксиметилена не перегруппировываются в тио- и селеноформальдегид.

Энергии синглет-триплетного расщепления ( $\Delta E_{ST}$ , ккал/моль) некоторых *O*-, *S*-, *N*- и *Si*-содержащих карбенов рассчитанные на уровне B3LYP/6-31+G(d)

Карбен	$\Delta E_{ST}$	Карбен	$\Delta E_{ST}$	Карбен	$\Delta E_{ST}$
C(H)OH	-24.0	C(H)N(Me) <sub>2</sub>	-35.8	C(H)C(O)H	11.6
C(H)OMe	-21.0	C(H)NHNH <sub>2</sub>	-57.2	C(H)C(O)Me	4.2
C(H)OAc	-13.1	C(H)SiH <sub>3</sub>	22.0	C(H)C(O)OH	17.2
C(H)SH	-19.6	C(H)SiCl <sub>3</sub>	21.7	C(H)C(O)OMe	4.9
C(H)SMe	-16.7	C(H)NO <sub>2</sub>	-2.7	C(H)C(O)NH <sub>2</sub>	17.9
C(H)NH <sub>2</sub>	-41.2	C(H)SO <sub>2</sub> Me	-1.4	C(H)C(O)F	18.0
C(H)NHMe	-35.4		-5.4 <sup>a</sup>	C(H)C(S)H	25.0

<sup>a</sup>MP2/aug-cc-pVTZ.

Величины  $\Delta E_{ST}$  аминокарбена и его моно- и диметилированного аналога сравнимы и указывают на синглетное основное состояние (табл. 3). В гидразинилкарбене абсолютная величина  $\Delta E_{ST}$  значительно больше вследствие стабилизации синглетного состояния более электронодонорным атомом азота.

Несмотря на легкость протекания перегруппировки нитрокарбеном CHNO<sub>2</sub> [176] его синглетное и триплетное состояния могут быть локализованы на ППЭ. Синглетный CHNO<sub>2</sub> немного стабильнее триплетного за счет электронодонорного эффекта нитро группы ( $\Delta E_{ST} = -2.7$  ккал/моль). Для метилсульфонилкарбена синглетное состояние также лежит ниже триплетного (табл. 3). В отличие от нитрокарбена геометрические и электронные параметры синглетного и триплетного состояний метилсульфонилкарбена сильно отличаются [164].

Силил- и трихлорсилилкарбены характеризуются триплетным основным состоянием и сравнимыми значениями  $\Delta E_{ST}$  (~22 ккал/моль, табл. 3). Стоит отметить, что синглетный силилкарбен является менее стабильным, чем его изомер H<sub>2</sub>C=SiH<sub>2</sub> ( $\Delta E = 70$  ккал/моль) [177]. Формилкарбен, а также другие карбонилзамещенные карбены и их производные также имеют триплетное основное состояние, лежащее на 4–25 ккал/моль ниже синглетного (табл. 3). Значение  $\Delta E_{ST}$  рассчитанное на уровне B3LYP для цианокарбена CH(C≡N)

составляет 15.8 ккал/моль (триплет), что сопоставимо с результатами более точного CASPT2//CASSCF расчета с базисным набором aug-cc-pVTZ (17.0 ккал/моль) [178]. Кроме того, оба значения находятся в доверительном интервале экспериментально обнаруженного значения  $\Delta E_{ST}$   $11.1 \pm 5.8$  ккал/моль [179].

### 2.1.2. Нитрены

Основное состояние простейшего нитрена – имидогена, NH – триплет, при этом значение  $\Delta E_{ST}$  намного больше, чем в метиле (см. табл. 2 и 4). Метод B3LYP/6-31+G(d) предсказывает значение 51.3 ккал/моль, что на ~20 ккал/моль больше экспериментально определенного значения [161; 162]. Завышение  $\Delta E_{ST}$  связано с высокой симметричностью молекулы NH, синглетное состояние которой не может быть классифицировано как состояние с открытой или закрытой оболочкой, поскольку они имеют примерно одинаковую энергию [5].

Метилнитрен и алкилнитрены  $NCH_2R$  стабильны в триплетном состоянии, в то время как в синглетном состоянии экзотермически перегруппировываются в соответствующие валентно-насыщенные имины  $HN=CHR$  [180]. Расчеты CASPT2(12,11)/cc-pVTZ//CASSCF(12,11)/cc-pVTZ показывают, что локальный минимум энергии синглетного метилнитрена отделен от глобального минимума отвечающего метиленимину барьером в 3.8 ккал/моль [181]. Величина  $\Delta E_{ST}$  для метилнитрена составляет 35 ккал/моль (CASSCF/MP2/6-31G\*) [182] и 27 ккал/моль для этилнитрена (CAS/MP2/cc-pVTZ//CAS/cc-pVDZ + ZPE) [183].

Галогеннитрены имеют триплетное основное состояние и характеризуются высокими значениями  $\Delta E_{ST}$  равными ~40 ккал/моль (табл. 4). Галогеналкилнитрены  $NCH_nX_{n-3}$  (где X = F, Cl, Br; n = 0–2) также стабильны в триплетном состоянии. Оптимизировать геометрии нитренов с  $CCl_3$ ,  $CHBr_2$  и  $CBr_3$  заместителями при нитреновом атоме азота в синглетном состоянии не удалось, молекулы распались на атомы при попытке оптимизации, поэтому минимум потенциальной энергии обнаружить не удалось. Для синглетного нитрена  $NCHCl_2$

наблюдалась перегруппировка в имин  $\text{CHCl}=\text{NCl}$  с 1,2-миграцией атома хлора вместо атома водорода. Противоположная тенденция обнаружена для синглетных нитренов  $\text{NCHF}_2$  и  $\text{NCH}_2\text{F}$ , которые перегруппировывались в  $\text{CF}_2=\text{NH}$  и  $\text{CHF}=\text{NH}$ , соответственно, с 1,2-миграцией атома водорода. В синглетном состоянии бромметилнитрена  $\text{NCH}_2\text{Br}$  атом брома значительно смещен к атому азота образуя практически равнобедренный треугольник, аналогичное смещение обнаружено и в случае синглетного  $\text{NCF}_3$  [164].

Таблица 4

Энергии синглет-триплетного расщепления ( $\Delta E_{\text{ST}}$ , ккал/моль) в имидогене, галоген(алкил)нитренах, а также некоторых *O*-, *S*-, *N*- и *Si*-содержащих нитренах рассчитанные на уровне B3LYP/6-31+G(d)

Нитрен	$\Delta E_{\text{ST}}$	Нитрен	$\Delta E_{\text{ST}}$	Нитрен	$\Delta E_{\text{ST}}$	Нитрен	$\Delta E_{\text{ST}}$
NH	51.3 43.7 <sup>a</sup>	$\text{NCHCl}_2$	-38.1	NNHMe	-17.9	NC(O)H	8.5
NF	45.9 41.4 <sup>a</sup>	$\text{NCH}_2\text{Br}$	25.7	NN(Me) <sub>2</sub>	-18.9	NC(O)Me	4.0
NCl	39.8 35.4 <sup>a</sup>	NOH	20.1 17.8 <sup>a</sup>	NNHNH <sub>2</sub>	-41.9	NC(O)OH	13.4
NBr	38.3	NOMe	15.7 13.8 <sup>a</sup>	NSiCl <sub>3</sub>	40.7	NC(O)OMe	13.7
NCHF <sub>2</sub>	-64.1	NSH	-1.0 -5.9 <sup>a</sup>	NNO <sub>2</sub>	2.2	NC(O)NH <sub>2</sub>	10.8
NCF <sub>3</sub>	41.6	NSMe	-6.2	NSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15.4 11.1 <sup>б</sup>	NC(O)F	15.3 8.6 <sup>a</sup>
NCH <sub>2</sub> Cl	26.7	NNH <sub>2</sub>	-15.1 -16.9 <sup>a</sup>	NSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	5.7 <sup>б</sup>	NC(O)Cl	13.4
						NC(S)H	-12.6

<sup>a</sup>CCSD(T)/aug-cc-pVTZ; <sup>б</sup>CCSD(T)//MP2/aug-cc-pVTZ; <sup>в</sup>MP2/aug-cc-pVTZ.

Более 40 лет тому назад для серии простейших нитренов NR (где R = OH, OMe, NH<sub>2</sub>, SH), основываясь на результатах полуэмпирических вычислений, предсказано синглетное основное состояние [184]. Проведенные недавно высокоуровневые расчеты показали, что это действительно так, однако, не для всех из них. Так, основным состоянием окси- и метоксинитренов является триплет, а значения  $\Delta E_{\text{ST}}$  в табл. 4 рассчитанные на уровнях CCSD(T) и B3LYP согласуются с результатами других высокоуровневых методов [185].

Синглетное состояние серосодержащих нитренов  $\text{NSH}$  и  $\text{NSMe}$  лежит немного ниже триплетного (табл. 4 и [185]). Аналогичная ситуация наблюдается и для аминонитренов, причем  $\Delta E_{\text{ST}}$  принимает большие отрицательные значения, а абсолютное значение растет вместе с донирующей способностью аминного атома азота (табл. 4), что согласуется с проведенными высокоуровневыми расчетами [185]. Для гидразинилнитрена величина  $\Delta E_{\text{ST}}$  составляет  $-41.9$  ккал/моль.

Оптимизация геометрии силил- и триметилсилилнитренов в синглетном состояний приводит к перегруппировке с образованием силилиминов  $\text{H}_2\text{Si}=\text{NH}$  и  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NMe}$  с 1,2-миграцией атома водорода или метильной группы, соответственно. Синглетное состояние трихлорсилилнитрена локализовано, однако, оно лежит выше основного триплетного на  $40.7$  ккал/моль (табл. 4). Нитронитрен также характеризуется триплетным основным состоянием, при этом величина  $\Delta E_{\text{ST}}$  мала и составляет  $2.2$  ккал/моль.

Величины  $\Delta E_{\text{ST}}$  для некоторых ацилнитренов и родственных им нитренов представлены в табл. 4. Детальный анализ мультиплетности ацилнитренов представлен в [186]. Стоит отметить, что в зависимости от метода расчета предсказывается как триплетное состояние ( $\Delta E_{\text{ST}} = 3.5$  и  $0.7$  ккал/моль на уровнях теории CAS-PT2/сс-pVTZ и QCISD(T)/сс-pVTZ, соответственно) [187], так и синглетное основное состояние (G2) формилнитрена [188]. Для карбоксинитренов характерно триплетное основное состояние (табл. 4 и [186]) и только один из нитренов данной серии  $\text{NC(S)H}$  имеет синглетное основное состояние, лежащее значительно ниже триплетного,  $\Delta E_{\text{ST}} = -12.6$  ккал/моль.

Структуру синглетного винилнитрена  $\text{NCH}=\text{CH}_2$  оптимизировать не удалось, поскольку он изомеризуется в 2-*H*-азириин, энергия которого на  $15.3$  ккал/моль ниже триплетного винилнитрена. Геометрия этинилнитрена  $\text{NC}\equiv\text{CH}$  идентична цианокарбену  $\text{HCC}\equiv\text{N}$ ; в синглетном и триплетном состояниях он имеет нелинейную структуру соответствующую  $\text{HC}=\text{C}=\text{N}$  [164].

### 2.1.3. Сульфонилнитрены

Сульфонилнитрены  $\text{RSO}_2\text{N}$  имеют триплетное основное состояние (как было показано в п. 1.2, см. также табл. 5) и характеризуются средним значением величины  $\Delta E_{\text{ST}}$ , которое составляет  $\sim 15$  ккал/моль для  $\text{RSO}_2\text{N}$  (где  $\text{R} = \text{H}, \text{Alk}$ ) на уровне B3LYP/6-31+G(d) и  $\sim 17$  ккал/моль ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{Alk}$  и  $\text{Tol}^p$ ) на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) [189]. Значительное увеличение базисного набора с использование  $d$  и  $f$  функций немного снижает величину  $\Delta E_{\text{ST}}$ , так расчеты на уровне B3LYP/6-311++G(3df,3pd) предсказывают величину  $\Delta E_{\text{ST}}$  на уровне  $\sim 14.5$  ккал/моль [22].

Таблица 5

Энергии синглет-триплетного расщепления ( $\Delta E_{\text{ST}}$ , ккал/моль) в сульфонилнитренах  $\text{RSO}_2\text{N}$  на различных уровнях теории

Заместитель, R	B3LYP <sup>1</sup>	B3LYP <sup>2</sup>	MP2 <sup>3</sup>	MP4 <sup>4</sup>	CCSD(T) <sup>5</sup>	CBS-QB3
H	14.8 (15.2)*	16.0 (16.3)	12.7	21.0	16.5	-
CH <sub>3</sub>	15.4 (15.8)	16.6 (17.0)	13.3	21.6	17.4	8.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15.1 (15.4)	16.4 (16.7)	13.0	21.5	17.3	-
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	15.0 (15.4)	16.3 (16.7)	12.9	21.5	17.2	-
F	21.6 (21.9)	22.6 (22.8)	20.4	27.7	23.2	-
Cl	20.0 (20.4)	21.5 (21.8)	17.6	25.5	21.2	-
Br	20.0 (20.3)	21.5 (21.7)	17.0	25.1	20.8	-
CF <sub>3</sub>	15.5 (16.0)	16.8 (17.1)	13.0	22.0	17.3	7.2
OH	20.4 (20.7)	21.6 (21.8)	19.1	26.5	22.3	-
SH	18.8 (19.1)	20.3 (20.5)	15.3	23.5	19.7	-
Tol <sup>p</sup>	15.8 (16.2)	17.2 (17.4)	12.8	21.5	17.7	8.4

<sup>1</sup>B3LYP/6-31+G(d); <sup>2</sup>B3LYP/6-311++G(d,p); <sup>3</sup>MP2/6-311++G(d,p);

<sup>4</sup>MP4(SDQ)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p);

<sup>5</sup>CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p);

\*в скобках приведены значения с учетом ZPVE поправки.

Более сложные расчеты  $\Delta E_{\text{ST}}$  на уровне CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ предсказывают величину  $\Delta E_{\text{ST}}$  11.1 ккал/моль для метилсульфонилнитрена  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$  и 5.7 ккал/моль для трифторметилсульфонилнитрена  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  на уровне MP2/aug-cc-pVTZ (табл. 4), в то время как результаты композитного

метода CBS-QB3 предсказывают величину  $\Delta E_{ST}$  в сульфонилнитренах  $\sim 8$  ккал/моль [192].

Следует отметить, что структура синглетных и триплетных сульфонилнитренов  $RSO_2N$  не отвечают глобальному минимуму на ППЭ, поскольку наиболее энергетически выгодной структурой для данного состава обладают *N*-сульфонилимины  $RN=SO_2$  (продукт перегруппировки Курциуса, см. п. 2.2).

## 2.2. Формирование сульфонилнитренов из различных прекурсоров (теоретический анализ)

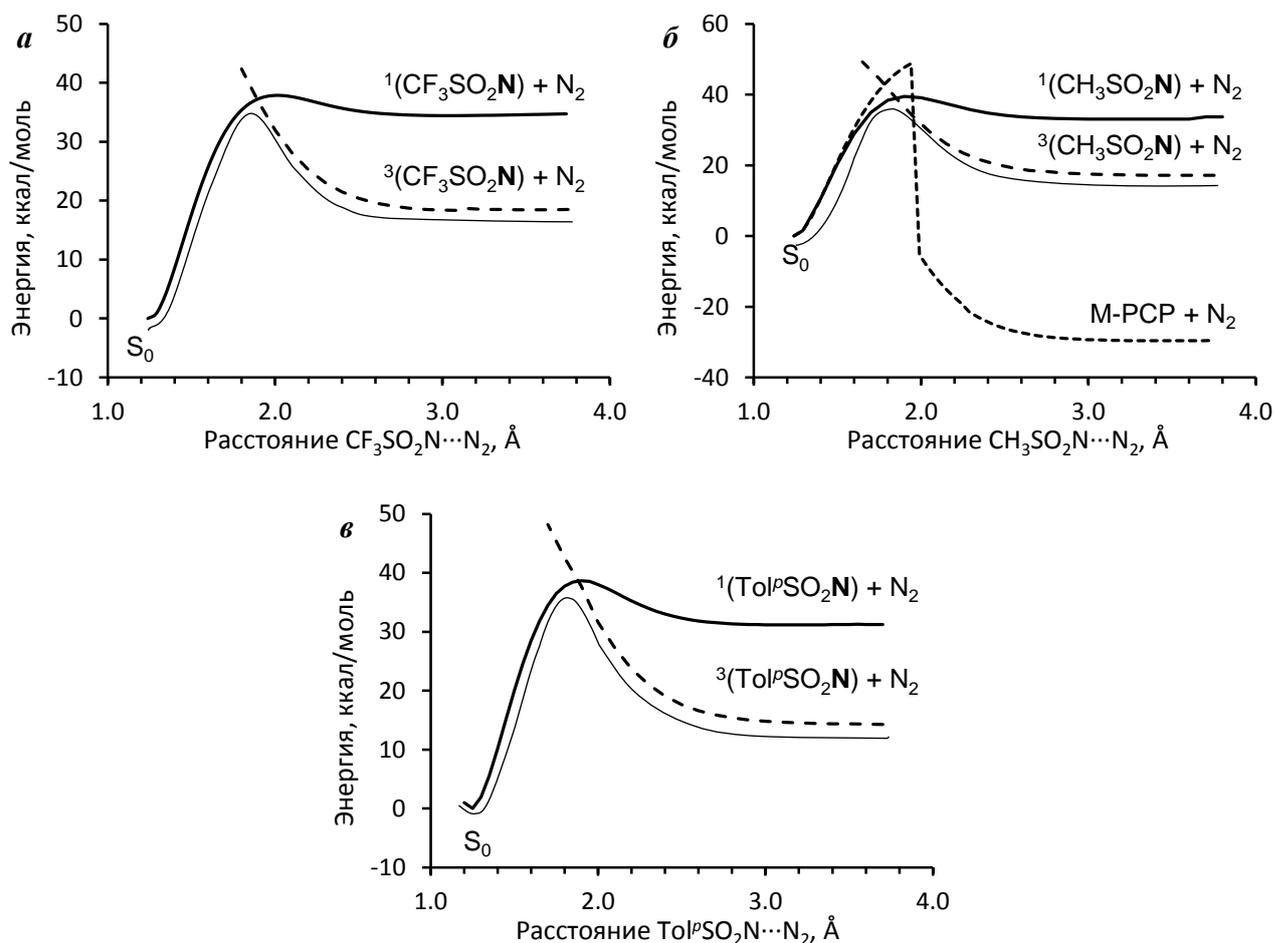
Сульфонилнитрены могут быть сгенерированы путем термического или фотохимического расщепления большого числа прекурсоров представленных в п. 1.3 и на рис. 4. В настоящей работе [189] методами функционала плотности (B3LYP) и теории возмущений Меллера-Плессета (MP2) с базисными наборами 6-311++G(d,p) и cc-pVTZ изучено формирование сульфонилнитренов  $RSO_2N$  (где  $R = CF_3$ ,  $CH_3$  и  $Tol^p$ ) в результате элиминирования простых молекул ( $N_2$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $H_2O$  и  $ArX$ ) из соответствующих прекурсоров **a-e**, рис. 4. Энергетические профили на рис. 25-29 и значения энергии в тексте представлены для B3LYP/6-311++G(d,p), если не указано иное.

### 2.2.1. Сульфоилазиды

Формирование сульфонилнитренов из азидов выполнено путем пошагового увеличения длины  $N_\alpha=N_\beta$  связи в  $RSO_2N_\alpha=N_\beta N_\gamma$  с оптимизацией всех остальных геометрических параметров молекулы от величины отвечающей минимуму энергии основного синглетного состояния азида ( $S_0$ ) до значения при котором взаимодействие между атомами  $N_\alpha$  и  $N_\beta$  становится ничтожно малым (синглетный нитрен и молекула азота). Стоит отметить, что получаемые таким образом (и далее по тексту в п. 2.2.2–2.2.4) сульфонилнитрены имеют ту же мультиплетность, что и прекурсор, т. е. синглет, в то время как их основным

состоянием является триплет. Поэтому, кривая триплетного состояния получена с использованием мультиплетности 3 вместо 1, также с оптимизацией всех геометрических параметров молекулы за исключением расстояния  $N_\alpha \cdots N_\beta$ . Пересечение кривых синглетного и триплетного состояний происходит в точке, при которой возможно протекание интеркомбинационной конверсии (ISC,  $S_1 \rightarrow T_1$ ) и отвечающей ей активационной энергии ( $\Delta E_{ISC}$ , оценка сверху).

Активационный барьер элиминирования молекулы азота и формирования  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  составляет 35 ккал/моль, в то время как на уровне MP2/cc-pVTZ он существенно выше (46 ккал/моль). Реакция  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3 \rightarrow ^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}) + \text{N}_2$  эндотермична, а ее тепловой эффект составляет +18 ккал/моль. Энергетический профиль элиминирования  $\text{N}_2$  из метилсульфонилазида схож с таковым для  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  (см. рис. 25а и б), однако, гладкая кривая синглетного состояния была получена лишь при “обратном сканировании” от больших значений (невзаимодействующая пара нитрен – молекула азота) к меньшим значениям расстояния  $N_\alpha \cdots N_\beta$  (равновесная структура азида,  $S_0$ ). При сканировании в направлении увеличения расстояния между  $N_\alpha \cdots N_\beta$  из  $S_0$ , гладкая кривая синглетного состояния системы может быть получена при исключении диффузных функций из базисного набора {6-311G(d,p)}, в то время как при их включении в расчет {6-311++G(d,p)} энергия сначала увеличивается до 49 ккал/моль и резко падает до –31 ккал/моль относительно  $S_0$  состояния (М-РСР, рис. 25б). Резкому падению энергии системы предшествует постепенное уменьшение  $\angle \text{CSN}$  от  $\sim 100^\circ$  до  $< 90^\circ$  вызванное миграцией метильной группы к атому азота, в конечном итоге приводящее к образованию продукта Курциусовской перегруппировки – *N*-сульфонилметиламина,  $\text{CH}_3\text{N}=\text{SO}_2$  (М-РСР, рис. 25б). Реакция  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3 \rightarrow ^3(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}) + \text{N}_2$  также как и для фторированного аналога эндотермична и имеет аналогичную величину теплового эффекта, в то время как реакция  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{N}=\text{SO}_2 + \text{N}_2$  экзотермична, а ее тепловой эффект составляет –31 ккал/моль.



**Рис. 25.** Энергетические профили элиминирования молекулы  $N_2$  из (а)  $CF_3SO_2N_3$ , (б)  $CH_3SO_2N_3$  и (в)  $Tol^pSO_2N_3$ .

Энергетический профиль  $Tol^pSO_2N_3$  (рис. 25в) аналогичен профилю  $CF_3SO_2N_3$  (рис. 25а). Ни один из данных азидов не перегруппировывается спонтанно в  $N$ -сульфониламин  $RN=SO_2$  (на уровне ВЗЛР с базисными наборами 6-311G(d,p) и 6-311++G(d,p)), тем не менее, реакция  $RSO_2N_3 \rightarrow RN=SO_2 + N_2$  экзотермична а ее тепловой эффект составляет  $-45$  ккал/моль ( $R = CF_3$ ) и  $-35$  ккал/моль ( $R = Tol^p$ ) на уровне ВЗЛР/6-311++G(d,p). Попытки локализовать переходное состояние (ПС) между синглетным нитреном и продуктом перегруппировки Курциуса не привели к желаемому результату, что согласуется с выводами в работе [20]. Анализ мнимых частот колебаний “раннего” и “позднего” ПС для реакции  ${}^1(RSO_2N) \rightarrow RN=SO_2$  показал, что они не связывают минимумы ППЭ отвечающие  ${}^1(RSO_2N)$  и  $RN=SO_2$ . Тем не менее, в п. 2.3 будет показано, что ПС между исходным  $S_0$  состоянием азида и продуктом перегруппировки

Курциуса в действительности существует, как и ПС связывающее триплетный нитрен и продукт перегруппировки Курциуса в триплетном состоянии.

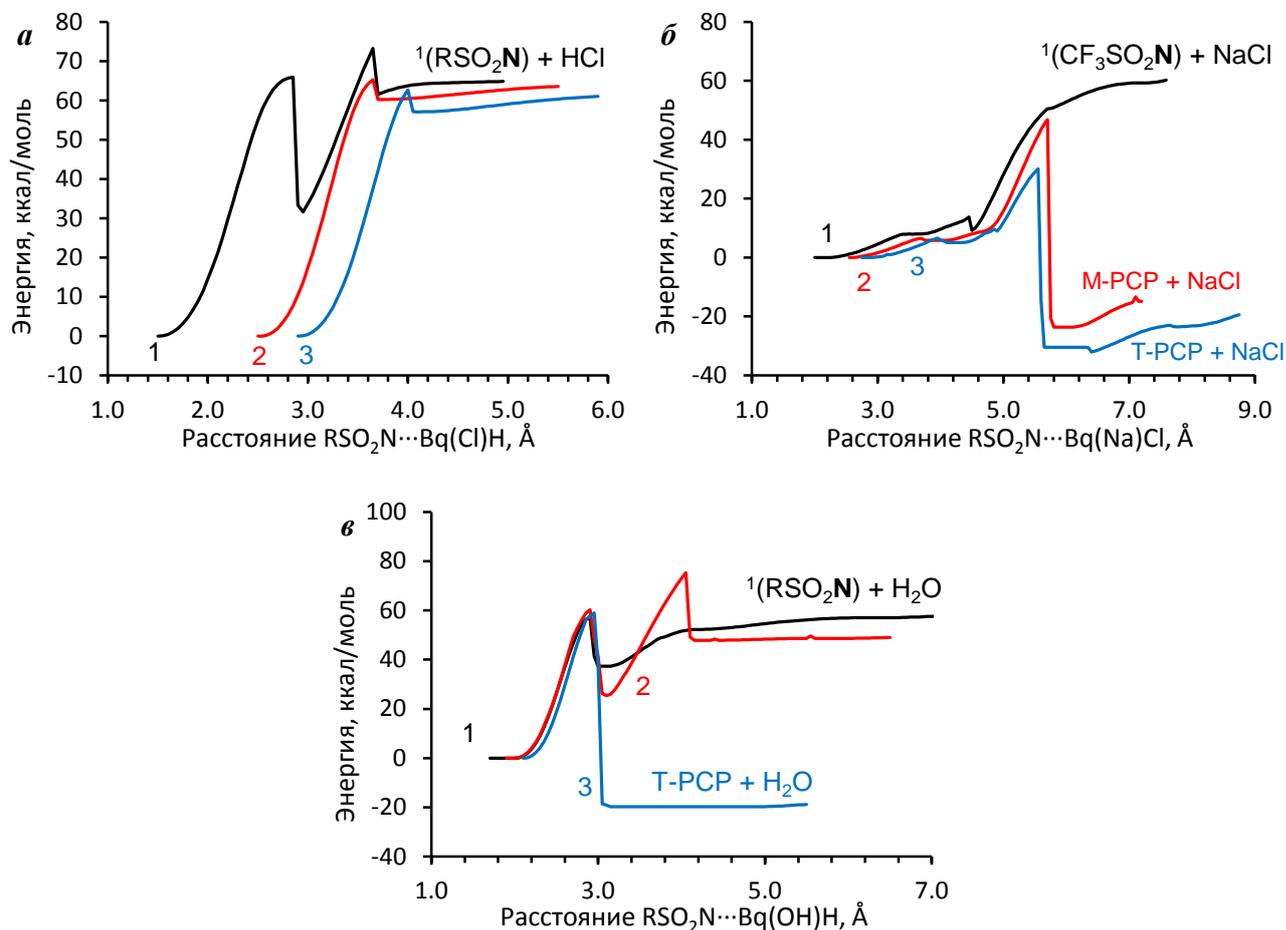
Для  ${}^1(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N})$  обнаружен иной тип превращения – прототропная изомеризация в метилиденамидосульфоновую кислоту,  ${}^1(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{NS}(\text{O})\text{OH}$ . Данная перегруппировка высокоэкзотермична, тепловой эффект реакции составляет  $-84.6$  и  $-74.3$  ккал/моль, что на  $21.3$  и  $7.1$  ккал/моль выгоднее образования продукта перегруппировки Курциуса ( $\text{RNSO}_2$ ) на уровнях B3LYP/6-311++G(d,p) и MP2/сс-pVTZ, соответственно. Вероятно, подобного рода изомеризация не протекает в  ${}^1(\text{RSO}_2\text{N})$ , где  $\text{R} = \text{CF}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , из-за отсутствия атомов водорода в  $\beta$ -положении к нитреновому атому азота.

### 2.2.2. *N*-Хлор-, *N*-натрий-*N*-хлор- и *N*-гидроксисульфонамиды

*N*-гидроксисульфонамиды  $\text{RSO}_2\text{NHOH}$ , *N*-хлорсульфонамиды  $\text{RSO}_2\text{NHCl}$  и их натриевые соли  $\text{RSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{ToI}^p$ ) изучены в качестве альтернативных прекурсоров сульфонилнитренов. Во избежание необходимости элиминирования двух заместителей при нитреновом атоме азота по отдельности, гостевой атом (Bq) с зарядом ядра “0” был помещен между ними. Фиксация расстояния  $\text{Bq}\cdots\text{H}$ ,  $\text{Bq}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Bq}\cdots\text{Na}$  и  $\text{Bq}\cdots\text{O}$  позволяет в таком случае рассматривать в качестве координаты реакции расстояние  $\text{Bq}\cdots\text{N}$ .

*N*-хлорсульфонамиды. Расчеты на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) показали, что увеличение расстояния  $\text{Bq}\cdots\text{N}$  в трифторметил-, метил- и *n*-толил-*N*-хлорсульфонамидах из основного  $\text{S}_0$  состояния прекурсора приводит к формированию соответствующих сульфонилнитренов в синглетном состоянии. Активационные барьеры для метил- и *n*-толил-*N*-хлорсульфонамидов составляют  $65.3$  и  $62.7$  ккал/моль, соответственно (рис. 26а), в то время как для трифторметил-*N*-хлорсульфонамида обнаружено два активационных барьера на пути образования синглетного нитрена  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ . Первый соответствует образованию *N*-хлортрифторметилсульфонимидовой кислоты и составляет  $65.7$  ккал/моль, второй –  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ ,  $73.2$  ккал/моль относительно  $\text{S}_0$  состояния азида (рис. 27). *N*-Хлор-

трифторметилсульфонимидовая кислота (интермедиат) лежит на 31.7 ккал/моль выше  $S_0$  азида и на 33.1 ккал/моль ниже  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}) + \text{HCl}$ . Предположительно, подобное поведение *N*-хлортрифторметилсульфонамида связано с высокой  $\text{NH}$  кислотностью.

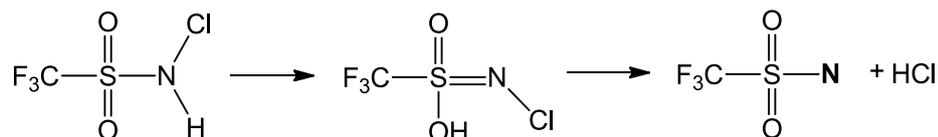


**Рис. 26.** Энергетические профили элиминирования молекул:

*a)*  $\text{HCl}$  из (1)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCl}$ , (2)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHCl}$  и (3)  $\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{NHCl}$ ;

*б)*  $\text{NaCl}$  из (1)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$ , (2)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$  и (3)  $\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$ ;

*в)*  $\text{H}_2\text{O}$  из (1)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{OH})\text{H}$ , (2)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{OH})\text{H}$  и (3)  $\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N}(\text{OH})\text{H}$ .



**Рис. 27.** Формирование трифторметилсульфонилнитрена  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  из *N*-хлортрифторметилсульфонамида.

Формирование синглетных нитренов из *N*-хлорсульфонамидов протекает с преодолением достаточно высоких энергетических барьеров по сравнению с сульфонилазидами (~35 ккал/моль), а также сульфонилимино- $\lambda^3$ -броманами (11–23 ккал/моль, см. п. 2.2.3). Основное триплетное состояние нитренов лежит на 49.8, 48.7 и 45.8 ккал/моль выше  $S_0$  состояния *N*-хлорсульфонамидов ( $R = CF_3$ ,  $CH_3$  и  $Tol^p$ ), соответственно. Стоит отметить, что тепловой эффект образования  $RN=SO_2$  в результате перегруппировки Гофмана  $RSO_2NHCl \rightarrow RN=SO_2 + HCl$  немного экзотермичен для  $R = CH_3$  и  $Tol^p$  (–2.0 и –3.7 ккал/моль), в то время как для  $R = CF_3$  существенно экзотермичен (–13.8 ккал/моль), что указывает на увеличение экзотермичности перегруппировки под влиянием электроноакцепторного заместителя  $R$ . Однако ни для одного из исследованных *N*-хлорсульфонамидов спонтанная перегруппировка в *N*-сульфониламины  $RN=SO_2$  не обнаружена.

*N*-натрий-*N*-хлорсульфонамиды. Замена атома водорода в NH группе  $RSO_2NHCl$  натрием приводит к значительному изменению энергетического профиля отрыва  $NaCl$  по сравнению с  $HCl$  (рис. 26б). Для *N*-натрий-*N*-хлортрифторметилсульфонамида образование соли *N*-хлортрифторметилсульфонимидовой кислоты (см. рис. 27) не обнаружено. Синглетный трифторметилнитрен  ${}^1(CF_3SO_2N)$  лежит на 68.7 ккал/моль выше  $S_0$  состояния его прекурсора, что на 4.5 ккал/моль меньше чем для *N*-хлортрифторметилсульфонамида.

Увеличение расстояния  $N \cdots Cl$  в  $RSO_2N(Na)Cl$ , где  $R = CH_3$  и  $Tol^p$ , приводит к спонтанной перегруппировке псевдо-Гофмана в *N*-сульфониламины когда энергия системы достигает 46.8 и 30.1 ккал/моль, соответственно (М-PCP и Т-PCP, рис. 26б). Реакция  $RSO_2N(Na)Cl \rightarrow RN=SO_2 + NaCl$  экзотермична, тепловой эффект составляет –11.7, –2.8 и –10.0 ккал/моль для  $R = CF_3$ ,  $CH_3$  и  $Tol^p$ , соответственно. Расчет энергии синглетных состояний нитренов  $RSO_2N$  ( $R = CH_3$ ,  $Tol^p$ ) показал, что они лежат на 60.4 и 56.6 ккал/моль выше  $S_0$  состояний соответствующих *N*-натрий-*N*-хлорсульфонамидов (с учетом энергии молекулы  $NaCl$ ).

*N*-гидроксисульфонамиды. При увеличении расстояния  $N\cdots Vq$  как и в случае *N*-хлортрифторметилсульфонамида на сечении поверхности потенциальной энергии *N*-гидрокситрифторметилсульфонамида [190] наблюдается локальный минимум отвечающий образованию интермедиата  $CF_3SO(OH)=N(OH)$  (см. рис. 27). Потенциальный барьер его образования составляет 57.1 ккал/моль (рис. 26в). Дальнейшее увеличение расстояния  $N\cdots Vq$  приводит к синглетному нитрену  ${}^1(CF_3SO_2N)$ , энергия которого на 59.6 ккал/моль выше  $S_0$  состояния его прекурсора.

Энергетический профиль  $CH_3SO_2NHOH$  (рис. 26в) имеет сходство с таковым *N*-хлортрифторметилсульфонамида (рис. 26б), что проявляется в формировании синглетного  ${}^1(CH_3SO_2N)$  через *N*-гидроксиметилсульфонамидовую кислоту  $CH_3SO(OH)=NOH$ . Активационные барьеры формирования  $CH_3SO(OH)=NOH$  и  ${}^1(CH_3SO_2N)$  составляют 60.2 и 75.3 ккал/моль, соответственно. Тепловой эффект реакции образования синглетного и триплетного нитренов составляет +54.8 и +38.2 ккал/моль.

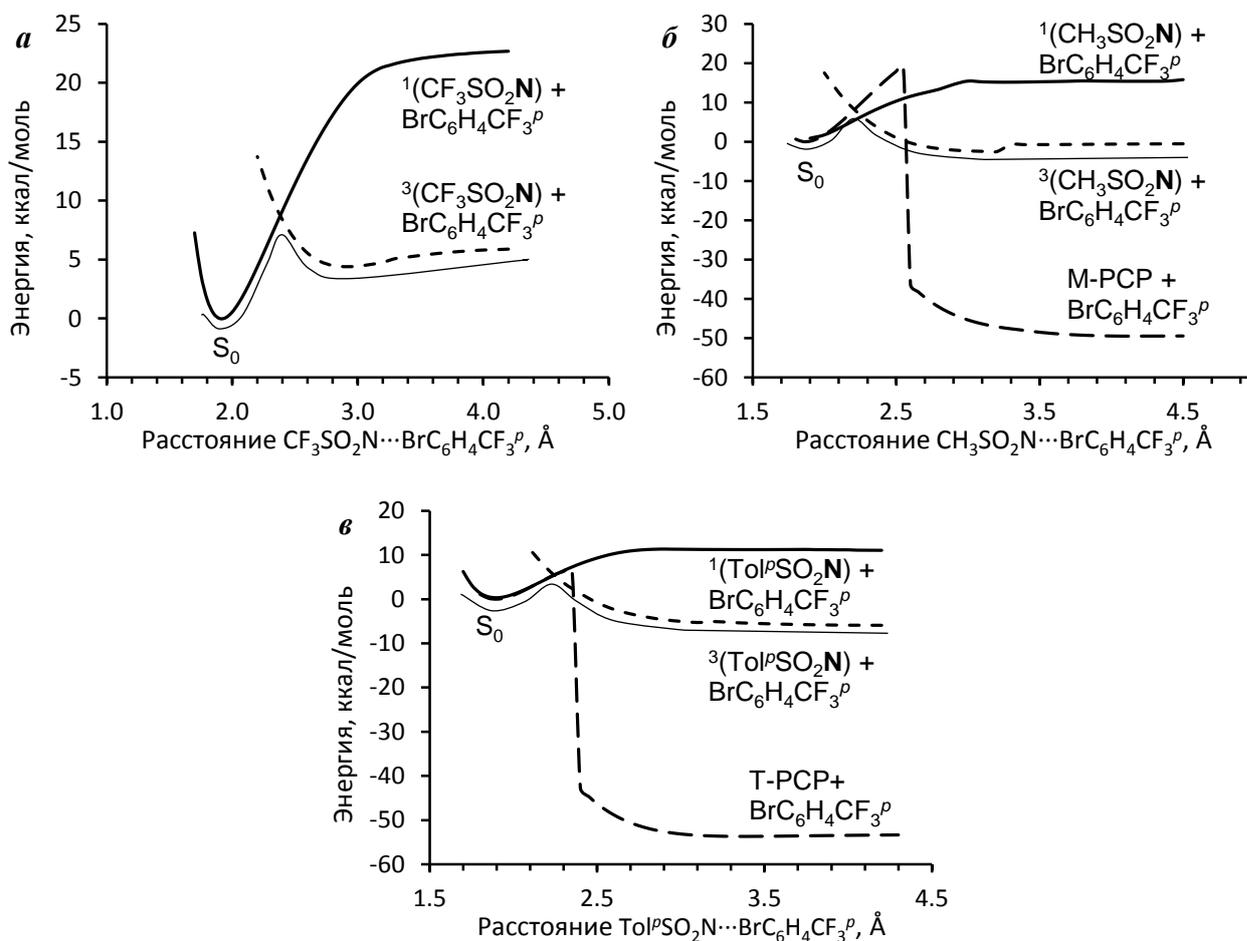
В отличие от метил- и трифторметил- замещенных *N*-гидроксисульфонамидов, увеличение расстояния  $N\cdots Vq$  в *N*-гидрокси-*n*-толилсульфонамиде приводит к спонтанной перегруппировке псевдо-Гофмана с образованием *N*-(*n*-толил)сульфониламина, энергия которого на 20 ккал/моль ниже основного  $S_0$  состояния исходного *N*-гидроксисульфонамида, а энергетический барьер перегруппировки составляет 57.8 ккал/моль. Ни *N*-гидрокситрифторметил-, ни *N*-гидроксиметилсульфонамиды не претерпевают спонтанную перегруппировку в соответствующие *N*-сульфонамины  $CF_3N=SO_2$  и  $CH_3N=SO_2$ . Тем не менее реакция  $RSO_2NHOH \rightarrow RN=SO_2 + H_2O$  экзотермична, а ее тепловой эффект составляет -20.7 и -8.4 ккал/моль для  $R = CF_3$  и  $CH_3$ , соответственно.

Следует отметить, что энергетические барьеры элиминирования молекул  $HCl$ ,  $NaCl$  и  $H_2O$  из *N*-хлор-, *N*-натрий-*N*-хлор- и *N*-гидроксисульфонамидов достаточно высоки и превышают таковые разложения азидов на 30–35 ккал/моль

и *N*-амидоброманов и -иоданов на ~50 ккал/моль. Тепловые эффекты элиминирования HCl, NaCl и H<sub>2</sub>O более эндотермичны по сравнению с азидами и *N*-амидоброманами на 33–40 ккал/моль и 37–49 ккал/моль, соответственно. Интересной особенностью также является зависимость теплового эффекта перегруппировки псевдо-Гофмана от заместителя при сульфонильной группе. Формирование CH<sub>3</sub>N=SO<sub>2</sub> и *p*-TolN=SO<sub>2</sub> из соответствующих *N*-хлорсульфонамидов экзотермично на 2.0 и 3.7 ккал/моль, соответственно, в то время как формирование CF<sub>3</sub>N=SO<sub>2</sub> из CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHCl существенно экзотермично на 13.8 ккал/моль.

### 2.2.3. *N*-Сульфоиламидоброманы

Недавно, *N*-{[4-(трифторметил)фенил]-λ<sup>3</sup>-броманилиден}трифторметилсульфонамид CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N=BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>*p*</sup> был предложен в качестве эффективного трифламидирующего агента [77]. Поэтому, нам показалось интересным проанализировать формирование сульфониленитренов из сульфоиламидоброманов RSO<sub>2</sub>N=BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>*p*</sup> с теми же заместителями R, что и в п. 2.2.1. Энергетический профиль генерации синглетного и триплетного трифторметилсульфонилнитрена из *N*-{[4-(трифторметил)фенил]-λ<sup>3</sup>-броманилиден}трифторметилсульфонамида представлен на рис. 28а. Длина связи N–Br основного S<sub>0</sub> состояния CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N=BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>*p*</sup> составляет 1.898 Å, а ее удлинение сопровождается монотонным увеличением энергии, что, в конечном счете, приводит к образованию <sup>1</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N) лежащего на 33 ккал/моль выше S<sub>0</sub> состояния. В отличие от CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (в качестве прекурсора), формирование <sup>1</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N) из CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N=BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>*p*</sup> протекает без энергетического барьера. Основное триплетное состояние нитрена <sup>3</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N) лежит всего на 6 ккал/моль выше S<sub>0</sub> состояния и на 17 ккал/моль ниже синглетного нитрена <sup>1</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N). Пересечение сечений поверхностей потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний наблюдается при расстоянии N⋯Br 2.4 Å, а энергетический барьер составляет ~8 ккал/моль.



**Рис. 28.** Энергетические профили элиминирования молекулы  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  из (1)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ , (2)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  и (3)  $\text{Tol}^P\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ .

Следует отметить, что генерация  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  из  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  характеризуется очень низким барьером активации (8 ккал/моль) по сравнению с таковыми для  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  (35 ккал/моль, рис. 25а),  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCl}$  (73 ккал/моль, рис. 26а1),  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$  (69 ккал/моль, рис. 26б1) и  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{OH})\text{H}$  (57.1 ккал/моль, рис. 26в1). Низкий барьер диссоциации связи  $\text{N}-\text{Br}$  (8 ккал/моль) согласуется со слабой стабильностью  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ : соединение полностью разлагается с образованием трифторметилсульфонамида и *n*-(трифторметил)бромбензола; период полураспада составляет 1 ч. при комнатной температуре в растворе  $\text{CDCl}_3$ , или при кратковременном нагревании до температуры плавления ( $85^\circ\text{C}$ ) [77].

Растяжение связи  $\text{N}-\text{Br}$  в молекуле *N*-{[4-(трифторметил)фенил]- $\lambda^3$ -броманилиден}метансульфонамида  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  от 1.867 Å ( $S_0$  состояние) до 2.5 Å приводит к увеличению энергии до ~20 ккал/моль, после чего

энергия резко падает (рис. 28б) в связи с образованием  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  и продукта перегруппировки псевдо-Курциуса  $\text{CH}_3\text{N}=\text{SO}_2$ , который имеет энергию на 46.9 ккал/моль ниже чем исходный  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ . Кривые синглетного и триплетного метилсульфонилнитрена  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$  получены в результате “обратного сканирования” расстояния  $\text{N}\cdots\text{Br}$  от 4.5 Å до ее равновесной длины в  $S_0$  состоянии азида. Как и в случае с  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ , энергетический барьер между  $S_0$  бромана и синглетным нитреном не наблюдается. Синглетный нитрен  $^1(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N})$  лежит на 16.3 ккал/моль выше, чем  $S_0$ , в то время как  $^3(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N})$  имеет практически ту же энергию, что и  $S_0$  (-0.3 ккал/моль). Пересечение кривых синглетного и триплетного состояний системы характеризуется активационным барьером  $\Delta E_{\text{ISC}} \sim 7$  ккал/моль ( $r_{\text{N}\cdots\text{Br}} = 2.3$  Å). Стоит отметить, что генерация синглетного и триплетного  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$  из  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  на ~6 ккал/моль выгоднее, чем из  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ .

Похожие энергетические профили синглетного и триплетного состояний и продукта перегруппировки псевдо-Курциуса получены для  $N$ -{[4-(трифторметил)фенил]- $\lambda^3$ -броманилиден}- $n$ -толилсульфониламида  $\text{ToI}^P\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$  (рис. 28в). Как и в случае с  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ , увеличение расстояния  $\text{N}\cdots\text{Br}$  от значения соответствующего равновесному  $S_0$  состоянию приводит к образованию  $\text{ToI}^P\text{N}=\text{SO}_2$ , энергия которого на 53.0 ккал/моль ниже энергии исходной  $S_0$  системы. Синглетный нитрен  $^1(\text{ToI}^P\text{SO}_2\text{N})$  лежит на 13.6 ккал/моль выше, а триплетный нитрен  $^3(\text{ToI}^P\text{SO}_2\text{N})$  на 3.6 ккал/моль ниже, чем  $S_0$  состояние. Активационный барьер интеркомбинационной конверсии синглетного состояния системы в триплетное составляет ~6 ккал/моль ( $r_{\text{N}\cdots\text{Br}} = 2.3$  Å).

Энергетические барьеры генерации нитренов из  $N$ -сульфониламидо- $\lambda^3$ -броманов ( $\text{RSO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^P$ ,  $\text{R}=\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^P$ ) являются самыми низкими среди исследованных в данной работе прекурсоров. Формирование синглетных нитренов эндотермично и протекает с увеличением энергии системы на 13.6–22.6 ккал/моль, что на 16.9–24.3 ккал/моль ниже по сравнению с азидами; на 33.7–49.1 ккал/моль ниже, чем для  $N$ -хлорсульфонамидов; на 43.9 ккал/моль ниже по

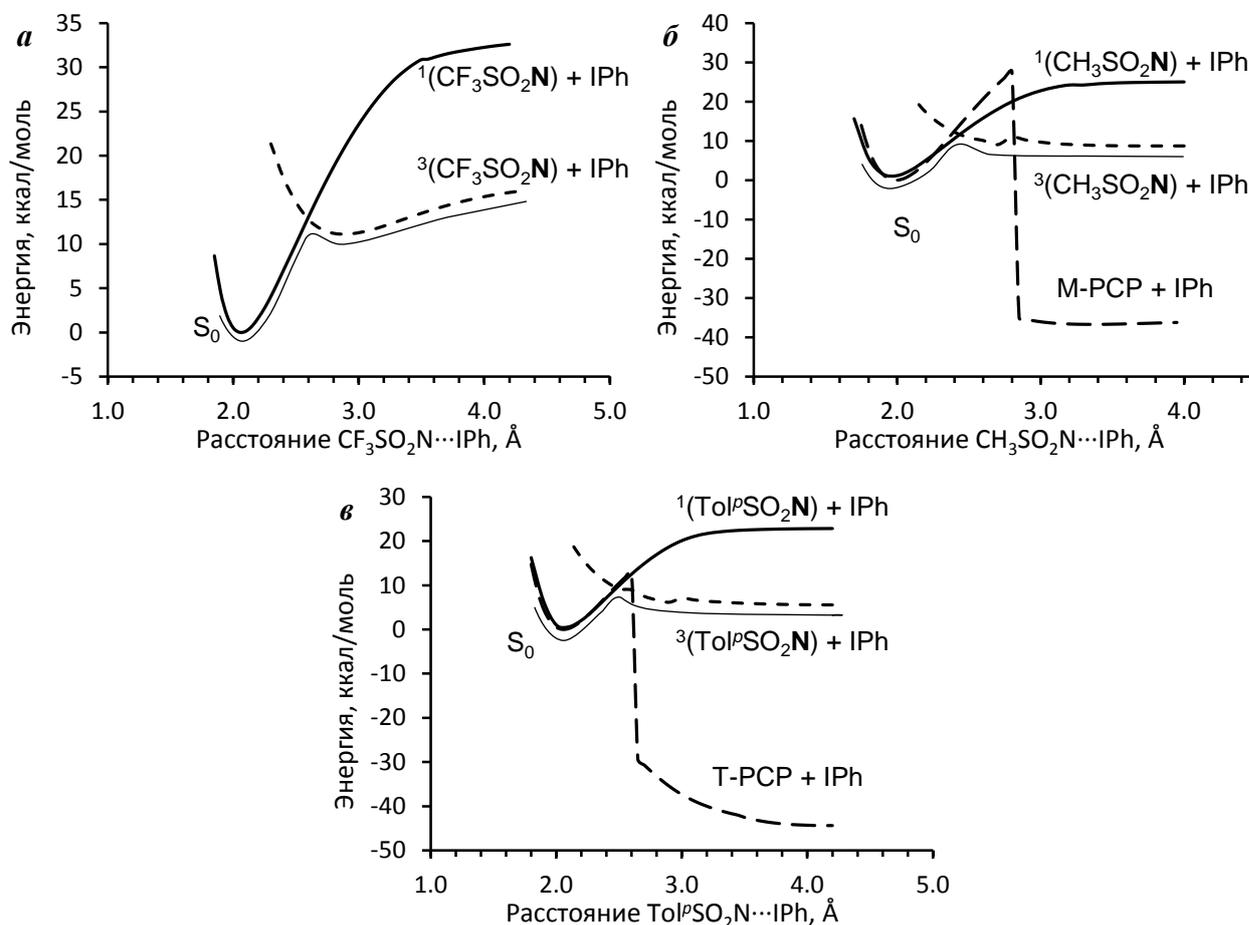
сравнению с *N*-натрий-*N*-хлорсульфонамидами (для  $R = CF_3$ ); на 34.4–59.0 ккал/моль ниже, чем для *N*-гидроксисульфонамидов; и на 9.6–12.3 ккал/моль ниже, по сравнению с *N*-сульфониламидоиданами (см. п. 2.2.4). Барьер образования триплетных нитренов составляет 7.0–8.4 ккал/моль, что на 28.1–31.5 ккал/моль ниже, чем для азидов и на 2.0–4.1 ккал/моль ниже, чем для *N*-сульфониламидоиданов (см. п. 2.2.4). Вышесказанное позволяет сделать предположение о том, что *N*-сульфониламидо- $\lambda^3$ -броманы, в особенности с сильными электроноакцепторными группами в ароматической системе, например,  $CF_3$ , являются наиболее мягкими и реакционноспособными реагентами для сульфамидирования посредством генерации  $RSO_2N$ . *N*-{[4-(Трифторметил)-фенил]- $\lambda^3$ -броманилиден}трифторметилсульфонамид впервые был предложен в качестве мягкого трифламидирующего реагента по сравнению с другими прекурсорами трифторметилсульфонилнитрена [77], а возможности его синтетической применимости рассмотрены в обзоре [78]. Эффективность данного реагента связана с тем, что молекула 1-бром-4-(трифторметил)бензол является превосходным нуклеофугом из-за сильного электроноакцепторного влияния  $CF_3$  группы.

#### 2.2.4. *N*-Сульфониламидоиданы

Арилсульфониламидо- $\lambda^3$ -иоданы  $ArSO_2N=IAr$  являются прекурсорами арилсульфонилнитренов, которые стали известными задолго до их бромсодержащих аналогов  $RSO_2N=BrAr$  и использовались в реакциях азиридирования и амидирования с середины 80-х годов прошлого столетия [73–76].

Расчеты иодсодержащих соединений выполнены на уровне B3LYP с базисным набором DGDZVP для атома иода и 6-311++G(d,p) для остальных. Сечения поверхностей потенциальных энергий синглетного и триплетного нитренов и продуктов перегруппировки псевдо-Курциуса (PCP) из *N*-сульфонил-амидоиданов идентичны таковым *N*-сульфониламидоброманов. Различия

закljučаются лишь в значениях относительных энергий, которые для *N*-сульфониламиноиданов немного выше (рис. 29) по сравнению с *N*-сульфониламидоброманами (рис. 28).



**Рис. 29.** Энергетические профили элиминирования молекулы IPh из (1)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{IPh}$ , (2)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{IPh}$  и (3)  $\text{Tol}^p\text{SO}_2\text{N}=\text{IPh}$ ;

Энергетический профиль элиминирования иодбензола из *N*-(фенил- $\lambda^3$ -иоданилиден)трифторметилсульфонамида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{IPh}$  показан на рис. 29а и похож на таковой *N*-{[4-(трифторметил)фенил]- $\lambda^3$ -броманилиден}трифторметилсульфонамида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^p$  (рис. 28а). Увеличение расстояния  $\text{N}\cdots\text{I}$  в  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{IPh}$  ( $S_0$ ) приводит к формированию синглетного нитрена  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ , энергия которого на 34.9 ккал/моль выше  $S_0$ , в то время как  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  лежит на 18.0 ккал/моль ниже  $S_0$ , что на 12.2 ккал/моль выше, чем для  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^p$ .

Пересечение сечений поверхностей потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний системы для  $R = CF_3$  наблюдается при расстоянии  $N \cdots I \sim 2.6 \text{ \AA}$ , энергетический барьер интеркомбинационной конверсии составляет  $\sim 13.0$  ккал/моль. Спонтанная перегруппировка *N*-(фенил- $\lambda^3$ -иоданилиден)-трифторметилсульфонамида в соответствующий *N*-сульфониамин не обнаружена. Тем не менее, реакция  $CF_3SO_2N=I\text{Ph} \rightarrow CF_3N=SO_2 + I\text{Ph}$  экзотермична, а ее тепловой эффект составляет  $-45.0$  ккал/моль.

Увеличение расстояния  $N \cdots I$  в  $CH_3SO_2N=I\text{Ph}$  приводит к спонтанной перегруппировке псевдо-Курциуса, продукт которой лежит на  $34.7$  ккал/моль ниже  $S_0$  состояния исходного  $CH_3SO_2N=I\text{Ph}$  (рис. 29б). Синглетное и триплетное состояния  $CH_3SO_2N$  лежат на  $28.5$  и  $12.0$  ккал/моль выше, чем  $S_0$ , соответственно. При этом гладкая кривая синглетного нитрена была получена при “обратном сканировании” (уменьшении расстояния  $N \cdots I$ ). Пересечение кривых синглетного и триплетного состояний системы имеет место при  $r_{N \cdots I} = 2.4 \text{ \AA}$  (энергетический барьер  $\sim 10.5$  ккал/моль).

Поведение *N*-{(фенил)- $\lambda^3$ -иоданилиден}-*n*-толилсульфонамида аналогично его бромсодержащему аналогу. Энергии синглетного и триплетного нитренов  $ToI^pSO_2N$  лежат на  $24.9$  и  $7.7$  ккал/моль выше  $S_0$  состояния иодана, соответственно, тогда как продукт перегруппировки псевдо-Курциуса лежит на  $41.7$  ккал/моль ниже (рис. 29в). Пересечение кривых синглетного и триплетного состояний наблюдается при  $r_{N \cdots I} = 2.4 \text{ \AA}$  (энергетический барьер  $8.7$  ккал/моль).

*N*-Сульфониламидо- $\lambda^3$ -иоданы являются более стабильными соединениями по сравнению с *N*-сульфониламидо- $\lambda^3$ -броманами. Относительные энергии генерации синглетных нитренов и продуктов перегруппировки псевдо-Курциуса из *N*-сульфониламидоиоданов выше на  $8-12$  ккал/моль, а триплетных нитренов на  $2-4$  ккал/моль по сравнению с *N*-сульфониламидоброманами. Вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что использование *N*-сульфониламидоиоданов более предпочтительно, по сравнению с менее стабильными *N*-сульфонил-

амидоброманами, для изучения процессов формирования и превращений нитренов.

В заключение п. 2.2 хотелось бы отметить, что сульфонилнитрены, являющиеся высокореакционноспособными интермедиатами в различных реакциях, могут быть сгенерированы путем элиминирования простых молекул ( $N_2$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $H_2O$  и  $ArX$ ) из соответствующих прекурсоров ( $RSO_2N_3$ ,  $RSO_2NHNal$ ,  $RSO_2N(Na)Hal$ ,  $RSO_2NHOH$  и  $ArX=NSO_2R$ ). Теоретический анализ методом теории функционала плотности (B3LYP) и Меллера-Плессета (MP2) с базисными наборами 6-311++G(d,p) и cc-pVTZ предсказывает, что первоначально формируемый синглетный нитрен способен претерпевать интеркомбинационную конверсию в триплетный нитрен или перегруппировку псевдо-Курциуса (Гофмана) с образованием *N*-сульфониаминов  $RN=SO_2$ . Для  $R = CF_3$ ,  $CH_3$  и  $Tol^p$  формирование продукта перегруппировки представляет экзотермический процесс независимо от природы прекурсора. Для  $R = CH_3$  показана теоретическая возможность изомеризации приводящей к формированию ранее неизвестной метилиденамидосульфоновой кислоты  $CH_2=NS(O)OH$ . Активационные барьеры формирования сульфонилнитренов из их “традиционных” прекурсоров – азидов – существенно ниже, чем для *N*-галогенсульфонамидов и их аналогов. Однако, они выше таковых для гипервалентных сульфолимино- $\lambda^3$ -иоданов, в особенности, *N*-{[4-(трифторметил)фенил]- $\lambda^3$ -броманилиден} трифторметилсульфонамида, барьер активации которого составляет всего 8 ккал/моль. Таким образом, сульфолимино- $\lambda^3$ -иоданы более предпочтительны для изучения процессов формирования и превращений сульфонилнитренов, в то время как менее стабильные сульфолимино- $\lambda^3$ -броманы являются превосходными сульфамидирующими реагентами.

Интересная проблема заключается в том, относятся ли полученные результаты к свободным нитренам или их предшественникам? С одной стороны, в литературе описаны экспериментальные наблюдения сульфонилнитренов [20; 23] (см. также п. 2.3 и [22]). С другой стороны, квантово-химические расчеты в п. 2.2

и литературные данные (поведение  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$  сгенерированного из соответствующего азида [83] и дибензотиофенсульфилимина [21]) указывают на четкую зависимости от природы прекурсора, что согласуется с утверждением, что сульфонилнитрены зачастую не участвуют в реакциях как кинетически самостоятельные интермедиаты [6]. Предполагается [189], что возможны оба варианта в зависимости от стабильности образующегося нитрена: для высокореакционноспособных короткоживущих нитренов с электроноакцепторным заместителем (например,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$ ) следует ожидать “реагент-зависимого” поведения. Поэтому, спектроскопические методы с очень коротким временным разрешением ( $>100$  пс) должны использоваться для их обнаружения. В то время как менее электрофильные и более стабильные нитрены (например арилнитренов с электронодонорными заместителями в кольце), должны быть менее зависимы от природы прекурсора.

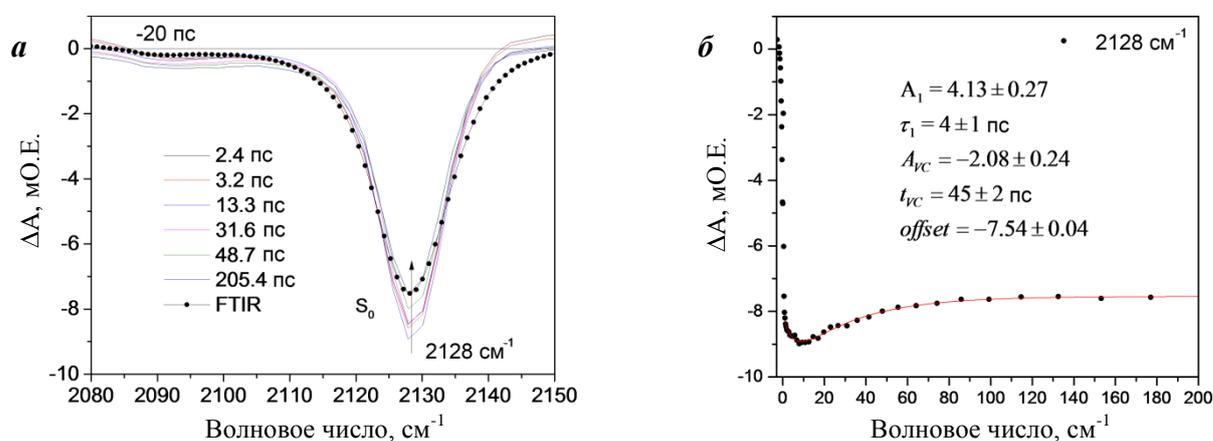
### 2.3. Фотохимическая генерация сульфонилнитренов из азидов

Экспериментальное исследование фотохимической генерации сульфонилнитренов выполнено на примере *n*-бромфенил- ( $\text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{BsN}_3$ ), *n*-толил- ( $\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{TsN}_3$ ) и метилсульфонилазидов ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{MsN}_3$ ) в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве растворителей методом лазерной фемтосекундной ИК спектроскопии с УФ облучением ( $\lambda_{\text{ex}} = 267$  нм) наряду с квантово-химическими расчетами [22]. Методика синтеза соединений, а также детальное описание эксперимента и выполненных расчетов представлено в п. 3.2–3.3. Отнесение полос во времяразрешенных ИК спектрах выполнено путем сравнения полос поглощения интермедиатов с предсказанными частотами колебаний на уровнях B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и M06-2X/6-311++G(d,p) без скалирования (см. п. 3.3 и табл. П1).

#### 2.3.1. Область валентного колебания $\text{N}_3$ группы (2000–2200 $\text{cm}^{-1}$ )

Короткоимпульсное лазерное облучение УФ светом с длиной волны 267 нм  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CCl}_4$  приводит к формированию отрицательного абсорбционного сигнала в

ИК спектре при  $2128\text{ см}^{-1}$ , который соответствует ослаблению интенсивности валентного колебания  $\text{N}_3$  группы основного  $S_0$  состояния азида (рис. 30а и рис. 37 в п. 2.3.4) на основании квантово-химических вычислений. Ранее для  $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$  [20] было обнаружено, что по истечении нескольких пс данная полоса показывает положительную динамику вследствие перезаселения основного состояния азида  $S_0$  из электронно-возбужденного  $S_1$  состояния. Внутренняя конверсия (реверсия, IC)  $S_1 \rightarrow S_0$   $\text{BsN}_3$  наблюдается при  $\tau_{\text{IC}}(\text{CCl}_4) = 45 \pm 2$  пс. Анализ уравнения описывающего кривую  $2128\text{ см}^{-1}$  указывает на то, что  $\sim 15\%$  молекул азида в  $S_1$  состоянии возвращаются в основное состояние при бесконечной временной задержке (т.е. квантовый выход  $\Phi_{\text{IC}} = 0.15$  при 3 нс). Скорость внутренней конверсии  $R_{\text{IC}} = \Phi_{\text{IC}}\tau_{\text{IC}}^{-1}$  составляет  $(3.3 \pm 0.3) \times 10^9\text{ с}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$ . Квантовый выход  $\Phi_{\text{IC}}$  одинаков для  $\text{BsN}_3$  и  $\text{TsN}_3$  в обоих  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  растворителях. Однако, временная константа реверсии полосы  $2133\text{ см}^{-1}$  для  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  отличается от таковой определенной в  $\text{CCl}_4$  и составляет  $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 31 \pm 1$  пс. В случае  $\text{TsN}_3$   $\tau_{\text{IC}}(\text{CCl}_4)$  составляет  $33 \pm 2$  пс при  $2127\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$  и  $28 \pm 3$  пс при  $2129\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Рис. 30.** (а) ИК спектры с различной временной задержкой полученные при фотолизе  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CCl}_4$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 267\text{ нм}$ ); (б) кинетическая кривая реверсии  $S_0$  состояния  $\text{BsN}_3$  при  $2128\text{ см}^{-1}$ .

По достижении времен задержки между импульсами УФ облучения – ИК детектирования  $\tau > 200$  пс полосы валентных колебания  $\text{N}_3$  групп в  $\text{BsN}_3$  (рис.

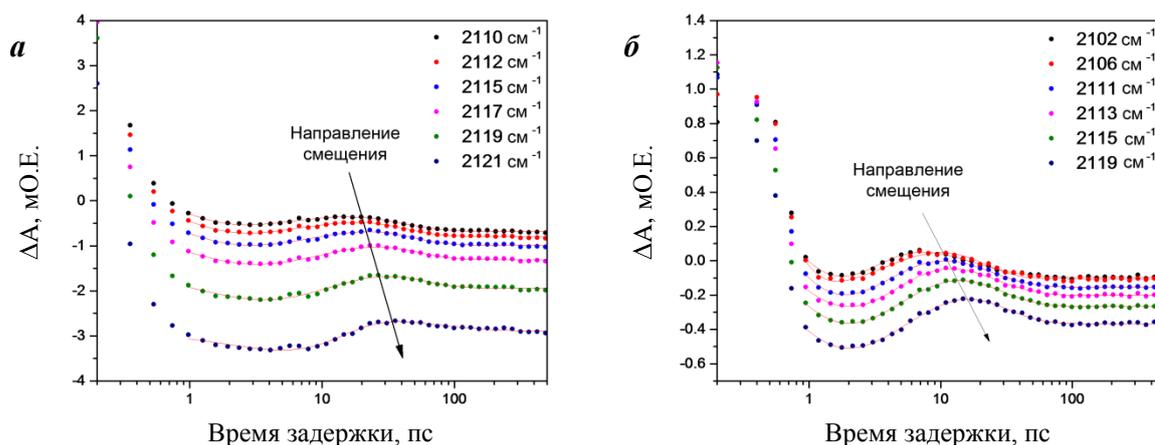
30б) и  $\text{TsN}_3$  не претерпевают каких-либо изменений вплоть до 3 нс (максимальная величина задержки в эксперименте). Более того, в случае с  $\text{MsN}_3$  внутренняя конверсия  $S_1 \rightarrow S_0$  не обнаружена.

Как было показано ранее, облучение УФ светом с длиной волны 330 нм  $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$  в аналогичных растворителях приводит к бóльшим значениям  $\Phi_{\text{IC}}$  (вплоть до 0.6 в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и в два раза бóльшим  $R_{\text{IC}}$  [20]. В случае с облучением 267 нм светом  $\text{BsN}_3$  и  $\text{TsN}_3$  внутренняя конверсия низка и не зависит от природы растворителя, а ее скорость  $R_{\text{IC}}$  составляет  $<10 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Данное обстоятельство может быть объяснено наличием у  $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$  протяженной ароматической системы по сравнению с  $\text{BsN}_3$  и  $\text{TsN}_3$ .

Расчеты TD-B3LYP предсказывают, что облучение 267 нм светом  $\text{BsN}_3, \text{TsN}_3$  и  $\text{MsN}_3$  приводит к непосредственному заселению первого электронно-возбужденного состояния ( $S_1$ ), см. п. 2.3.4. К сожалению, нам не удалось экспериментально обнаружить какой-либо сигнал в течение первых 30 пс, который мог бы быть отнесен к  $S_1$  состоянию в диапазоне  $2000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$  для  $\text{BsN}_3, \text{TsN}_3$  и  $\text{MsN}_3$ . Расчеты на уровне TD-M06-2X/6-311++G(d,p) (использован вместо B3LYP вследствие предсказания гипсохромного сдвига полосы  $\nu(\text{N}_3)$   $S_1$  состояния азидов относительно  $S_0$ ) предсказывают, что  $\text{N}_3$  полоса  $S_1$  состояния  $\text{BsN}_3$  смещена на  $56 \text{ cm}^{-1}$  в “красную” область спектра по отношению к основному состоянию азидов ( $2337 \text{ cm}^{-1}$ ) и в восемь раз менее интенсивна ( $83$  и  $691 \text{ km mol}^{-1}$ , соответственно). Это означает, что максимальное значение  $\Delta A$  электронно-возбужденного  $S_1$  состояния  $\text{BsN}_3$  составляет  $\sim 1.1 \text{ мО.Е.}$ , в то время как интенсивность отрицательного абсорбционного сигнала  $S_0$  составляет  $\sim 9 \text{ мО.Е.}$ . Тем не менее, сигнал  $S_1$  состояния ни одного из исследованных азидов не зарегистрирован в спектральном диапазоне валентного колебания  $\text{N}_3$ . Полученные экспериментальные результаты позволяют утверждать о низкой ИК активности  $\text{N}_3$  полос  $S_1$  состояний азидов, в противном случае их сигналы бы были зарегистрированы в спектральном диапазоне азидогруппы. Аналогичное поведение недавно было обнаружено при изучении фотохимии

5-азидо-2-(*N,N*-диэтиламино)пиридина [191]. Авторы работы именуют неподдающееся экспериментальному наблюдению  $S_1$  состояние азида “спектроскопически черным”. Таким образом, можно предположить, что подобное спектроскопическое поведение  $S_1$  состояния вызвано отсутствием изменения дипольного момента относительно изменения положения ядер азидогруппы, т. е. наличием зеркальной симметрии в  $S_1$  состоянии азида. Стоит отметить, что сигнал низкой интенсивности, относящийся к  $S_1$  состоянию азида, возникающий сразу после облучения основного состояния в области  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , все же зарегистрирован для  $\text{VsN}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (см. п. 2.3.2). Сигнал триплетного состояния азида  $T_1$  для  $\text{VsN}_3$ ,  $\text{TsN}_3$  и  $\text{MsN}_3$  зарегистрировать не удалось, в то время как расчеты предсказывают достаточно высокую интенсивность для данного сигнала ( $\epsilon = \sim 1000\text{ км моль}^{-1}$ ).

Поскольку спектральный диапазон  $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  не содержит сигналов электронно-возбужденных состояний азидов, представляется возможным наблюдение внутримолекулярного колебательного охлаждения (VC) горячего основного состояния азида, сформированного из  $S_1$  состояния для  $\text{VsN}_3$  и  $\text{TsN}_3$  в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 31).



**Рис. 31.** Пик колебательно горячего  $S_0$  состояния  $\text{VsN}_3$  в (а)  $\text{CCl}_4$  и (б)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и его колебательное охлаждение.

Колебательное охлаждение наблюдается в спектре как времязависимое гипсохромное смещение максимума VC. Например, колебательно горячее

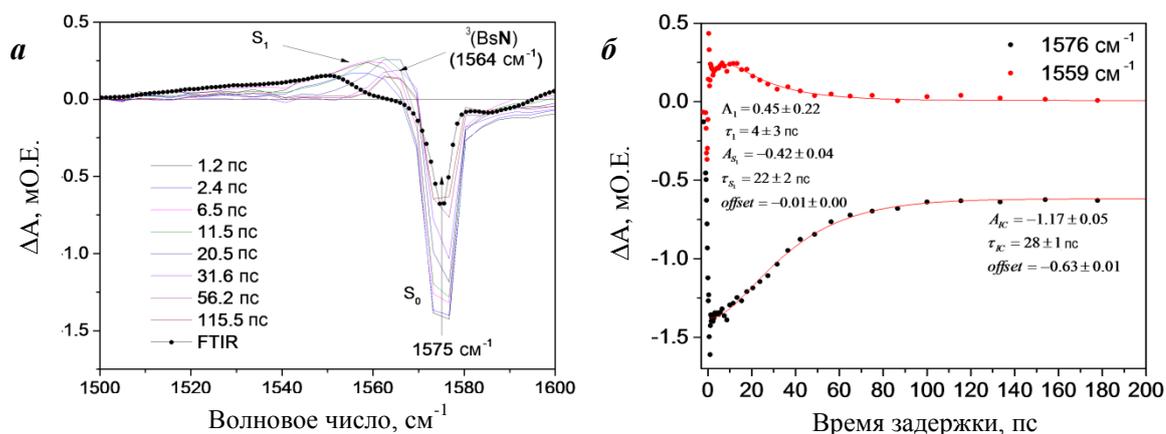
основное состояние  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CCl}_4$  наблюдается в спектре при 2110–2121  $\text{cm}^{-1}$  (2102–2119  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Временные константы формирования и распада сигнала составляют  $13 \pm 5$  пс при 2112  $\text{cm}^{-1}$  и  $20 \pm 19$  пс при 2119  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$  для  $\text{BsN}_3$  ( $15 \pm 1$  пс при 2102  $\text{cm}^{-1}$  и  $16 \pm 3$  пс при 2119  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Аналогичные значения констант колебательного охлаждения получены для  $\text{TsN}_3$ . Для  $\text{MsN}_3$  колебательное охлаждение не обнаружено из-за отсутствия реверсии основного состояния.

### 2.3.2. Область валентного колебания ароматического кольца (1500–1600 $\text{cm}^{-1}$ )

Как было сказано ранее в п. 2.3.1 электронно-возбужденное  $S_1$  состояние  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  детектировано в области 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 32а). К сожалению, в  $\text{CCl}_4$  полосу, отвечающую  $S_1$  состоянию, обнаружить не удалось вследствие низкой воспроизводимости сигналов в данном спектральном диапазоне. Отрицательный абсорбционный сигнал наблюдался при 1575  $\text{cm}^{-1}$  и, на основании расчетов ВЗЛР ( $1607 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 65 \text{ км моль}^{-1}$ ), соответствует валентному колебанию С–С ароматического кольца основного  $S_0$  состояния  $\text{BsN}_3$ . Данная полоса имеет временную константу внутренней конверсии  $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 28 \pm 1$  пс и согласуется с временной константой, вычисленной для валентного  $\text{N}_3$  колебания ( $2133 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 31 \pm 1$  пс).

Расчеты на уровне М06-2Х предсказывают колебание  $S_1$  состояния  $\text{BsN}_3$  смещенное в красную область спектра на 24  $\text{cm}^{-1}$  относительно  $S_0$  при 1625  $\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 306 \text{ км моль}^{-1}$ ), при этом интенсивность полосы  $S_1$  в 4.5 раза выше, чем полосы  $S_0$ . Широкий положительный сигнал в ИК спектре с максимумом при 1559  $\text{cm}^{-1}$  детектирован в течение первых 30 пс и соответствует  $S_1$  состоянию азиды. Время жизни  $S_1$  состояния  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  составляет  $\tau_{S_1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 22 \pm 2$  пс и хорошо коррелирует с временной константой внутренней конверсии  $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 28 \pm 1$  пс для  $S_0$  в данном спектральном диапазоне. Следует также отметить, что время

жизни  $S_1$  состояния  $BsN_3$  в 5 раз дольше, чем таковое  $2-C_{10}H_7SO_2N_3$  в том же растворителе [20].



**Рис. 32.** (а) ИК спектры с различной временной задержкой в диапазоне 1500–1600  $cm^{-1}$  полученные при облучении  $BsN_3$  в  $CH_2Cl_2$ ; (б) кинетические кривые полос при 1576  $cm^{-1}$  ( $S_0$  состояние  $BsN_3$ ) и 1559  $cm^{-1}$  ( $S_1$  состояние  $BsN_3$ ) в  $CH_2Cl_2$ .

Устойчивый сигнал в ИК спектре, наблюдаемый в интервале 50 пс–3 нс с максимумом при 1564  $cm^{-1}$ , принадлежит триплетному нитрену  $^3(BsN)$  на основании выполненных колебательных расчетов на уровне V3LYP (1602  $cm^{-1}$ , 177 км моль<sup>-1</sup>) и его отсутствия в ИК спектре по окончании лазерного эксперимента (метод стационарных концентраций, FTIR, рис. 32).

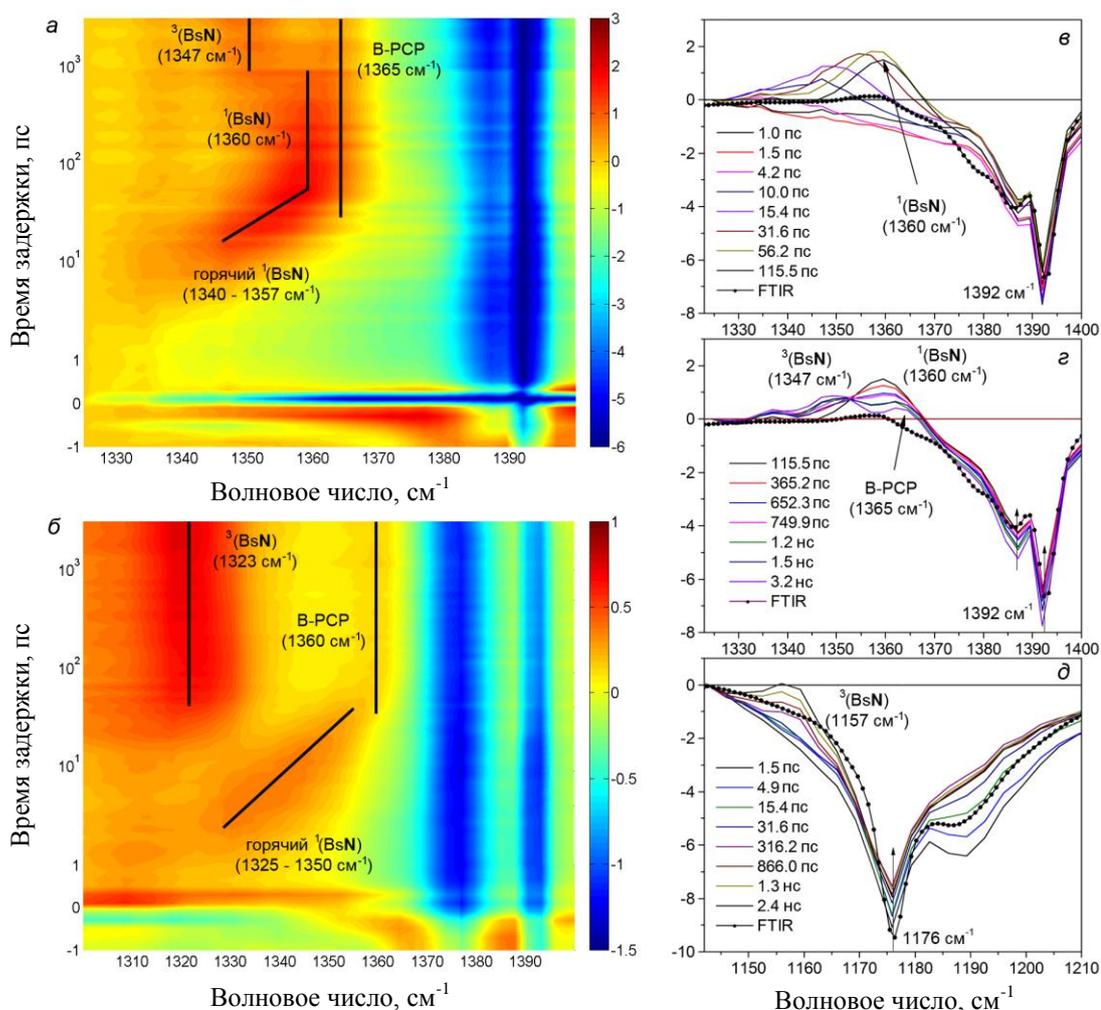
### 2.3.3. Область асимметрического валентного колебания $SO_2$ группы (1300–1400 $cm^{-1}$ )

Квантово-химические расчеты предсказывают наличие полос колебаний сульфонилнитренов, а также продукта перегруппировки Курциуса в области 1300–1400  $cm^{-1}$ . В данном параграфе будут детально рассмотрены результаты исследования фотохимии  $BsN_3$  в  $CCl_4$  и  $CH_2Cl_2$ , а также кратко для  $TsN_3$  и  $MsN_3$ .

$BsN_3$ . Аналогично полосам поглощения при 2128 и 1576  $cm^{-1}$  в  $CH_2Cl_2$ , полоса  $\nu^{as}(SO_2)$  при 1377  $cm^{-1}$  демонстрирует отрицательную динамику после облучения вследствие уменьшения концентрации молекул в основном состоянии азиды (рис. 33б). Полоса отрицательной интенсивности при 1393  $cm^{-1}$  относится к

$S_0$  состоянию и соответствует второму валентному колебанию  $N_3$  группы. В  $CCl_4$  в качестве растворителя  $\nu^{as}(SO_2)$  и  $\nu_2(N_3)$  наблюдаются при 1392 и 1387  $cm^{-1}$ , соответственно (рис. 33б–г). Как и в случае спектрального диапазона  $N_3$  группы (п. 2.3.1), полоса  $\nu^{as}(SO_2)$   $S_1$  состояния азидов не наблюдается в красной области спектра относительно  $S_0$ . В то время как расчеты M06-2X предсказывают примерно одинаковую интенсивность  $\nu^{as}(SO_2)$  для  $S_1$  и  $S_0$  состояний азидов.

Полоса при 1377  $cm^{-1}$  на рис. 33б демонстрирует небольшую положительную динамику (IC, ~7%; ~20% в случае  $CCl_4$  в качестве растворителя), а ее временная константа  $\tau_{IC} = 38 \pm 9$  пс ( $CH_2Cl_2$ ). Данное значение на ~50% меньше, чем  $\tau_{IC} = 28 \pm 1$  пс ( $CH_2Cl_2$ ), определенное для полосы при 1576  $cm^{-1}$ . Предположительно, подобное поведение связано с протеканием трех различных процессов. Первым является формирование электронно-возбужденного  $S_1$  состояния азидов, которое поглощает при ~1377  $cm^{-1}$ , второй – его распад [20]. Расчеты M06-2X предсказывают, что временные константы распада  $S_1$  состояния и реверсии  $S_0$  состояния и их коэффициенты экстинкции равны, тогда эти два процесса аннигилируют друг друга в ИК спектре [22]. Третьим процессом, также на основании расчетов M06-2X, является формирование *n*-бром-*N*-сульфониланилина ( $Br^pC_6H_4NSO_2$ ) в результате перегруппировки Курциуса (B-PCP). Полоса  $\nu^{as}(SO_2)$  при 1391  $cm^{-1}$  в  $CCl_4$  демонстрирует ~20% переход молекул азидов в их исходное  $S_0$  состояние, что сопоставимо с таковым значением, полученным в области  $\nu(N_3)$  колебания. Также, данная полоса не перекрывается с полосой B-PCP (1365  $cm^{-1}$ , рис. 33б и г). Тем не менее, остается неясным, по какой причине в  $CH_2Cl_2$   $\nu^{as}(SO_2)$   $S_0$  состояния имеет в два раза меньшую положительную динамику по сравнению с  $\nu(N_3)$  валентным колебанием.



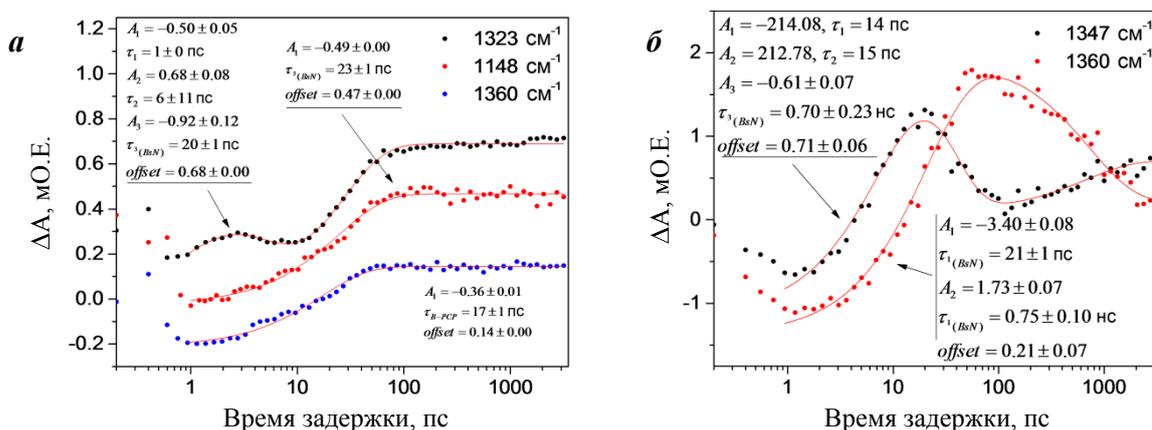
**Рис. 33.** 3D-Кинетическая карта в диапазоне  $1300(20)\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  полученная в результате облучения  $\text{BsN}_3$  в (а)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и (б)  $\text{CCl}_4$ . ИК спектры при различной временной задержке в диапазоне (в, г)  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  и (д)  $1000\text{--}1210\text{ см}^{-1}$  полученные в результате фотолиза  $\text{BsN}_3$  в  $\text{CCl}_4$ .

Электронно-возбужденное  $S_1$  состояние  $\text{BsN}_3$  является нестабильным, что проявляется в элиминировании молекулы азота с образованием синглетного нитрена  $^1(\text{BsN})$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . Временной максимум полосы синглетного нитрена в ИК спектре смещается от  $1325$  до  $1350\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и от  $1340$  до  $1357\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$  (рис. 33а–в) и указывает на то, что синглетный нитрен рождается колебательно горячим. Охлаждение колебательно горячего синглетного нитрена в  $\text{CCl}_4$  происходит медленнее, чем в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Временная константа формирования сигнала горячего  $^1(\text{BsN})$  составляет  $2\text{ пс}$  при  $1325\text{ см}^{-1}$ , однако, вследствие перекрытия полос охлаждения горячего синглетного и триплетного нитренов в

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , фактическая временная константа формирования синглетного нитрена, вероятно, немного больше и составляет  $\sim 20$  пс. В случае  $\text{CCl}_4$  в качестве растворителя время жизни синглетного нитрена  $^1(\text{BsN})$  существенно больше, чем колебательно горячего  $^1(\text{BsN})$ . Релаксированный синглетный нитрен  $^1(\text{BsN})$  детектируется в ИК спектре при  $1360 \text{ см}^{-1}$  и имеет временную константу формирования  $\tau_{\text{SN}}(\text{CCl}_4) = 20 \pm 1$  пс и временную константу интеркомбинационной конверсии (ISC) в триплетный спин-изомер  $\tau_{\text{ISC}}(\text{CCl}_4) = 0.75 \pm 0.10$  нс.

Экспериментальные и теоретические исследования показывают [20; 21], что сульфонилнитрены нестабильны в синглетном состоянии и быстро превращаются в более стабильные триплетные изомеры, при этом активационный барьер ISC составляет  $\sim 2$  ккал/моль [192]. Следовательно, формирование триплетных нитренов является доминирующим, если не единственным, процессом превращения синглетных нитренов, а скорость распада синглетного нитрена равна скорости прироста концентрации триплетного нитрена.

Действительно, наряду с распадом  $^1(\text{BsN})$  возникает новый устойчивый положительный сигнал (время жизни  $> 3$  нс) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $1323 \text{ см}^{-1}$   $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  принадлежащий  $^3(\text{BsN})$ , временная константа  $\tau_{\text{ISC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 20 \pm 1$  пс (см. рис. 33б и 34). Смена знака первообразной функции описывающей профиль полосы при  $1323 \text{ см}^{-1}$  (рис. 34а) связана с рождением горячего синглетного нитрена, его распадом и, наконец, формированием триплетного нитрена. Аналогичная временная константа формирования  $^3(\text{BsN})$  обнаружена при  $1148 \text{ см}^{-1}$  в области  $\nu^{\text{s}}(\text{SO}_2)$  (рис. 33д и 34). В  $\text{CCl}_4$  полоса  $^3(\text{BsN})$  возникает намного позже при  $1347 \text{ см}^{-1}$  и имеет временную константу формирования  $\tau_{\text{ISC}}(\text{CCl}_4) = 0.70 \pm 0.23$  нс (рис. 34б).



**Рис. 34.** (а) Кинетические кривые полос при  $1323\text{ см}^{-1}$  ( $^3(\text{BsN})$  и пик горячего синглетного нитрена),  $1148\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ,  $^3(\text{BsN})$ ) и  $1360\text{ см}^{-1}$  (В-РСР) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (б) кинетические кривые полос при  $1360\text{ см}^{-1}$  (релаксированный  $^1(\text{BsN})$ ) и  $1347\text{ см}^{-1}$  (пик горячего синглетного нитрена и  $^3(\text{BsN})$ ) в  $\text{CCl}_4$  (справа).

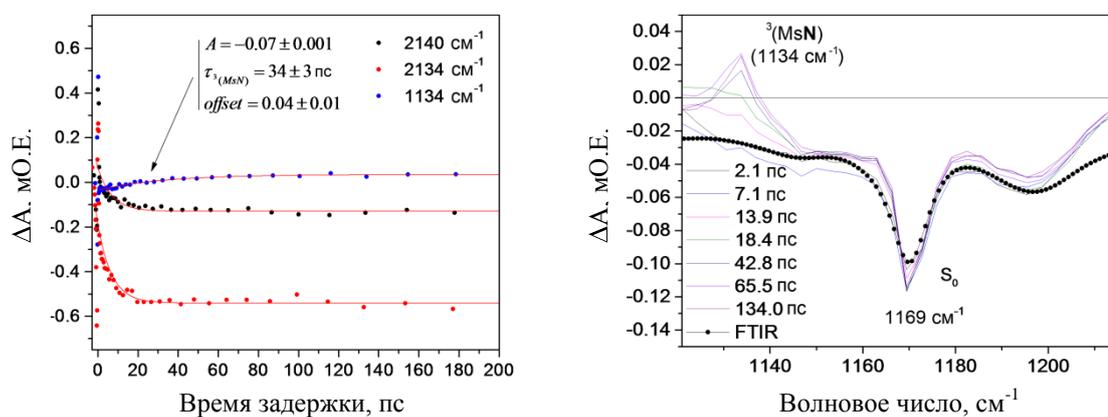
Синглетный и триплетный нитрены не являются единственными продуктами фотолиза, возникающими в результате разложения  $S_1$  состояния азида. Для арилсульфонилазидов формирование продукта перегруппировки Курциуса (РСР) постулировано [17; 20]. Расчеты предсказывают наличие сигнала  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  В-РСР смещенного на  $29\text{ см}^{-1}$  в красную область относительно  $1377\text{ см}^{-1}$  ( $S_0$  азида, V3LYP) и всего на  $8\text{ см}^{-1}$  относительно  $1383\text{ см}^{-1}$  (M06-2X). Экспериментально В-РСР детектируется в спектре при  $1365$  и  $1360\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , соответственно (см. рис. 33а-б). Кинетические параметры для полосы при  $1365\text{ см}^{-1}$  получить не удалось вследствие значительного перекрытия с полосой  $^1(\text{BsN})$ , в то время как временная константа формирования В-РСР (в результате перегруппировки в электронно-возбужденном состоянии  $S_1$  азида, RIES) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  составляет  $\tau_{\text{RIES}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 17 \pm 1\text{ пс}$  (рис. 34а). Стоит отметить, что величина константы формирования В-РСР коррелирует с константой распада  $S_1$  состояния азида ( $1559\text{ см}^{-1}$ ,  $22 \pm 2\text{ пс}$ ), а также временем жизни  $^1(\text{BsN})$ .

Предыдущие исследования показали, что синглетный сульфонилнитрен не является прекурсором РСР, поскольку в случае использования прекурсоров отличных от азидов, образование последнего не наблюдается [21]. Таким образом, В-РСР и  $^1(\text{BsN})$  формируются исключительно из электронно-возбужденного  $S_1$

состояния азиды [20]. Данное заключение также подтверждено выполненными нами квантово-химическими расчетами, в результате которых обнаружить ПС между  ${}^1(\text{BsN})$  и В-РСР не удалось [22].

$\text{TsN}_3$ . Исследование фотохимии  $\text{TsN}_3$  показало ее подобие таковой  $\text{BsN}_3$  вследствие структурного сходства. Тем не менее, некоторые отличия все же были обнаружены. В спектральном диапазоне  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  полоса отрицательной интенсивности  $S_0$  обнаружена при  $1379 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1373 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$ ). Временная константа внутренней конверсии полосы  $1379 \text{ см}^{-1}$   $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 20 \pm 3 \text{ пс}$  ( $1373 \text{ см}^{-1}$ ,  $30 \pm 7 \text{ пс}$  в  $\text{CCl}_4$ ) и согласуется с таковой в спектральном диапазоне  $\nu(\text{N}_3)$ . Расчеты предсказывают интенсивный сигнал  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$   $\text{ToI}^p\text{NSO}_2$  (Т-РСР), который перекрывается с полосой  $S_0$  азиды. Реверсия основного состояния азиды составляет 25% (по результатам анализа кривой описывающей динамику полосы при  $1373 \text{ см}^{-1}$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , что на 10% больше чем для  $2129 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{N}_3)$ ). Данное наблюдение позволяет утверждать, что в результате фотолиза  $\text{TsN}_3$  также как и в случае  $\text{BsN}_3$  образование Т-РСР имеет место. Полоса  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  Т-РСР наблюдается в ИК спектре при  $1353 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), а константа его формирования  $\tau_{\text{RIES}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 14 \pm 3 \text{ пс}$ . Временная константа формирования  ${}^3(\text{TsN})$  немного отличается от таковой для  ${}^3(\text{BsN})$ :  $\tau_{\text{ISC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 25 \pm 2 \text{ пс}$  ( $1305 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\tau_{\text{ISC}}(\text{CCl}_4) = 0.44 \pm 0.26 \text{ нс}$  ( $1337 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как время жизни  $\tau_S$   ${}^1(\text{TsN})$  составляют  $\sim 20 \text{ нс}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и  $0.67 \pm 0.10 \text{ нс}$  ( $1349 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ) [22].

$\text{MsN}_3$ . К сожалению, в спектральном диапазоне  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  не было обнаружено полос демонстрирующих положительную динамику (т.е., формирование каких-либо интермедиатов) кроме полосы отрицательной интенсивности отвечающей убыли  $S_0$  состояния азиды при  $1366 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и  $1378 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ). Внутренняя конверсия (IC) для данных полос также не обнаружена. Тем не менее, стабильный сигнал ( $> 3 \text{ нс}$ ) положительной интенсивности обнаружен в области  $\nu^{\text{s}}(\text{SO}_2)$  при  $1134 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 35) и соответствует образованию триплетного нитрена  ${}^3(\text{MsN})$ , временная константа формирования которого  $\tau_{\text{ISC}} = 34 \pm 3 \text{ пс}$ .

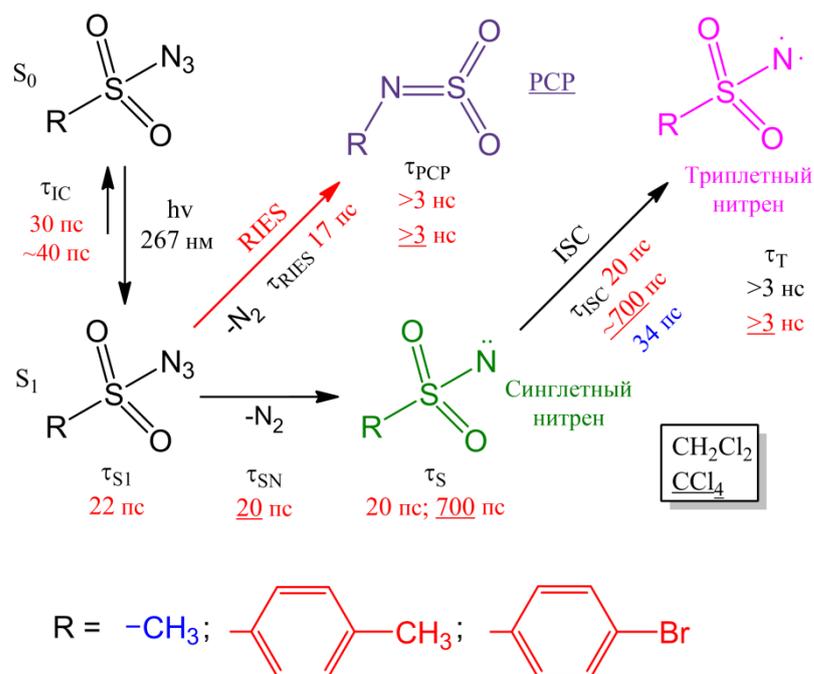


**Рис. 35.** Кинетические кривые  $S_0$  состояния  $MsN_3$  при  $2134\text{ см}^{-1}$  в  $CCl_4$  и  $2140\text{ см}^{-1}$  в  $CH_2Cl_2$  и  ${}^3(MsN)$  при  $1134\text{ см}^{-1}$  в  $CH_2Cl_2$  (справа). ИК спектры при различной временной задержке в области  $\nu^S(SO_2)$  полученные в результате фотолиза  $MsN_3$  в  $CH_2Cl_2$ .

На основании полученных экспериментальных данных исследования фотохимии  $BsN_3$ ,  $TsN_3$  и  $MsN_3$  предложена схема превращений на рис. 36.

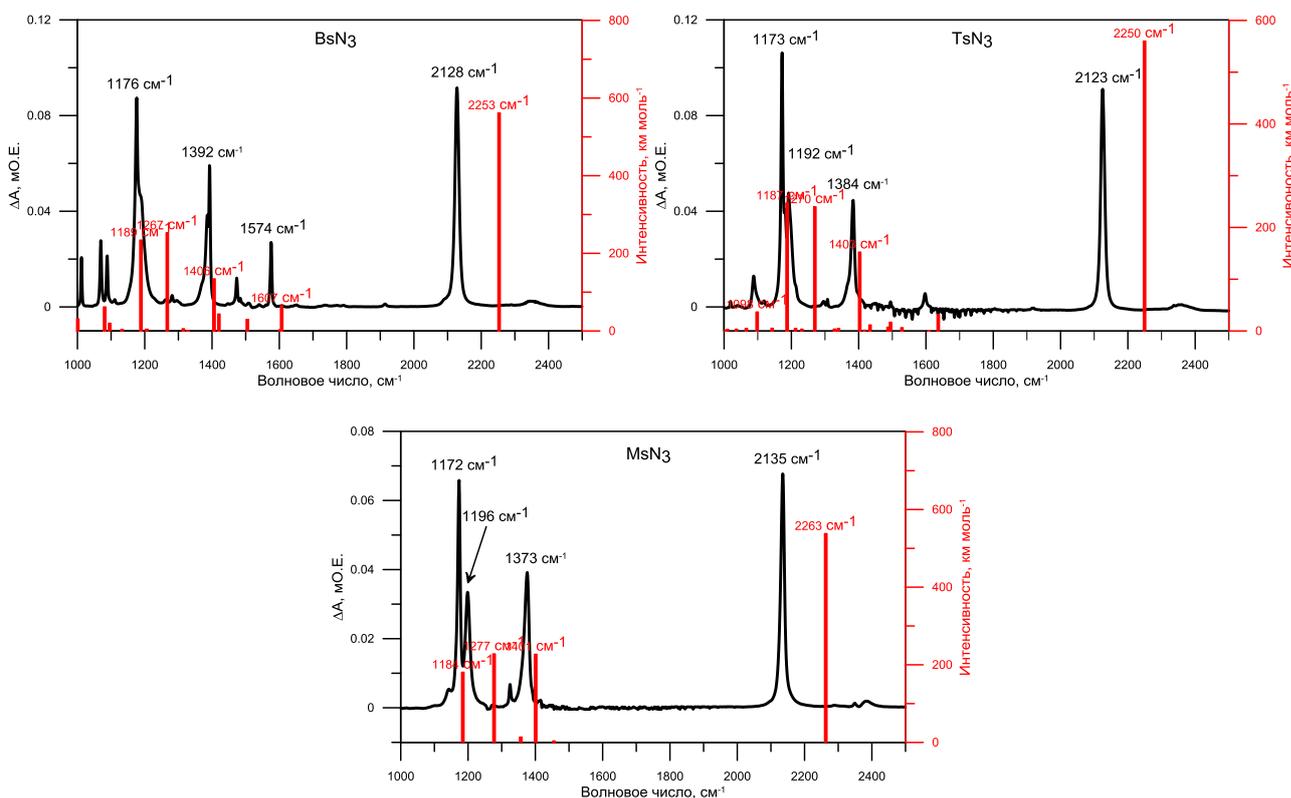
### 2.3.4. Теоретические аспекты фотохимической генерации сульфонилнитренов

Отнесение полос в ИК спектрах (в. т. ч. времяразрешенных) выполнено на основании квантово-химических расчетов на уровне DFT: B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и M06-2X/6-311++G(d,p) без скалирующего множителя вследствие хорошего согласия предсказываемых полос с экспериментальными, особенно в области  $\nu^{as}(SO_2)$  (см. Приложение, табл. П1). Как показано в работе [20], использование поляризационных  $d$  и  $f$  функции улучшает качество предсказываемого ИК спектра. Функционал M06-2X выбран вследствие того, что B3LYP предсказывает гипохромное смещение полосы  $\nu(N_3)$   $S_1$  состояния сульфонилазидов, в то время как экспериментально наблюдается батохромный сдвиг [20].



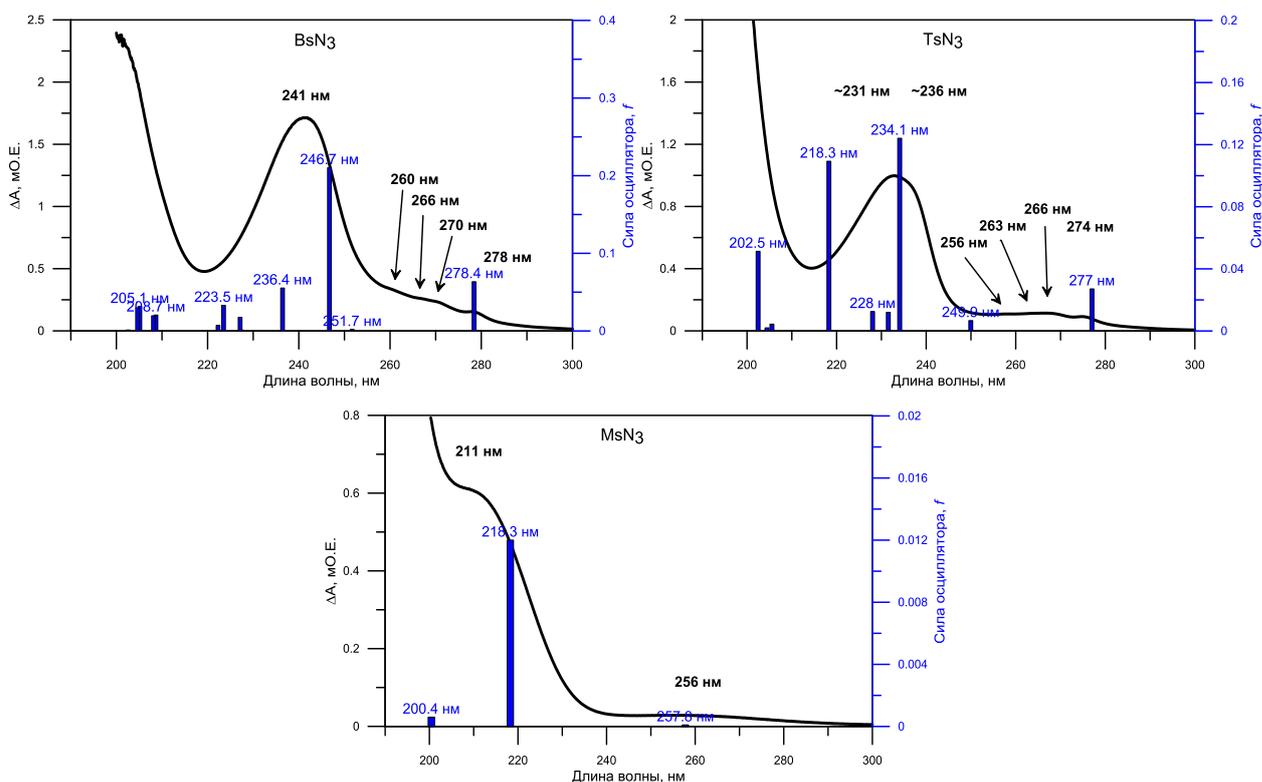
**Рис. 36.** Механизм фотохимических превращений сульфоназидов при облучении 267 нм УФ светом.

ИК-Фурье спектры азидов наряду с предсказанными частотами колебаний (B3LYP) показаны на рис. 37. Валентное колебание  $S_0$  азидов  $\nu(\text{N}_3)$  хорошо воспроизводится данным методом расчета, ошибка не превышает 6% (для M06-2X ошибка составляет ~10%). Оба метода хорошо воспроизводят колебание  $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$  [22]. Следует отметить, что M06-2X/6-311++G(d,p) превосходно предсказывает колебание  $\nu(\text{SO}_2)$  продуктов перегруппировки Курциуса (PCP), однако, неточен в определении частот  $\nu(\text{SO}_2)$  синглетных и триплетных нитренов. Напротив, B3LYP/6-311++G(3df,3pd) хорошо предсказывает частоты колебаний  $\nu(\text{SO}_2)$  синглетных и триплетных нитренов и неточен в случае PCP.



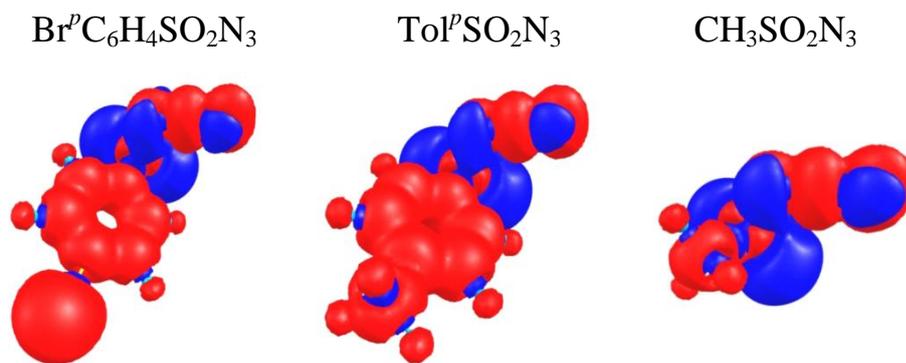
**Рис. 37.** ИК спектры  $\text{BsN}_3$ ,  $\text{TsN}_3$  и  $\text{MsN}_3$  в  $\text{CCl}_4$  и полосы колебаний на уровне V3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Геометрии  $S_0$  состояний азидов оптимизированные на уровне V3LYP/6-311++G(3df,3pd) использовались для расчетов энергий синглетных электронных переходов методом TD-V3LYP. Энергия, отвечающая электронному переходу ВЗМО – НВМО составляет 278, 277 и 258 нм для  $\text{BsN}_3$ ,  $\text{TsN}_3$  и  $\text{MsN}_3$ , соответственно. В случае  $\text{MsN}_3$  данный переход имеет очень низкую силу осциллятора  $f = 0.0001$  при 258 нм. Предсказанные электронные переходы хорошо согласуются с электронными абсорбционными спектрами  $S_0$  состояний азидов (рис. 38). Стоит отметить, что длина волны лазера использованного в эксперименте установлена при  $267 \pm 1.2$  нм, а разница в длинах волн отвечающих переходам  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$  составляет  $\sim 20$  нм, поэтому экспериментальные результаты относятся исключительно к  $S_0 \rightarrow S_1$  электронному переходу.



**Рис. 38.** УФ спектры BsN<sub>3</sub> (1 mM; 0.1 см), TsN<sub>3</sub> (1 mM; 0.1 см) и MsN<sub>3</sub> (10 mM; 0.2 см) в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и длины волн электронных переходов рассчитанные на уровне B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

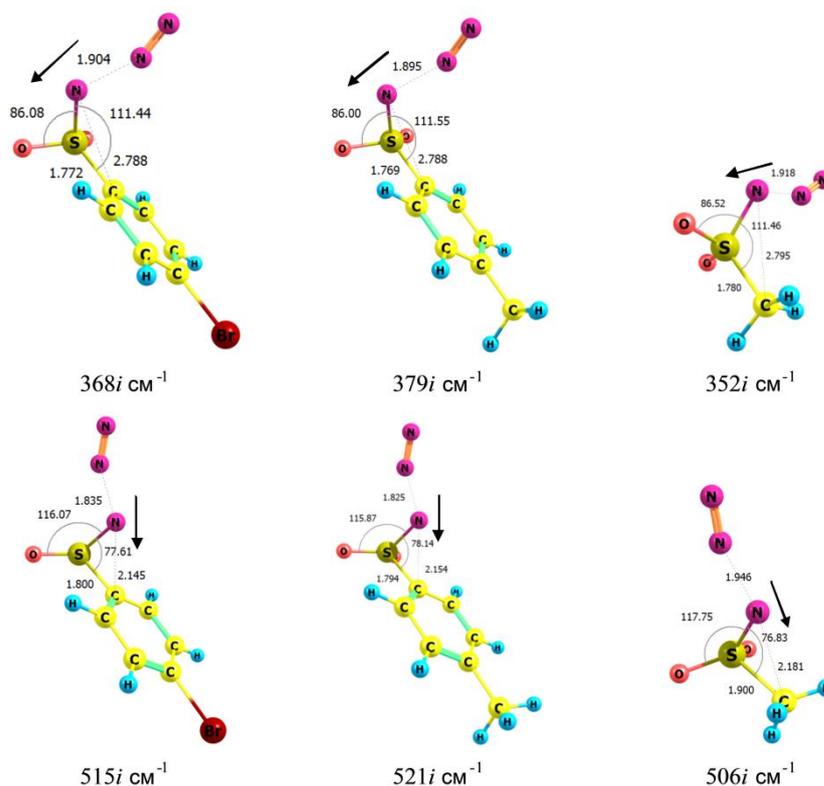
Визуализация разницы полных электронных плотностей  $S_0$  и  $S_1$  (рис. 39) состояний азидов полученных методом TD-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) показала, что переходу  $S_0 \rightarrow S_1$  соответствует переход электрона с НЭП сульфонильного кислорода на  $\pi^*$  орбиталь азидогруппы и в случае ароматических сульфонилазидов также на  $\pi^*$  орбиталь ароматической системы. Стоит отметить, что аккумуляция электронной плотности на  $\pi^*$  орбитали  $N_\alpha=N_\beta$  указывает на диссоциативный характер  $S_1$  состояния, а также, на возможность образования синглетного нитрена из данного состояния, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [20; 22].



**Рис. 39.** Визуальное представление разницы полных электронных плотностей  $S_1$  состояния за вычетом  $S_0$  состояния сульфонилазидов рассчитанные на уровне ВЗLYP/6-311++G(3df,3pd). Красным цветом отмечены области накопления электронной плотности в  $S_1$  состоянии, синим – убыль.

Поскольку продукт перегруппировки Курциуса не может быть сформирован из соответствующего синглетного нитрена (см. п. 2.3.3 и [20; 21]) нами теоретически обнаружен альтернативный путь его формирования из первоначального азида. В результате выполненных расчетов ВЗLYP/6-311++G(3df,3pd) показано наличие двух независимых переходных состояний на ППЭ  $S_0$  азидов, каждое из которых имеет только одну комплексную частоту [22]. Первое ПС соответствует образованию синглетного нитрена, второе, лежащее на  $\sim 2$  ккал/моль ( $R = \text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\text{ToI}^p$ ) и на  $\sim 10$  ккал/моль ( $R = \text{CH}_3$ ) выше, – образованию продукта перегруппировки Курциуса. Несмотря на некоторое сходство ПС1 и ПС2 (рис. 40) они принципиально отличаются друг от друга по результатам IRC и анализа комплексных частот колебаний. Приводящее к образованию синглетного нитрена ПС1 главным образом связано с растяжением связи  $\text{N}_\alpha=\text{N}_\beta$  и процессом элиминирования молекулы  $\text{N}_2$ . Переходное состояние ПС2, отвечающее образованию РСР, имеет на  $150i \text{ см}^{-1}$  большее волновое число, что указывает на более крутую долину реакции и соответствует бóльшему энергетическому барьеру [193]. Сравнимые вклады в растяжение связи  $\text{N}_\alpha=\text{N}_\beta$  и уменьшение расстояния  $\text{C}\cdots\text{N}_\alpha$ , связанное с контракцией  $\angle\text{NSC}$ , наряду со

значительным увеличением длины связи C–S указывают на структурные изменения приводящие к образованию РСР.

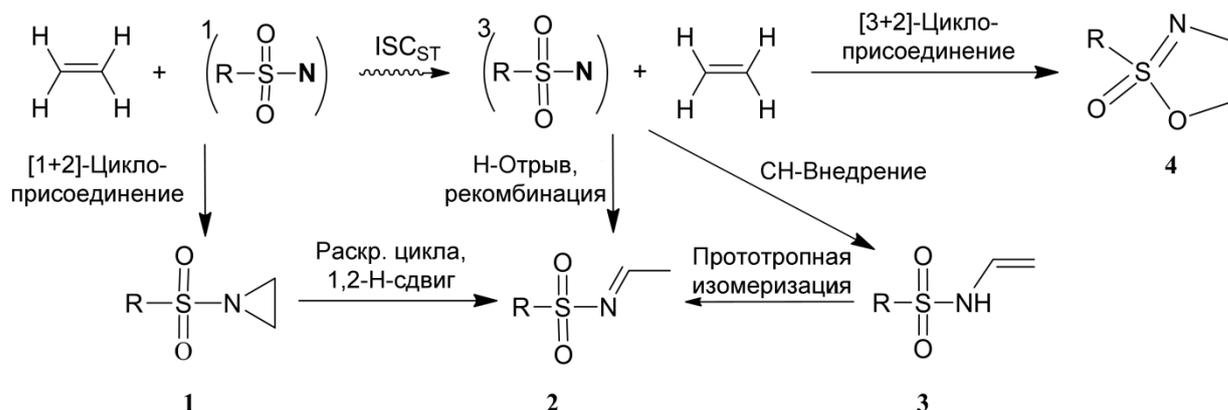


**Рис. 40.** Переходные состояния связывающие основное  $S_0$  состояние  $BsN_3$ ,  $TsN_3$  и  $MsN_3$  с соответствующими синглетными нитренами (верхний ряд, TC1) и продуктами перегруппировки Курциуса, РСР (нижний ряд, PC2) рассчитанные на уровне V3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Попытки локализовать переходное состояние на пути формирования РСР из синглетного и триплетного нитренов привели к интересному результату. В случае синглетных нитренов такое ПС обнаружить не удалось, однако, для триплетных сульфонилнитренов такое ПС существует и приводит к формированию РСР в триплетном состоянии ( $\Delta E^\ddagger = 42$  ккал/моль). Данные результаты согласуются с результатами матрично-изоляционной спектроскопии, где в результате УФ облучения  ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  действительно образуется  $\text{CF}_3\text{N}=\text{SO}_2$  [19].

## 2.4. Взаимодействие сульфонилнитренов с этиленом

Продолжая теоретическое изучение сульфонилнитренов была поставлена задача исследовать методом теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) механизм взаимодействия синглетных и триплетных сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$ , где  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{Tol}^p$ , с этиленом. Несмотря на кажущуюся простоту реакционной системы, в которой, на первый взгляд, могут протекать лишь реакции C-присоединения и отрыва атома водорода, показана теоретическая возможность формирования целого ряда продуктов: *N*-сульфонил-азиридинов (**1**), *N*-этилиденсульфонамидов (**2**), *N*-винилсульфонамидов (**3**) и 4,5-дигидро-1,2,3-оксазтиазол-2-оксидов (**4**) (рис. 41) [192].



**Рис. 41.** Формирование *N*-сульфонил-азиридинов (**1**), *N*-этилиденсульфонамидов (**2**), *N*-винилсульфонамидов (**3**) и 4,5-дигидро-1,2,3-оксазтиазол-2-оксидов (**4**) в результате взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом.

### 2.4.1. Присоединение синглетных сульфонилнитренов

Ранее в п. 1.4.2 было показано, что синглетные сульфонилнитрены взаимодействуют с олефинами посредством синхронного [1+2]-циклоприсоединения. Более того, теоретическое исследование реакции трифторметилсульфонилнитрена с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном показало, что формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина протекает безбарьерно [194].

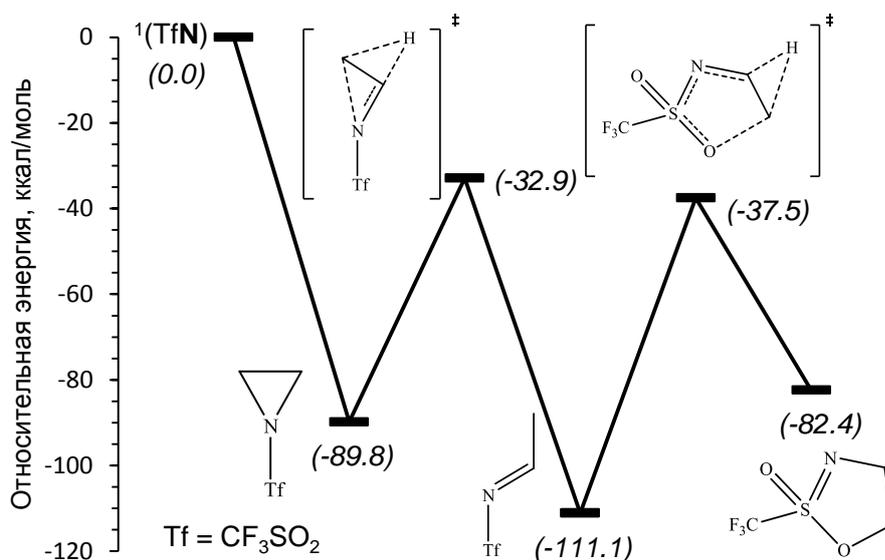
Образование *N*-сульфонилазиридинов **1** из этилена и синглетных сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{ToI}^p$ ) в газовой фазе происходит экзотермически, тепловой эффект реакции составляет  $-89.8, -86.0$  и  $-82.9$  ккал/моль, соответственно (табл. 6, рис. 41). Тем не менее, *N*-сульфонилазиридины **1** следует рассматривать в качестве кинетических продуктов реакции, поскольку тепловой эффект их образования ниже, чем соответствующих *N*-этилиденсульфонамидов **2**, являющихся термодинамическими продуктами. Попытки локализовать переходное состояние между **1** и **2** (ПС<sub>1,2</sub>) путем увеличения расстояния между атомами N и C в **1** привели к нахождению нового локального минимума соответствующего 4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксиду **4**. Соединение **4** лежит на 82.4, 78.0 и 76.2 ккал/моль ниже не реагирующей системы синглетный нитрен – этилен для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , соответственно. Стоит отметить, что ПС<sub>1,4</sub>, связывающее *N*-сульфонилазирин **1** и 4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксид **4**, обнаружено только для  $\text{R} = \text{CF}_3$ , в то время как ПС<sub>1,2</sub> обнаружено для всех R. Переходное состояние ПС<sub>1,4</sub> (рис. 43а), комплексная частота  $329i \text{ см}^{-1}$ , соответствует реакции расширения цикла и лежит на 59.7 и 52.3 ккал/моль выше *N*-(трифторметил)сульфонилазиридина **1** и 2-трифторметил-4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксида **4**, соответственно.

Таблица 6

Относительные энергии (ккал/моль) интермедиатов в реакции синглетных сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{ToI}^p$ ) с этиленом

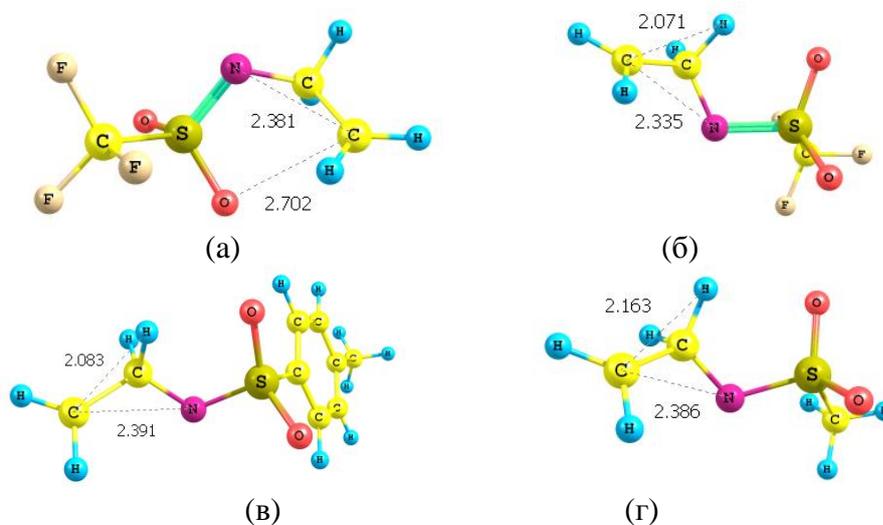
Структура	R		
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ToI <sup>p</sup>
<sup>1</sup> (RSO <sub>2</sub> N) + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0
<i>N</i> -Сульфонилазирин <b>1</b>	-89.8	-86.0	-82.9
ПС <sub>1,2</sub>	-32.9	-26.5	-22.9
ПС <sub>1,4</sub>	-30.1	—*	—*
<i>N</i> -Этилиденсульфонамид <b>2</b>	-111.1	-107.4	-104.4
ПС <sub>2,4</sub>	-37.5	-28.3	-24.7
4,5-Дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксид <b>4</b>	-82.4	-78.0	-76.2

\* - ПС не обнаружено



**Рис. 42.** Энергетический профиль взаимодействия  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  с этиленом.

Расчеты внутренней координаты реакции, IRC, переходного состояния ПС<sub>1-2</sub> показали, что данное ПС связывает *N*-сульфоилазиридины **1** и *N*-этилиденсульфонамиды **2** и характеризуется комплексной частотой  $286i$ ,  $324i$  и  $173i \text{ cm}^{-1}$  для  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , соответственно. Реакция **1**  $\rightarrow$  **2** протекает с раскрытием азиридинового кольца и последующим формированием связи  $\text{C}=\text{N}$  в результате 1,2-миграции атома водорода экзотермически, тепловой эффект составляет  $-21.3$ ,  $-21.4$  и  $-21.5$  ккал/моль. Структуры ПС<sub>1-2</sub> приведены на рис. 43б–г.



**Рис. 43.** Структуры переходных состояний ПС<sub>1-4</sub> для (а)  $\text{R} = \text{CF}_3$  и ПС<sub>1-2</sub> для (б)  $\text{R} = \text{CF}_3$ , (в)  $\text{CH}_3$ , (г)  $\text{ToI}^p$ .

Энергетический барьер ( $\Delta E^\ddagger$ ) формирования *N*-этилиденсульфонамидов **2** из *N*-сульфонилазиридинов **1** через ПС<sub>1,2</sub> составляет 56.9, 59.5 и 60.0 ккал/моль в прямом направлении и 78.2, 80.9 и 81.5 ккал/моль в обратном для R = CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> и Tol<sup>p</sup>, соответственно. Столь высокие активационные барьеры обусловлены 1) вкладом энергии необходимой для раскрытия азиридинового кольца и 2) барьером 1,2-миграции атома водорода. Поэтому, несмотря на высокую экзотермичность реакции **1** → **2**, большой энергетический барьер, разделяющий эти две молекулы, делает реакцию **1** → **2** весьма маловероятной.

4,5-Дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксиды **4** связаны с *N*-этилиденсульфонамидами **2** посредством ПС<sub>2,4</sub> (рис. 44) и лежат на 73.6, 79.1 и 79.7 ккал/моль выше соответствующих *N*-этилиденсульфонамидов **2** и на 44.9, 49.7 и 51.5 ккал/моль выше 4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксидов **4**. Комплексные частоты колебаний: 813*i*, 961*i* и 926*i* см<sup>-1</sup> для R = CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> и Tol<sup>p</sup>, соответственно. Переходная природа ПС<sub>2,4</sub> подтверждена расчетами IRC. Образование продуктов **2** и **4** не является теоретической фикцией, поскольку образование 1,2,3-оксатиазолов (структура близка к **4**) установлено в результате реакции азиридинов с *in situ* генерированными *N*-ацилсульфонилиминами, в то время как с акриламидами могут быть получены *N*-алкилсульфонилимины (структура близка к **2**) [195].

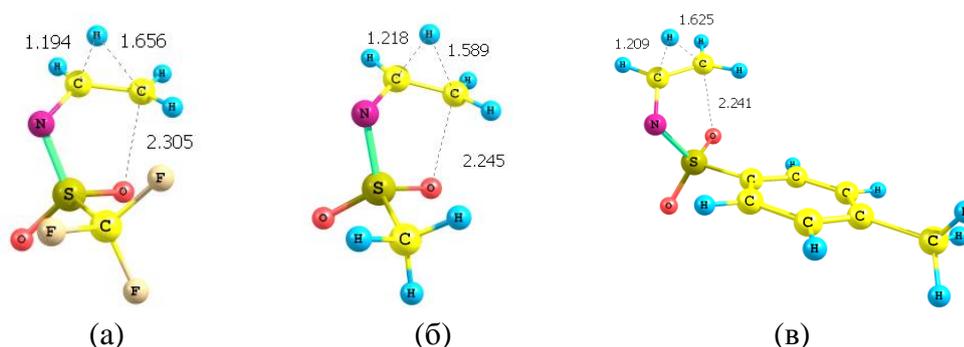


Рис. 44. Структуры переходных состояний ПС<sub>2,4</sub> для (а) R = CF<sub>3</sub>, (б) CH<sub>3</sub>, (в) Tol<sup>p</sup>.

## 2.4.2. Присоединение триплетных сульфонилнитренов

Триплетные сульфонилнитрены формируются путем интеркомбинационной конверсии (ISC) из синглетных и являются более долгоживущими интермедиатами [20; 22]. В отличие от синглетных сульфонилнитренов, триплетные сульфонилнитрены взаимодействуют с олефинами путем C-присоединения [196–198] или отрыва атома водорода [4; 91] в две стадии (см. п.1.4).

*C-присоединение.* Присоединение триплетных сульфонилнитренов  $^3(\text{RSO}_2\text{N})$ , где  $\text{R}=\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$  к этилену протекает безбарьерно путем C-присоединения с образованием триплетных дирадикальных аддуктов  $\text{RSO}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{H}_2$   $^3(\mathbf{5})$  и  $^3(\mathbf{5}')$  различающихся ориентацией терминальной  $\text{CH}_2$  группы за счет вращения вокруг двугранного угла  $\angle\text{S}-\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^2}$  (рис. 45). В зависимости от заместителя при сульфонильной группе двугранный угол  $\angle\text{SNCC}$  составляет  $165\text{--}170^\circ$  в  $^3(\mathbf{5})$  и  $35\text{--}49^\circ$  в  $^3(\mathbf{5}')$ . Разница в энергии между  $^3(\mathbf{5})$  и  $^3(\mathbf{5}')$  составляет 1.1 ккал/моль в пользу  $^3(\mathbf{5})$  для всех R (табл. 7) и не зависит от полярности реакционной среды (см. п. 2.4.3). Энергетический барьер вращения вокруг  $\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  рассчитан для всех R как  $E = f(\angle\text{SNCC})$  от  $0$  до  $180^\circ$  и не превышает 2 ккал/моль.

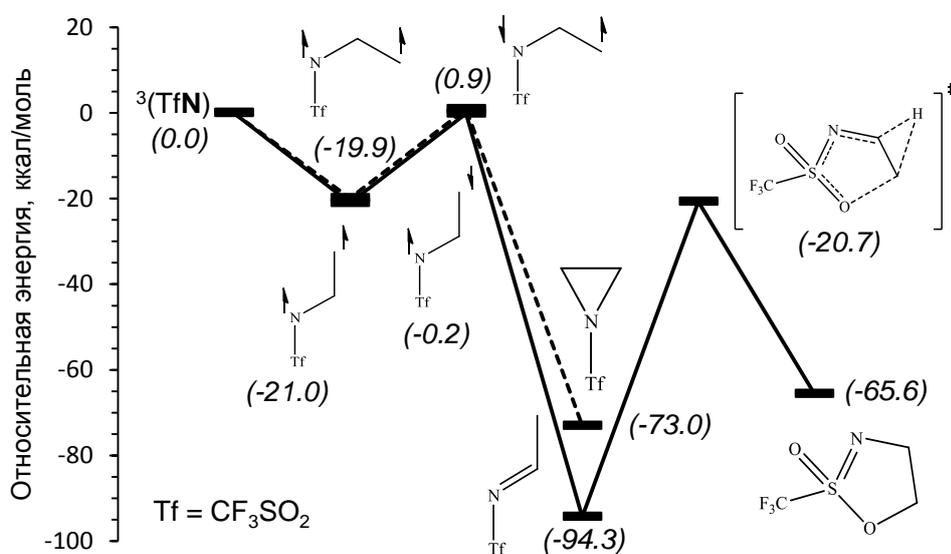


Рис. 45. Энергетический профиль C-присоединения  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к этилену.

Относительные энергии (ккал/моль) интермедиатов в реакции С-присоединения триплетных сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{ToI}^p$ ) к этилену.

Структура	R		
	$\text{CF}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{ToI}^p$
${}^3(\text{RSO}_2\text{N}) + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.0
${}^3(\mathbf{5})$	-21.0	-18.8	-15.1
${}^1(\mathbf{5})$	-0.2	2.6	6.8
<i>N</i> -Этилиденсульфонамид <b>2</b>	-94.3	-90.8	-87.3
${}^3(\mathbf{5}')$	-19.9	-17.0	-13.4
${}^1(\mathbf{5}')$	0.9	3.9	6.3
<i>N</i> -Сульфоилазиридин <b>1</b>	-73.0	-69.4	-65.8
ПС <sub>1-2</sub>	-13.3	-10.0	-5.7
ПС <sub>2-4</sub>	-20.7	-11.7	-7.5
4,5-Дигидро-1,2,3-оксадиазол-2-оксид <b>4</b>	-65.6	-61.4	-59.1

Интеркомбинационная конверсия  ${}^3(\mathbf{5}) \rightarrow {}^1(\mathbf{5})$  является эндотермическим процессом, а интермедиаты  ${}^1(\mathbf{5})$  лежат на 20.8, 21.4 и 21.9 ккал/моль выше  ${}^3(\mathbf{5})$ . Стоит отметить, что формирование  ${}^1(\mathbf{5})$  из триплетных сульфонилнитренов и этилена экзотермично для  $\text{R} = \text{CF}_3$  (-0.2 ккал/моль) и эндотермично для  $\text{R} = \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$  (+2.6 и +6.8 ккал/моль, соответственно) (табл. 7). Смена мультиплетности  ${}^3(\mathbf{5}') \rightarrow {}^1(\mathbf{5}')$  протекает эндотермически, тепловой эффект составляет +20.8, +20.9 и +19.7 ккал/моль. Формирование  ${}^1(\mathbf{5}')$  из триплетных сульфонилнитренов и этилена также протекает эндотермически (+0.9, +3.9 и +6.3 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , соответственно).

Предполагалось, что последующая оптимизация геометрии синглетных аддуктов  ${}^1(\mathbf{5})$  из оптимизированной геометрии  ${}^3(\mathbf{5})$  приведет к циклизации и образованию соответствующих *N*-сульфоилазиридинов **1**. Однако, вместо этого, оптимизация геометрии  ${}^1(\mathbf{5})$  приводит к образованию *N*-этилиденсульфонамидов **2**, при этом тепловой эффект реакции составляет -94.1, -93.4 и -94.1 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ . В отличие от образования *N*-этилиденсульфонамидов **2** из конформеров  ${}^1(\mathbf{5})$ , оптимизация геометрии конформера  ${}^1(\mathbf{5}')$  приводит к

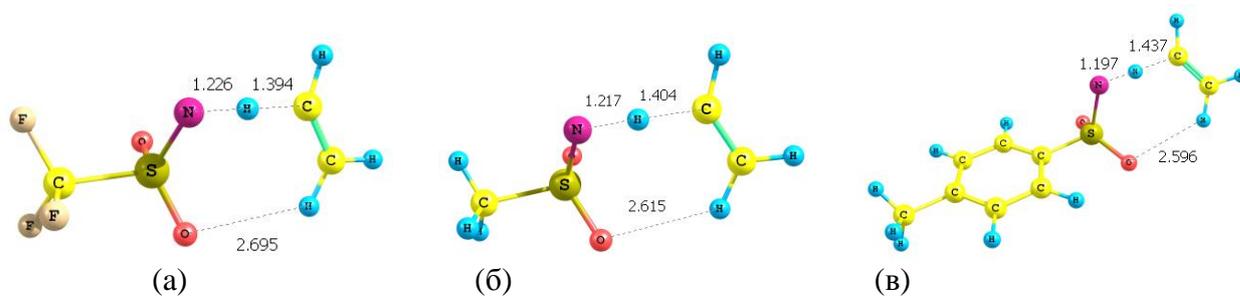
образованию исключительно *N*-сульфонилазиридинов **1**, тепловой эффект реакции составляет  $-73.9$ ,  $-73.3$  и  $-72.1$  ккал/моль для  $R = CF_3$ ,  $CH_3$  и  $Tol^p$ . Малая разница в энергии и низкий барьер взаимопревращения между  ${}^3(5)$  и  ${}^3(5')$  позволяют, на основании принципа Кертина-Гаммета, сделать вывод о том, что движущей силой образования *N*-этилиденсульфонамидов **2**, в отличие от *N*-сульфонилазиридинов **1** в равновесной системе  ${}^3(5) \rightleftharpoons {}^3(5')$  является низкая энергия **2**, а также, в соответствии с принципом Белла-Эванса-Поляни, низкий активационный барьер формирования **2**.

Экспериментально показано, что триплетные метил- и *n*-толилсульфонилнитрены реагируют с *цис*-октен-4 с образованием диастереомеров *N*-сульфонилазиридинов [21]. Однако, данный результат не следует рассматривать как противоречие полученным в настоящей работе результатам, поскольку введение заместителей при двойной связи может привести к изменению электронной плотности на  $C_{sp^2}$  атомах и, в случае объемных заместителей, создать стерическое напряжение и сдвинуть равновесие  ${}^3(5) \rightleftharpoons {}^3(5')$  в сторону более низколежащего по энергии изомера. Таким образом, можно ожидать образования как *N*-сульфонилазиридинов, так и *N*-этилиденсульфонамидов.

*Отрыв атома водорода.* Другим типом реакционной способности триплетных сульфониленитренов является отрыв атома водорода [4; 91]. Недавно, способность триплетных нитренов отрывать атом водорода C–H связи метанола, а также зависимость энергетического барьера такой реакции от заместителя при нитреновом атоме азота была рассмотрена теоретически [199]. В результате чего показано, что при уменьшении электронной плотности на нитреновом атоме азота реакция отрыва атома водорода становится более вероятной. В таком случае такие электронодефицитные нитрены как сульфониленитрены, особенно с сильными электроноакцепторными группами ( $CF_3$ ), вероятно, способны вступать в такую реакцию. Стоит отметить вновь, что отрыв атома водорода триплетными нитренами является достаточно редким явлением, поскольку известно всего два

примера [200; 201]. Однако, по нашему мнению, это связано с протеканием альтернативных, более энергетически выгодных путей реакций, как, например, C-присоединение триплетных сульфонилнитренов к алкенам (см. п. 1.4).

Первым шагом на пути формирования триплетного аддукта отрыва атома водорода триплетными сульфонилнитренами  $^3(6)$  является формирование предреакционного комплекса в котором расстояние  $\text{RSO}_2\text{N}\cdots\text{H}^1-\text{CH}=\text{CH}_2$  составляет  $\sim 3 \text{ \AA}$ , а  $\text{RS}(\text{N})(\text{O})-\text{O}\cdots\text{H}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$  равно  $\sim 2.75 \text{ \AA}$ . Данные предреакционные комплексы являются ван-дер-Ваальсовыми комплексами, энергия которых всего на  $< 0.5$  ккал/моль ниже не реагирующей системы триплетный сульфонилнитрен – этилен (исключены из рассмотрения). В переходных состояниях  $\text{ПС}_\text{H}$  на пути образования триплетного аддукта отрыва атома водорода  $^3(6)$ , найдено формирование внутримолекулярной водородной связи между сульфонильным кислородом и атомом водорода этилена (рис. 45). Данные  $\text{ПС}_\text{H}$  лежат на 12.6, 15.0 и 17.9 ккал/моль выше не реагирующей системы для  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$  (табл. 8) и имеют комплексные частоты колебаний при  $1377i$ ,  $1314i$  и  $1289i \text{ см}^{-1}$ , соответственно.



**Рис. 45.** Структуры переходных состояний  $\text{ПС}_\text{H}$  отрыва атома водорода от этилена триплетными сульфонилнитренами  $\text{RSO}_2\text{N}$ , где (а)  $\text{R} = \text{CF}_3$ , (б)  $\text{CH}_3$ , (в)  $\text{ToI}^p$ .

Относительные энергии (ккал/моль) интермедиатов в реакции отрыва атома водорода от этилена сульфониленитренами  ${}^3(\text{RSO}_2\text{N})$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ ).

Структура	R		
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ToI <sup>p</sup>
${}^3(\text{RSO}_2\text{N}) + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.0
ПС <sub>H</sub>	12.6	15.0	17.9
${}^3(\mathbf{6})$	8.8	10.6	14.3
${}^1(\mathbf{6})$	36.7	11.0	14.7
<i>N</i> -Винилсульфонамид <b>3</b>	-87.9	-84.3	-81.5
ПС <sub>3-2</sub>	-24.7	-20.0	-17.6
<i>N</i> -Этилиденсульфонамид <b>2</b>	-94.3	-90.8	-87.3

Формирование аддуктов  ${}^3(\mathbf{6})$  протекает эндотермично (+8.8, +10.6 и +14.3 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ ) по отношению к нереагирующей системе. Последующая интеркомбинационная конверсия  ${}^3(\mathbf{6})$ , приводящая к формированию  ${}^1(\mathbf{6})$  с сохранением геометрии, экзотермична на 0.4 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , в то время как для  $\text{R} = \text{CF}_3$  сильно экзотермична (27.9 ккал/моль, рис. 46). В результате последующей оптимизации геометрии синглетных аддуктов  ${}^1(\mathbf{6})$  для всех  $\text{R}$  приводит к формированию *N*-винилсульфонамидов **3** с понижением энергии системы на 124.6, 85.3 и 96.2 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$  относительно  ${}^1(\mathbf{6})$ . Формирование *N*-винилсульфонамидов **3** относительно нереагирующей системы триплетный сульфониленитрен – этилен протекает экзотермически, изменение энергии системы составляет -87.9, -84.3 и -81.5 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ . Стоит отметить, что *N*-винилсульфонамиды **3** могут перегруппировываться в соответствующие *N*-этилиденсульфонамиды **2** путем 1,3-миграции атома водорода. Данной перегруппировке соответствуют ПС<sub>3-2</sub> (рис. 47), которые имеют комплексные частоты колебаний при  $2007i, 1994i$  и  $1984i \text{ см}^{-1}$ , энергия активации при этом составляет 63.2, 64.3 и 63.9 ккал/моль для  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$  в направлении **3** → **2** и 69.6, 70.8 и 69.7 ккал/моль в направлении **2** → **3**. Высокие активационные барьеры вызваны,

по-видимому, ограничениями налагаемыми правилами сохранения орбитальной симметрии, которые предсказывают, что при термоллизе 1,3-миграция атома водорода запрещена по симметрии. Более того, такая миграция протекает антрафациально, что в свою очередь стерически невозможно.

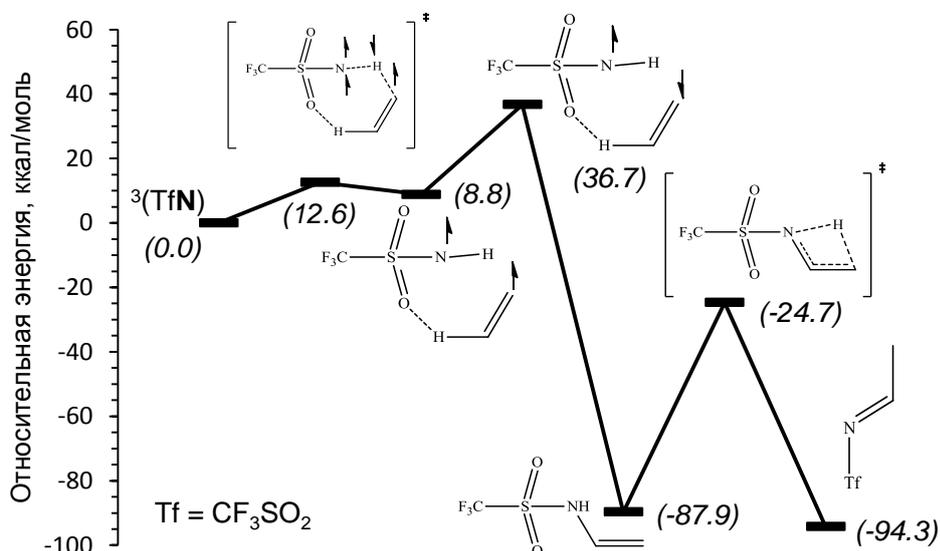


Рис. 46. Энергетический профиль отрыва атома водорода  ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  от этилена.

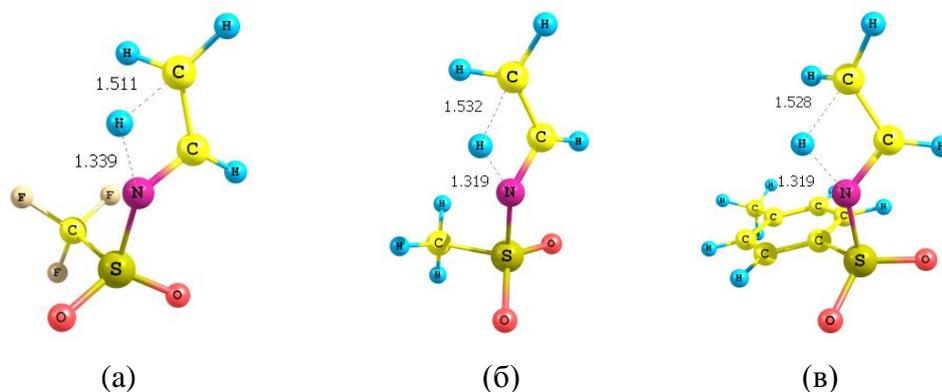


Рис. 47. Структуры переходных состояний  $\text{PC}_{3.2}$  связывающие *N*-винилсульфонамиды **3** и *N*-этилиденсульфонамиды **2** для (а)  $\text{R} = \text{CF}_3$ , (б)  $\text{CH}_3$ , (в)  $\text{Tol}^P$ .

Сравнение результатов в табл. 7 и 8 показывает, что взаимодействие этилена с триплетными сульфонилнитренами по пути *S*-присоединения кинетически предпочтительнее над отрывом атома водорода. Действительно, *S*-присоединение протекает безбарьерно, в то время как отрыв атома водорода требует преодоления активационного барьера 13-18 ккал/моль ( $\text{TС}_\text{H}$ , табл. 8).

Более того, С-присоединение является более предпочтительным термодинамически, поскольку протекает экзотермически (15-21 ккал/моль, табл. 7), в то время как отрыв атома водорода является эндотермичным на 13-18 ккал/моль (табл. 8). Следует отметить, что суммарный выигрыш в энергии системы по пути С-присоединения над отрывом атома водорода ( $\Delta E = E^3(5) - E^3(6)$ ) практически постоянен и составляет ~30 ккал/моль. Наиболее кинетически невыгодной является реакция с триплетным *n*-толилсульфонилнитреном из-за высокого активационного барьера ( $T_{C_H}$ , табл. 8).

Последовательность элементарных стадий взаимодействия синглетных и триплетных трифторметил-, метил- и *n*-толилсульфонилнитренов с этиленом, приводящая к образованию соответствующих *N*-сульфонилазиридинов **1**, *N*-винилсульфонамидов **3**, 4,5-дигидро-1,2,3-оксадиазол-2-оксидов **4** и *N*-этилиденсульфонамидов **2** в качестве глобального минимума на ППЭ представлена на рис. 48.

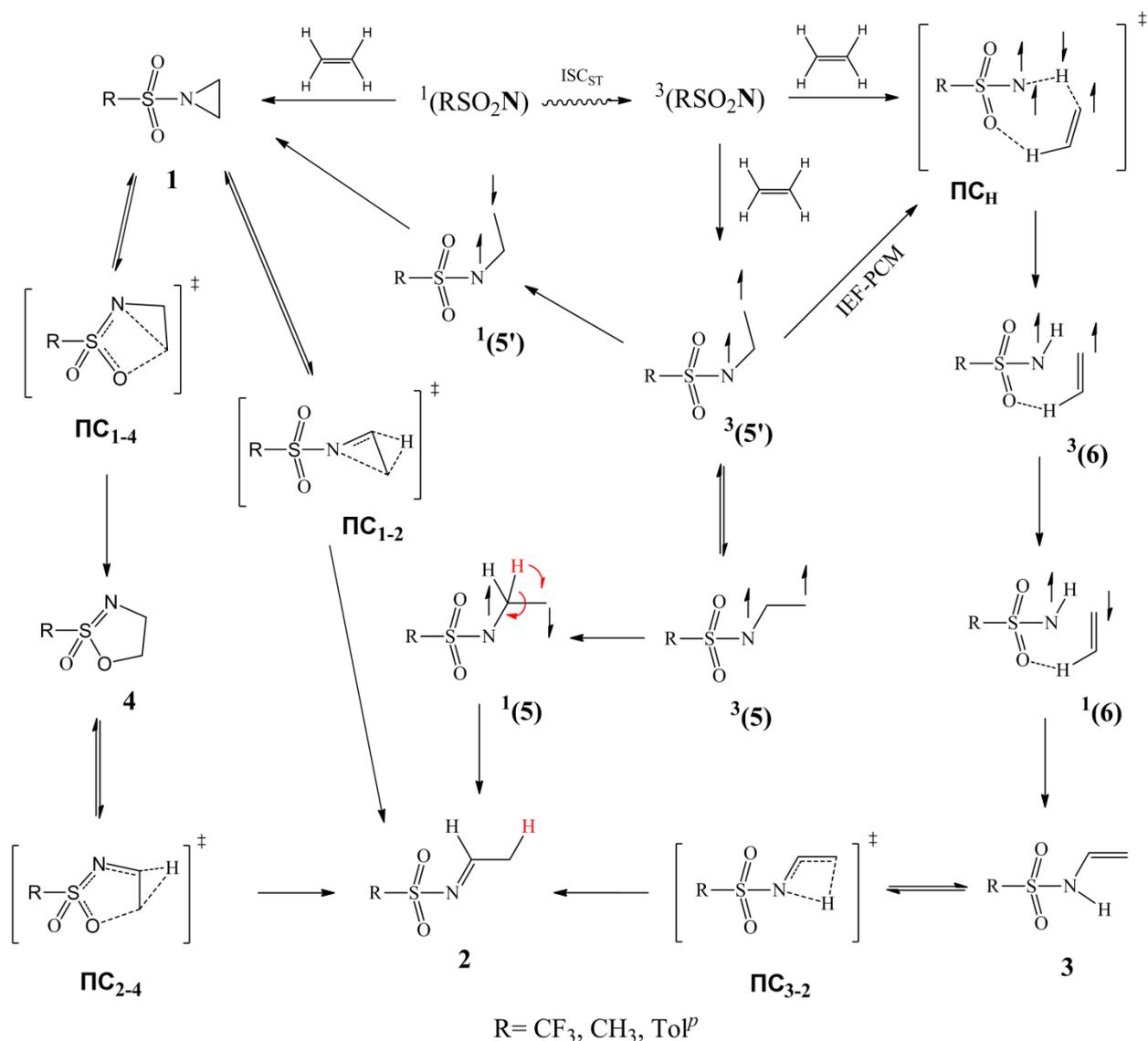
### 2.4.3. Влияние природы растворителя

Учет влияния неспецифической сольватации среды на реакцию сульфонилнитренов с этиленом изучено на примере наиболее электронодефицитного нитрена – трифторметилсульфонилнитрена. Все расчеты, в том числе колебательный анализ выполнены с использованием модели РСМ и четыреххлористого углерода и метанола в качестве неполярного и сильно полярного растворителей, соответственно.

*Присоединение  $^1(CF_3SO_2N)$  к этилену.* Анализ данных табл. 9 показывает, что использование модели РСМ не приводит к изменению направления реакции трифторметилсульфонилнитрена с этиленом, а лишь незначительно влияет на относительные энергии продуктов, интермедиатов и переходных состояний.

Стоит отметить два обнаруженных различия протекания реакции в газовой фазе (табл. 6-8) и в растворе (табл. 9). Во-первых, локализовать переходное состояние ПС<sub>1-4</sub> в растворе для R = CF<sub>3</sub> не удалось, в то время как в газовой фазе

оно не обнаружено для  $R = \text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , но существует в случае  $R = \text{CF}_3$ . Во-вторых, при переходе из газовой фазы к раствору наблюдается снижение активационных барьеров реакций  $1 \rightarrow 2$  и  $2 \rightarrow 4$  ( $\text{PC}_{1-2}$  и  $\text{PC}_{2-4}$ , табл. 9) При этом энергия  $\text{PC}_{1-2}$  постепенно уменьшается от 59.7 до 52.4 ккал/моль в  $\text{CCl}_4$  и до 47.2 ккал/моль в метаноле, а энергия  $\text{PC}_{2-4}$  уменьшается от 52.3 до 47.6 ккал/моль в  $\text{CCl}_4$  и до 42.7 ккал/моль в метаноле.



**Рис. 48.** Последовательность элементарных стадий взаимодействия синглетных и триплетных трифторметил-, метил- и *n*-толилсульфонилнитренов с этиленом.

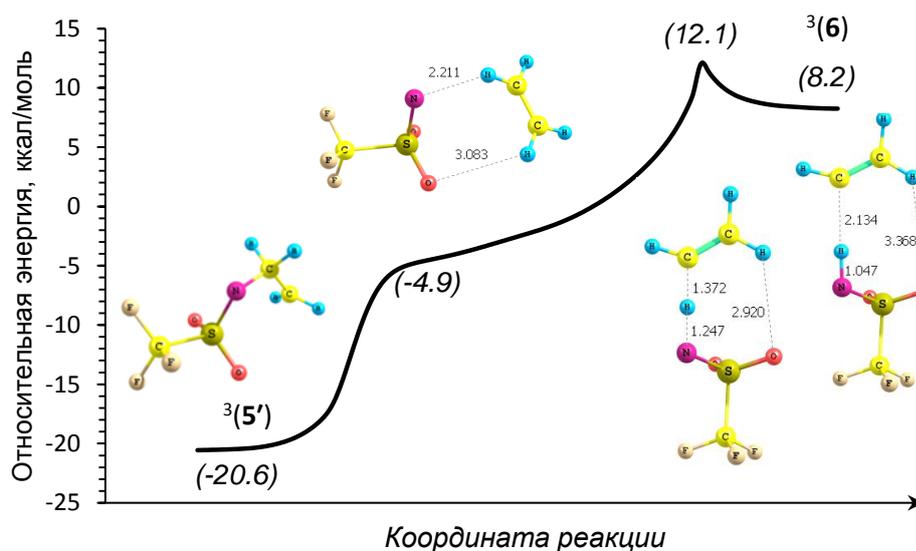
Относительные энергии (ккал/моль) интермедиатов в реакции синглетного и триплетного трифторметилсульфонилнитрена  $CF_3SO_2N$  с этиленом в различных средах

Структура	Среда		
	Газовая фаза	$CCl_4$	MeOH
<i>Присоединение <math>^1(CF_3SO_2N)</math></i>			
$^1(CF_3SO_2N) + C_2H_4$	0.0	0.0	0.0
<i>N</i> -Трифлилазиридин <b>1</b>	-89.8	-90.0	-90.6
ПС <sub>1-2</sub>	-30.1	-37.6	-43.4
<i>N</i> -Этилидентрифламид <b>2</b>	-111.1	-112.2	-113.4
ПС <sub>2-4</sub>	-37.5	-42.4	-47.9
2-Трифторметил-4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксид <b>4</b>	-82.4	-83.0	-83.7
<i>Присоединение <math>^3(CF_3SO_2N)</math></i>			
$^3(CF_3SO_2N) + C_2H_4$	0.0	0.0	0.0
$^3(5')$	-19.9	-20.2	-20.6
$^1(5')$	0.9	-5.5	-1.8
<i>N</i> -Трифлилазиридин <b>1</b>	-73.0	-73.5	-74.5
$^3(5)$	-21.0	-21.3	-21.7
$^1(5)$	-0.2	-2.8	-4.8
<i>N</i> -Этилидентрифламид <b>2</b>	-94.3	-95.7	-97.3
ПС <sub>1-2</sub>	-13.3	-21.2	-27.2
ПС <sub>2-4</sub>	-20.7	-25.9	-31.8
2-Трифторметил-4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксид <b>4</b>	-65.6	-66.5	-67.6
<i>Отрыв атома водорода посредством <math>^3(CF_3SO_2N)</math></i>			
$^3(CF_3SO_2N) + C_2H_4$	0.0	0.0	0.0
ПС <sub>H</sub>	12.6	12.3	12.1
$^3(6)$	8.8	8.6	8.2
$^1(6)$	36.7	34.3	28.8
<i>N</i> -Винилтрифламид <b>3</b>	-87.9	-90.6	-91.6
ПС <sub>3-2</sub>	-24.7	-25.6	-26.7
<i>N</i> -Этилидентрифламид <b>2</b>	-94.3	-95.7	-97.3

*Присоединение  $^3(CF_3SO_2N)$  к этилену.* При переходе из газовой фазы в раствор, экзотермичность образования  $^3(5)$  незначительно увеличивается на 0.3 ккал/моль в  $CCl_4$  и до 0.7 ккал/моль в метаноле. Кроме того, увеличение полярности среды приводит к уменьшению барьера внутренней конверсии  $^3(5) \rightarrow$

$^1(5)$  от 20.8 ккал/моль в газовой фазе до 18.5 ккал/моль в  $CCl_4$  и до 16.9 ккал/моль в метаноле. Ожидалось, что оптимизация геометрии  $^1(5)$  в растворе приведет к формированию *N*-(трифторметил)сульфонилазиридина **1**, однако, вместо этого, в  $CCl_4$  и метаноле обнаружено формирование *N*-этилиден(трифторметил)-сульфонамида **2**.

*Отрыв атома водорода.* Для реакции  $^3(CF_3SO_2N)$  с этиленом предреакционный комплекс ван-дер-Ваальса не обнаружен в качестве локального минимума на пути к переходному состоянию  $ПС_H$  ни в  $CCl_4$ , ни в метаноле. Расчеты IRC в направлении от  $ПС_H$  к нереагирующей системе  $^3(CF_3SO_2N)$  – этилен показывают, что первоначально формируется триплетный продукт *C*-присоединения  $^3(5')$  (рис. 49).



**Рис. 49.** Энергетический профиль внутренней координаты реакции (IRC) формирования  $^3(6)$  из  $^3(5')$ .

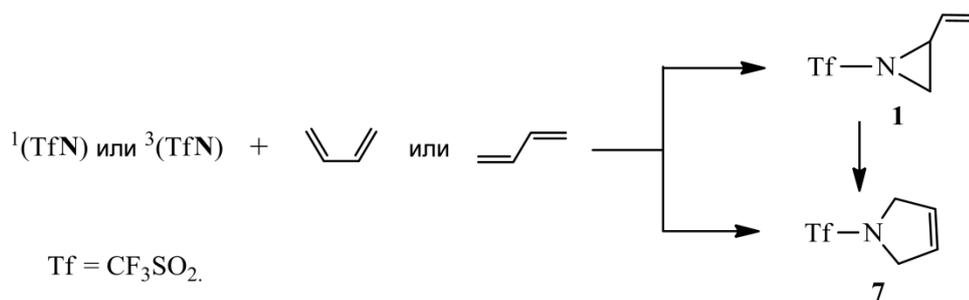
Оптимизация геометрии  $^1(5')$ , используя оптимизированную геометрию  $^3(5')$  в качестве стартовой приводит к формированию *N*-(трифторметил)сульфонилазиридина **1** в обоих растворителях. Формирование триплетного аддукта  $^3(6)$  из  $^3(5')$  протекает с преодолением активационного барьера  $\sim 33$  ккал/моль в  $CCl_4$  и  $MeOH$ , что на  $\sim 20$  ккал/моль больше, чем в газовой фазе. Столь большая разница позволяет предположить, что, по-видимому, *N*-винил(трифторметил)сульфонамид

**3** не образуется в растворе, поскольку наиболее благоприятным маршрутом для системы  ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  – этилен является C-присоединение приводящее к *N*-(трифторметил)сульфонилазиридины **1** из  ${}^1(\mathbf{5}')$  или *N*-этилиден(трифторметил)-сульфонамиду **2** из  ${}^1(\mathbf{5})$ . Таким образом, увеличение полярности растворителя незначительно снижает активационные барьеры превращений. Стоит отметить, что в случае с метанолом в качестве растворителя наиболее вероятным продуктом реакции  ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  будет образование трифторметансульфонамида ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) аналогично поведению других триплетных сульфонилнитренов в метаноле [83].

## 2.5. Присоединение трифторметилсульфонилнитрена к 1,3-бутадиену

Реакции сопряженных 1,3-диенов с сульфонилнитренами являются малоизученными. Взаимодействие *N*-(фенил- $\lambda^3$ -иоданилиден)-*n*-толилсульфонамида ( $\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N}=\text{I}^p\text{Ph}$ ) с 1,3-циклооктадиеном, а также ациклическими 1,3-диенами приводит к формированию азиридинов путем [1+2]-циклоприсоединения к одной двойной связи диена или 3-пирролинов путем [1+4]-циклоприсоединения нитрена по терминальным атомам углерода диенового фрагмента [202; 203]. Стоит отметить, что образование 3-пирролинов только формально является [1+4]-циклоприсоединением (по крайней мере, в случае с нитренами), поскольку показано, что в мягких условиях первоначально формируются 2-винилазиридины, которые затем изомеризуются в 3-пирролины только при дальнейшем нагревании [204]. Каталитическое расширение цикла ([1,3]-сигматропная перегруппировка) 2-винилазиридинов в 3-пирролины под действием гексафторацетилацетоната меди (II) протекает практически количественно и изучено для большого числа 2-винилазиридинов [205].

В настоящей работе [194] теоретически (DFT, B3LYP/6-311++G(d,p)) изучен потенциальный механизм формирования *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** в результате взаимодействия трифторметилсульфонилнитрена в синглетном и триплетном состоянии с *s-цис*- и *s-транс*-1,3-бутадиеном (рис. 50).

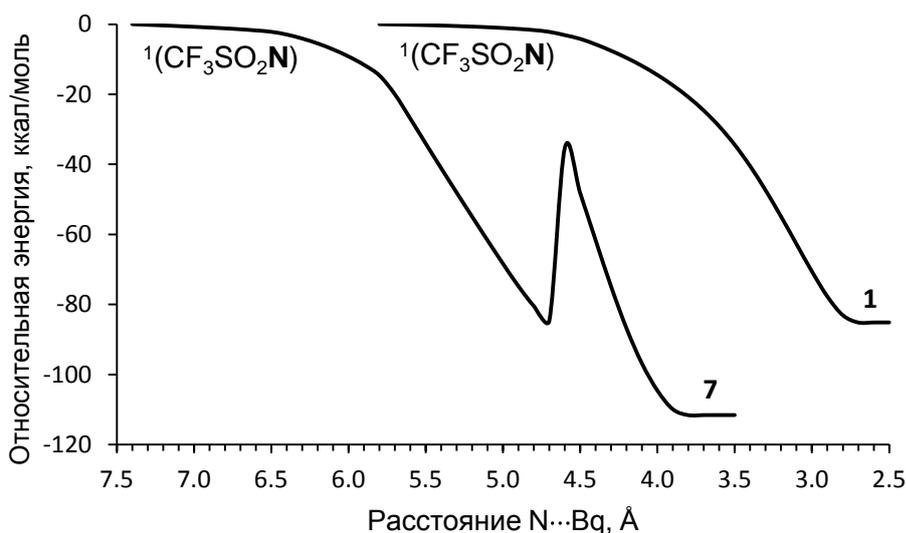


**Рис.50.** Формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7**.

Комбинация двух состояний трифторметилсульфонилнитрена,  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  и  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ , и двух конформеров 1,3-бутадиена, *s-цис* и *s-транс*, дает четыре возможных типа взаимодействий, приводящих в конечном итоге к двум аддуктам, как показано на рис. 50. Энергия синглет-триплетного расщепления  $\Delta E_{\text{ST}} \text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  составляет 16.8 ккал/моль. Разница в энергии между *s-цис*- и *s-транс*-конформерами 1,3-бутадиена составляет 4.0 ккал/моль в пользу *s-транс*-конформера, что согласуется с экспериментальной величиной, в то время как более сложные методы MP2/TZVP и CCSD(T)/c-pV5Z предсказывают значения 4.4 и 3.5 ккал/моль, соответственно [206].

### 2.5.1. Присоединение $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к 1,3-бутадиену

Для изучения формирования *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** гостевой атом (Vq) с зарядом ядра “0” был помещен между C(1) и C(2) атомами 1,3-бутадиена, а расстояния C(1)⋯Vq и C(2)⋯Vq зафиксированы. Аналогичным образом изучено формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** для которого вместо C(2)⋯Vq было зафиксировано расстояние C(4)⋯Vq. В результате сканирования расстояния N⋯Vq в обратном направлении (т.е. из *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7**) получены кривые изображенные на рис. 51.



**Рис. 51.** Энергетические профили [1+2]- и [1+4]-циклоприсоединения  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к *s*-*цис*-1,3-бутадиену: формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7**.

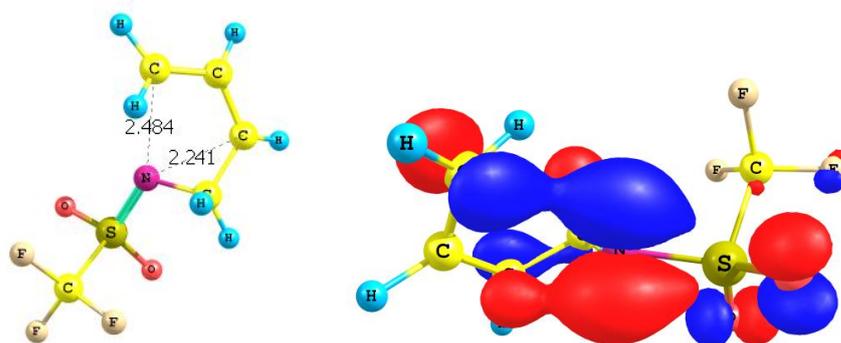
Как следует из рис. 51 (кривая 1), 1,2-присоединение  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к *s*-*цис*-1,3-бутадиену, приводящее к формированию 2-винилазиридина **1**, протекает безбарьерно с уменьшением энергии системы на 86.2 ккал/моль. Энергетический профиль присоединения  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к *s*-*транс*-1,3-бутадиену (не показан) схож с таковым (кривая 1) на рис. 51, тем не менее, такая реакция немного более экзотермична ( $\Delta E = 88.5$  ккал/моль). Стоит отметить, что барьер вращения винильной группы в 2-винилазиридине **1** вокруг  $\text{C}(2)\text{--C}_{\text{sp}^2}$  составляет <3.5 ккал/моль, тем самым оно протекает практически свободно [194].

Формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** (кривая 7, рис. 51) в результате присоединения  ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к *s*-*цис*-1,3-бутадиену происходит экзотермически, тепловой эффект реакции составляет  $-113.7$  ккал/моль, что на 25.2 ккал/моль больше, чем при формировании *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1**.

Энергетический профиль формирования 3-пирролина **7** в диапазоне расстояний  $\text{N}\cdots\text{Bq}$  от 7.5 до 4.7 Å на кривой 7 (рис. 51) практически совпадает с профилем кривой 1 в диапазоне от 5.8 до 2.7 Å и также представляет

формирование 2-винилазиридина **1**, при этом энергия системы уменьшается на 86.4 ккал/моль. Дальнейшее уменьшение расстояния  $N\cdots Vq$  до 4.6 Å приводит к резкому увеличению энергии на ~51 ккал/моль, соответствующая структура представляет собой структуру близкую к переходному состоянию  $ПС_{1-7}$ . В конце концов, уменьшение расстояния  $N\cdots Vq$  от 4.6 до 3.8 Å  $E$  приводит к формированию пирролина **7** в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки 2-винилазиридина **1**.

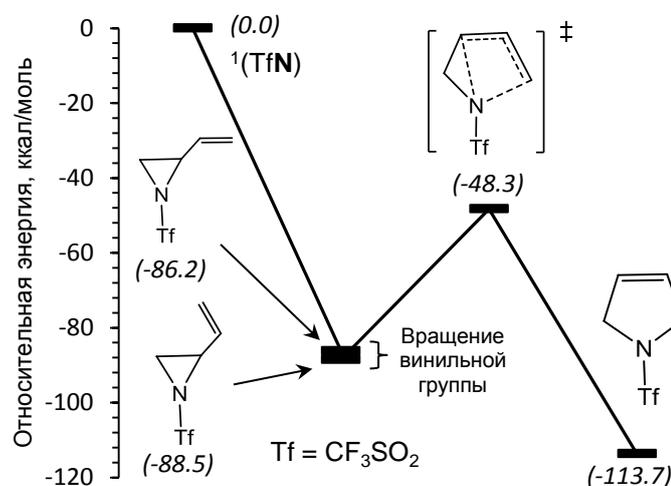
Поскольку, геометрия молекулы и ее энергия, отвечающие максимуму на кривой 7 (рис. 51) получены путем сканирования расстояния  $N\cdots Vq$ , они не могут рассматриваться в качестве  $ПС_{1-7}$  и  $\Delta E^\ddagger_{1-7}$ , соответственно. Поэтому, локализация  $ПС_{1-7}$  выполнена с использованием процедуры QST2 реализованной в программном пакете Gaussian09 [207], геометрия  $ПС_{1-7}$  показана на рис. 52.



**Рис. 52.** Структура переходного состояния  $ПС_{1-7}$  и поверхность его ВЗМО.

$ПС_{1-7}$  характеризуется комбинационной частотой  $271i\text{ см}^{-1}$  и лежит на 40.2 ккал/моль выше 2-винилазиридина **1** и на 65.4 ккал/моль выше 3-пирролина **7**. Расстояния  $C(2)\cdots N$  и  $C(4)\cdots N$  составляют 2.241 и 2.484 Å, соответственно. Как следует из рис. 52, поверхность ВЗМО соответствует одновременному перекрыванию р-орбитали атома азота и р-орбиталей  $C(2)$  и  $C(4)$  атомов. Красным и синим цветом обозначены области с положительной и отрицательной амплитудой  $\Psi^2$ , соответственно. Важно отметить, что попытки найти  $ПС_{1-7}$  в случае с *s-транс*-конфигурацией конформера *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина не увенчались успехом.

Энергетическая диаграмма реакции синглетного трифтометилсульфонилнитрена  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном представлена на рис. 53.



**Рис. 53.** Энергетический профиль формирования 3-пирролина **7** в результате взаимодействия  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном.

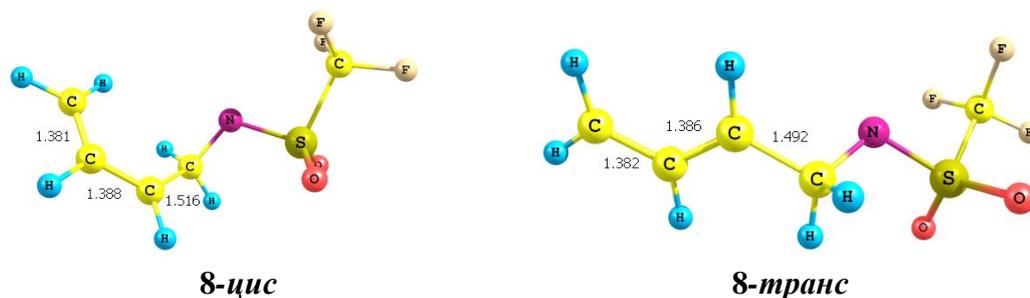
### 2.5.2. Присоединение $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к 1,3-бутадиену

Триплетный трифтометилсульфонилнитрен  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  является основным состоянием для  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ , лежит на 16.8 ккал/моль ниже синглетного спин-изомера и является долгоживущим интермедиатом [208]. Похожее значение синглет-триплетного расщепления  $\Delta E_{\text{ST}} = 17.3$  ккал/моль получено в результате расчетов на уровне CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p).

Взаимодействие  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  с 1,3-бутадиеном также приводит к формированию *N*-(трифтометил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифтометил)сульфонил-3-пирролина **7**. Однако, в отличие от синглетных нитренов, триплетные нитрены не могут присоединяться к  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$  связи в одну стадию. Вместо этого реакция протекает в две стадии, завершающей из которых является интеркомбинационная конверсия в дирадикале-интермедиате и, далее, рекомбинация радикальных центров, приводящая к замыканию цикла (см. п. 1.4).

Присоединение  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиену приводит к формированию дирадикальных аддуктов **8-цис** и **8-транс**, как показано на рис.

54. Барьер вращения терминальной винильной группы C(3)=C(4) вокруг C(2)–C(3) связи в **8** составляет ~15 ккал/моль в противоположность практически свободному вращению вокруг C(2)–C<sub>sp<sup>2</sup></sub> связи в *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1**. Таким образом, фрагмент C(2)–C(3)–C(4) в **8** и **8'** можно рассматривать как π-аллильный радикал, спин-электронная плотность в котором локализована на C(2) и C(4) атомах (табл. 10).



**Рис. 54.** Конформеры дирадикальных аддуктов присоединения <sup>3</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N) к *s*-*цис*- (**8-цис**) и *s*-*транс*-1,3- бутадиену (**8-транс**).

Таблица 10

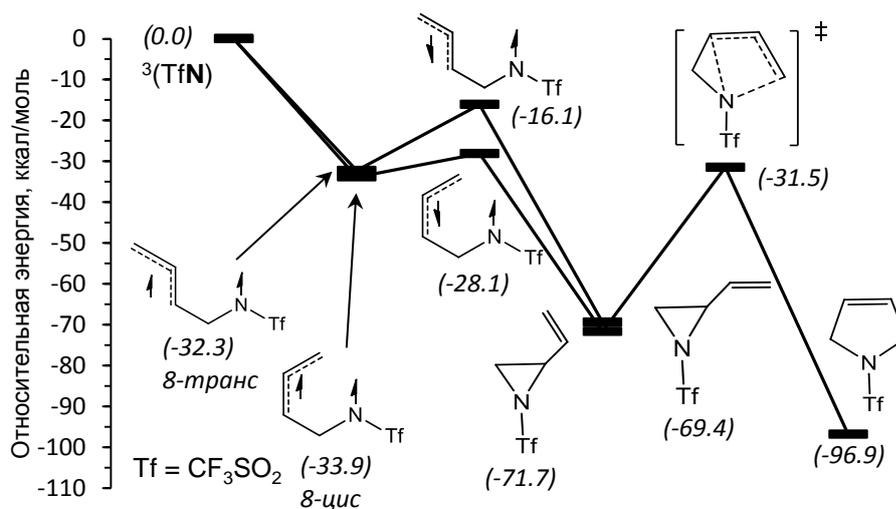
Спиновая плотность на атомах по Малликену и индексы связей по Вибергу в триплетных дирадикальных аддуктах **8-цис** и **8-транс**

Структура	N	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(1)–C(2)	C(2)–C(3)	C(3)–C(4)
<b>8-цис</b>	0.860	–0.071	0.737	–0.282	0.699	1.00	1.46	1.51
<b>8-транс</b>	0.874	–0.147	0.733	–0.306	0.716	1.04	1.47	1.51

Формирование аддуктов **8-цис** и **8-транс** в результате взаимодействия <sup>3</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N) с 1,3-бутадиеном происходит экзотермически, тепловой эффект реакции составляет –33.9 и –32.3 ккал/моль, соответственно. Сканирование расстояния N··C(1) также показало, что такое присоединение происходит безбарьерно. На основании анализа высших занятых спин-орбиталей (ВЗСО), спин-электронная плотность главным образом локализована на атоме азота и C(2) и C(4) атомах углерода (табл. 10).

Формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** из триплетных **8-цис** и **8-транс** протекает с инверсией спина одного из неспаренных

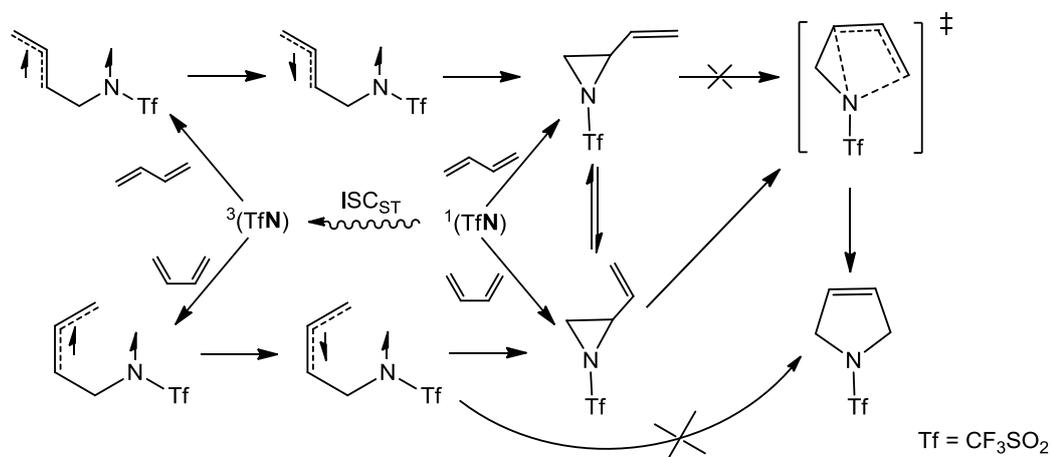
электронов. Таким образом, расчет энергий синглетных **8-цис** и **8-транс** выполнен с использованием точечного расчета энергии для геометрий **8-цис** и **8-транс** в триплетном состоянии. Формирование синглетных **8-цис** и **8-транс** происходит эндотермически, тепловой эффект реакции составляет +4.2 и +17.8 ккал/моль, соответственно. Последующая оптимизация геометрии **8-цис** и **8-транс** в синглетном состоянии приводит к формированию 2-винилазиридина **1**. Как показано на рис. 54 (**8-цис**), синглетный *s*-цис-дирадикал структурно находится на грани циклизации приводящей к образованию *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** путем внутримолекулярной рекомбинации радикальных центров и формированию N–C(4) связи. Однако, попытки симулировать данный процесс не увенчались успехом и 3-пирролин **7** формируется исключительно в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки 2-винилазиридина **1**, как показано на рис. 55.



**Рис. 55.** Энергетический профиль формирования 3-пирролина **7** в результате взаимодействия  ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  с *s*-цис- и *s*-транс-1,3-бутадиеном.

На основании полученных квантово-химических результатов предложена схема элементарных стадий взаимодействия синглетного и триплетного трифторметилсульфонилнитрена  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  с *s*-цис- и *s*-транс-1,3-бутадиеном (рис. 56). Следует отметить, что карбены взаимодействуют с сопряженными диенами по механизму [1+2]-циклоприсоединения [209; 210], в то время как их

синглетные аналоги  $\text{Me}_2\text{Si}$ ,  $\text{Me}_2\text{Ge}$  и  $\text{Me}_2\text{Sn}$  демонстрируют помимо [1+2]- также [1+4]-циклоприсоединение [211].



**Рис. 56.** Схема элементарных стадий взаимодействия синглетного и триплетного трифторметилсульфонилнитрена  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-батадиеном.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнено комплексное экспериментально-теоретическое исследование процессов генерации сульфонилнитренов, их превращений, перегруппировок и взаимодействия с алкенами методами молекулярной фемтосекундной спектроскопии и квантовой химии на различных уровнях – от теории функционала плотности до метода связанных кластеров.

2. Изучение генерации сульфонилнитренов из *n*-бромфенил-, *n*-толил- и метилсульфонилазидов методом фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением позволило зарегистрировать электронно-возбужденное состояние  $S_1$  *n*-бромфенилсульфонилазида азида с константой скорости распада в  $CH_2Cl_2$   $21 \pm 3$  пс, которая коррелирует с константами скоростей образования синглетного нитрена  ${}^1(Br^pC_6H_4SO_2N)$   $\sim 20$  пс и продукта перегруппировки Курциуса  $Br^pC_6H_4N=SO_2$   $17 \pm 1$  пс. Время жизни релаксированных синглетных нитренов  ${}^1(Br^pC_6H_4SO_2N)$  и  ${}^1(Tol^pSO_2N)$  в  $CCl_4$  составляет  $0.75 \pm 0.10$  и  $0.66 \pm 0.10$  нс, соответственно. Время жизни триплетных нитренов превышает 3 нс, а константы их образования коррелируют с временами жизни соответствующих синглетных нитренов. Константа скорости образования триплетного метилсульфонилнитрена в  $CH_2Cl_2$  составляет  $34 \pm 3$  пс, тогда как синглетный метилсульфонилнитрен не зафиксирован.

3. Показано, что метод функционала плотности B3LYP/6-31+G(d) дает энергии синглет-триплетного расщепления карбенов и нитренов, близкие к вычисленным с помощью времязатратных высокоуровневых методов.

4. Теоретический анализ сечений поверхности потенциальной энергии для генерации сульфонилнитренов путем элиминирования молекул  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $H_2O$  и  $ArX$  из соответствующих прекурсоров ( $RSO_2N_3$ ,  $RSO_2NHNal$ ,  $RSO_2N(Na)Hal$ ,  $RSO_2NHOH$ ,  $ArX=NSO_2R$ ) показал, что формирующийся вначале синглетный нитрен претерпевает интеркомбинационную конверсию в триплетное состояние  $S \rightarrow T$  или перегруппировку псевдо-Курциуса(Гофмана) в *N*-сульфониламин  $RN=SO_2$ . Энергия активации (ккал/моль) образования нитренов

увеличивается в ряду: сульфонилимино- $\lambda^3$ -броманы (12 ÷ 25 ккал/моль) < -иоданы (15 ÷ 30 ккал/моль) < сульфоилазиды (35 ÷ 40 ккал/моль) << *N*-натрий-*N*-хлор- (~60 ккал/моль)  $\approx$  *N*-хлор- (~65 ккал/моль)  $\approx$  *N*-гидроксисульфонамиды (60 ÷ 75 ккал/моль).

5. Теоретический анализ взаимодействия сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{ToI}^p$ ) с этиленом на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) показал, что синглетные нитрены экзотермично (-83 - -90 ккал/моль) присоединяются к этилену, образуя *N*-сульфоилазиридины, как кинетически контролируемые продукты. Последние способны претерпевать экзотермическое раскрытие цикла с образованием термодинамически контролируемых продуктов – *N*-этилиденсульфонамидов. Триплетные сульфониленитрены реагируют с этиленом по пути *C*-присоединения или отрыва атома водорода. Показано, что триплетный аддукт, в зависимости от конформации, может превращаться как в *N*-сульфоилазирин, так и в *N*-этилиденсульфонамид. Отрыв атома водорода от этилена приводит к образованию *N*-винилсульфонамидов. Активационный барьер отрыва атома водорода на 7–36 ккал/моль выше, чем для *C*-присоединения, поэтому кинетически предпочтительным процессом является *C*-присоединение. Учет влияния неспецифической сольватации среды методом РСМ в реакции этилена с трифторметилсульфонилнитреном выявил лишь незначительное изменение относительных энергий интермедиатов и продуктов.

6. Теоретическое исследование взаимодействия нитрена  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) показало, что образуется продукт 1,2-циклоприсоединения, *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазирин. В случае синглетного нитрена процесс его образования протекает безбарьерно и одностадийно, а в случае триплетного – постадийно. Продукт 1,4-циклоприсоединения, *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролин, образуется из 1,2-аддукта в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки, а не путем одностадийного [1+4]-циклоприсоединения  $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к 1,3-бутадиену или внутримолекулярной рекомбинации радикальных центров в синглетном

состоянии аддукта с  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к 1,3-бутадиену после его интеркомбинационной конверсии.

## ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Энергия синглет – триплетного расщепления $\Delta E_{ST}$ в карбенах и нитренах

Величина энергии синглет – триплетного расщепления рассчитана по формуле:  $\Delta E_{ST} = E_{\text{синглет}} - E_{\text{триплет}}$ . Положительные значения  $\Delta E_{ST}$  указывают на принадлежность триплетного состояния в качестве основного, а отрицательные – синглетного.

Влияние заместителей в сериях карбенов и нитренов на величину  $\Delta E_{ST}$  изучено в рамках единого метода с использованием теории функционала плотности (функционал B3LYP, [165; 166]) и базисного набора 6-31+G(d). Величина  $\Delta E_{ST}$  простейших представителей карбенов и нитренов также рассчитана методом связанных кластеров CCSD(T) с базисным набором aug-cc-pVTZ. В качестве конфигурации синглетного нитрена использована конфигурация с закрытой оболочкой (RB3LYP), в то время как для триплетного – конфигурация с открытой оболочкой (UB3LYP). Все расчеты выполнены в программном пакете Gaussian 09 [207].

### 3.2. Синтез *n*-бромфенил-, *n*-толил- и метилсульфонилазидов

*n*-Бромфенил- ( $\text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{BsN}_3$ ), *n*-толил- ( $\text{Tol}^p\text{SO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{TsN}_3$ ) и метилсульфонилазиды ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{MsN}_3$ ) были синтезированы по реакции замещения между соответствующим сульфонилхлоридом и азидом натрия, как описано в [212–214]. Азид натрия перед использованием очищали по методике приведенной в [215]. Структура соединений подтверждена методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектроскопии:

*n*-Бромфенилсульфонилазид ( $\text{BsN}_3$ ). Выход 1.93 г, 7.83 мМ (97%); светло-коричневые кристаллы. УФ (EtOH)  $\lambda/\text{нм}$ : 278, 270, 266, 260, 241. IR ( $\text{CCl}_4$ ),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2955, 2127, 1576, 1473, 1392, 1387, 1190, 1176, 1089, 1069, 1012.  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ : 7.77

(d, 2H, H2, H6), 7.81 (d, 2H, H3,H5) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $\delta$ : 128.9 (C2, C6), 130.3 (C4), 133.1 (C3, C5), 137.5 (C1) м.д.

*n*-Толлилсульфонилазид ( $TsN_3$ ). Выход 19.6 г, 99 мМ (98%); бесцветная жидкость. УФ (EtOH)  $\lambda/\text{нм}$ : 274, 266, 256, 236, 231. IR ( $\text{CCl}_4$ ),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2926, 2125, 1598, 1384, 1192, 1173, 1188.  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ : 2.49 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.42 (d, 2H, H2, H6), 7.85 (d, 2H, H3,H5) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $\delta$ : 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 128.6 (C2, C6), 131.3 (C3, C5), 136.6 (C1), 147.3 (C4) м.д.

Метилсульфонилазид ( $MsN_3$ ). Выход 15.41 г, 127 мМ (96%); бесцветная жидкость. УФ (EtOH)  $\lambda/\text{нм}$ : 256, 211. IR ( $\text{CCl}_4$ ),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2936, 2136, 1376, 1325, 1200, 1174.  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ : 3.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $\delta$ : 43.8 ( $\text{CH}_3$ ) м.д.

### 3.3. Генерация и детектирование сульфонилнитренов методом времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением

Экспериментальное изучение фотолиза сульфонилазидов и детектирование сульфонилнитренов выполнено методом времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением на Ti:сапфировом лазерном комплексе (длина импульса 100 фс, длина волны лазера 800 нм, частота повторения импульсов 1 кГц, Spectra-Physics, США). Лазерный луч на выходе из лазерного комплекса расщеплялся пополам для накачки двух оптических параметрических усилителей (ОПУ). Первый использовался для генерации широкополосных ИК импульсов детектирования и сравнения. Второй – для генерации 267 нм УФ импульсов облучения посредством генерации третьей гармоники “фундаментального” излучения (800 нм). Энергия УФ облучения была установлена при 2 мДж; доза облучения 40 Дж/моль или 2 Дж/мл раствора (в случае  $MsN_3$  использована энергия облучения 10 мДж; доза облучения 100 Дж/моль или 10 Дж/мл раствора). В результате использования второго ОПУ (генерация УФ импульсов облучения) функция отклика прибора составила 350 фс (полная ширина на уровне половинной амплитуды, измерено в полупроводниковом кристалле GaAs). Во избежание эффекта вращательной диффузии, угол поляризации между лазерными лучами детектирования (ИК) и

облучения (УФ) установлен под магическим углом ( $54.7^\circ$ ). Диаметры лазерных лучей составили 200 мкм (УФ) и 160 мкм (ИК). Кинетические кривые проанализированы с использованием метода многоэкспонентной “однопиксельной” аппроксимации вместо “Глобального анализа” ввиду наличия во времяразрешенных ИК спектрах полос колебаний смещающихся как в зависимости от времени, так и от частоты (колебательное охлаждение). Основное уравнение метода многоэкспонентной “однопиксельной” аппроксимации:

$$\Delta A = \sum_{n=1}^n A_n \exp -t \tau_n + offset$$

где  $\Delta A$  – экспериментальный абсорбционный сигнал (мО.Е.);  $A_n$  – предэкспоненциальный множитель (мО.Е.);  $t$  – время задержки между импульсами облучения и детектирования (пс);  $\tau_n$  – временная константа формирования/распада (пс); *offset* – значение  $\Delta A$  при “бесконечной” временной задержке (мО.Е.);  $n$  – целое число определяющее количество используемых экспонент. В качестве фонового спектра использован ИК спектр при  $-20$  пс (вычтен из всего 3D спектра).

Все эксперименты выполнены при комнатной температуре. Концентрация образцов  $\text{BsN}_3$  и  $\text{TsN}_3$  составила 50 мМ (100 мМ в случае с  $\text{MsN}_3$ ). Для изучения влияния полярности растворителя на кинетику формирования сульфонилнитренов в качестве неполярного и полярного растворителей использованы  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Sigma Aldrich, Германия). Раствор исследуемого вещества (~6 мл) постоянно циркулировал между двумя 2 мм окошками ( $\text{CaF}_2$ ) кюветы разделенными 50 мкм тефлоновой прокладкой [216]. Скорость циркуляции составила 4.4 мл/мин. Анализ интенсивностей  $\nu(\text{N}_3)$  полос азидов в ИК-Фурье спектрах до и после облучения показал, что в результате экспериментов конверсия азидов составила ~8% ( $\text{BsN}_3$  и  $\text{TsN}_3$ ) и ~20% ( $\text{MsN}_3$ ) после 10 и 14 ч. облучения, соответственно.

Идентификация полос поглощений интермедиатов во времяразрешенных ИК спектрах выполнена на основании квантово-химических вычислений DFT. В

качестве методов расчета использованы B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и M06-2X/6-311++G(d,p). Использование второго функционала связано с неправильным предсказанием частот колебаний  $S_1$  состояний азидов методом B3LYP: гипохромное смещение полосы  $\nu(N_3)$   $S_1$  состояния сульфонилазидов, в то время как экспериментально наблюдается батохромный сдвиг [20]. Рассчитанные частоты колебаний не масштабированы, поскольку оба функционала предсказывают близкие к экспериментально наблюдаемым частоты колебаний в области  $\nu^{as}(SO_2)$ . Отнесение экспериментальных и рассчитанных полос ИК поглощения представлено в табл. П1 (см. Приложение).

Расчеты переходных состояний сопровождались расчетами внутренней координаты реакции (IRC) [217] для подтверждения связи с соответствующими исходными и продуктами. Вертикальные энергии возбуждения азидов рассчитаны с применением методов TD-B3LYP и TD-M06-2X и геометрии основных  $S_0$  состояний азидов.

#### **3.4. Изучение механизмов взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном**

Все расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии на уровне (DFT) B3LYP [165; 166] с базисным набором 6-311++G(d,p). Для каждой стационарной точки рассчитаны вторые производные энергии, чтобы подтвердить является ли структура локальным минимумом или переходным состоянием. Расчеты переходных состояний сопровождались расчетами внутренней координаты реакции, IRC [217]. Оптимизация геометрий интермедиатов, на пути реакции из триплетных сульфонилнитренов, выполнена с использованием неограниченного по спине метода DFT (UB3LYP). Поскольку интеркомбинационная конверсия интермедиатов из триплетного в синглетное состояние происходит намного быстрее, чем движение ядер, расчет энергии в синглетном состоянии выполнен с использованием геометрии оптимизированного триплетного состояния.

Учет неспецифической сольватации среды на механизм реакции синглетного и триплетного  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  с этиленом изучен с использованием модели поляризованного континуума (IEF-PCM) на примере MeOH и  $\text{CCl}_4$  с полной оптимизацией геометрии и колебательного анализа на уровне B3LYP/6-311++G(d,p).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- DFT – (Density Functional Theory) теория функционала плотности;
- IC – (Internal Conversion) внутренняя конверсия;
- IEF-PCM – Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model;
- ISC – (Intersystem Crossing) интеркомбинационная конверсия;
- IRC – (Intrinsic Reaction Coordinate) внутренняя координата реакции;
- IUPAC – (International Union of Pure and Applied Chemistry) Международный союз теоретической и прикладной химии;
- MsNDBTS– *N*-(метилсульфонил)добензотиофенсульфилимин;
- PCP – (Pseudo-Curtius Product) продукт перегруппировки Курциуса;
- RIES – (Rearrangement In the Excited State) перегруппировка в электронно-возбужденном состоянии;
- $S_0$  ( $S_1$ ,  $T_1$ ) – основное состояние (первое синглетное, первое триплетное электронно-возбужденное состояние);
- Tf – трифторметилсульфонил ( $CF_3SO_2$ );
- TsNDBTS – *N*-(*n*-толилсульфонил)добензотиофенсульфилимин;
- VC – (Vibrational Cooling) колебательное охлаждение;
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;
- ВЗСО – высшая занятая спин-орбиталь;
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ДМС – диметилсульфид;
- ДМСО – диметилсульфоксид;
- ИК – инфракрасная (спектроскопия);
- КР – комбинационное рассеяние;
- НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь;
- НЭП – неподеленная электронная пара;
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии;
- ПС – переходное состояние;
- УФ-Вид – ультрафиолетовая-видимая (спектроскопия);
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hulburt, H. M. Reaction Mechanisms for Engineering Design / H. M. Hulburt, Y. G. Kim // *Ind. Eng. Chem.* – 1966. – Vol. 58, № 9. – P. 20-31.
2. *Survey of Industrial Chemistry* / Ed. P. J. Chenier. – 3rd ed. – Springer Science & Business Media, 2012. – 515 p.
3. *Organic Reactive Intermediates* / Ed. S. P. McManus. – Academic Press Inc., 1973. – 539 p.
4. *Nitrenes and Nitrenium Ions* / Eds. D. E. Falvey, A. D. Gudmundsdottir. – Wiley: New Jersey, 2013. – 606 p.
5. *Reactive Intermediate Chemistry* / Eds. R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones, Jr. – Wiley - Interscience, 2004. – 1072 p.
6. *Reactive Intermediates* / Ed. R. A. Abramovitch. – Plenum: New York, 1982. – Vol. 2. – 585 p.
7. *Advances in Photochemistry* / Eds. D. Volman, G. Hammond, D. Neckers. – John Wiley & Sons: New York, 1992. – Vol. 17. – 365 p.
8. Грицан, Н. П. Механизм фотолиза ароматических азидов / Н. П. Грицан, Е. А. Притчина // *Успехи химии* – 1992. – Том 61, № 5. – С. 910-939.
9. *Computational Methods in Photochemistry* / Ed. A. G. Kutateladze. – Taylor & Francis: Boca Raton, 2005. – 530 p.
10. *Photogenerated Reagents in Biochemistry and Molecular Biology* / Ed. H. Bayley. – 1st ed.– Elsevier: Amsterdam, 1983. – Vol. 12. – 186 p.
11. Fleming, S. A. Chemical Reagents in Photoaffinity Labeling / S. A. Fleming // *Tetrahedron* – 1995. – Vol. 51, № 46. – P. 12479-2520.
12. Keana, J. F. W. Functionalized Perfluorophenyl Azides: New Reagents for Photoaffinity Labeling and / J. F. W. Keana, S. X. Cai // *J. Fluorine Chem.* – 1989. – Vol. 43, № 1. – P. 151-154.

13. Soundararajan, N. Descriptive Photochemistry of Polyfluorinated Azide Derivatives of Methyl Benzoate / N. Soundararajan, M. S. Platz // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55, № 7. – P. 2034-2044.
14. Cai, S. X. Diazo- and Azido-Functionalized Glutaraldehydes as Cross-Linking Reagents and Potential Fixatives for Electron microscopy / S. X. Cai, J. F. W. Keana // *Bioconjugate Chem.* – 1991. – Vol. 2, № 1. – P. 38-43.
15. Cai, S. X. Toward the Development of Radiolabeled Fluorophenyl Azide-Based Photolabeling Reagents: Synthesis and Photolysis of Iodinated 4-Azidoperfluorobenzoates and 4-Azido-3,5,6-trifluorobenzoates // S. X. Cai, D. R. Glenn, J. F. W. Keana // *J. Org. Chem.* – 1992. – Vol. 57, № 4. – P. 1299-1304.
16. Kemnitz, C. R. Why Are Nitrenes More Stable than Carbenes? An Ab Initio Study / C. R. Kemnitz, W. L. Karney, W. Thatcher Borden // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, № 14. – P. 3499-3503.
17. Azides and Nitrenes / Ed. E. F. V. Scriven. – Academic Press: Orlando, FL, 1984. – 247 p.
18. Zeng, X. Thermally Persistent Fluorosulfonyl Nitrene and Unexpected Formation of the Fluorosulfonyl Radical / X. Zeng, H. Beckers, H. Willner // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, № 6. – P. 2096–2099.
19. Zeng, X. Photochemistry of Matrix Isolated (Trifluoromethyl)sulfonyl Azide,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  / X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, P. Neuhaus, D. Grote, W. Sander // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – Vol. 119, № 11. – P. 2281–2288.
20. Kubicki, J. Direct Observation of a Sulfonyl Azide Excited State and Its Decay Processes by Ultrafast Time-Resolved IR Spectroscopy / J. Kubicki, H. L. Luk, Y. Zhang, S. Vyas, H.-L. Peng, C. M. Hadad, M. S. Platz // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, № 16. – P. 7036-7044.
21. Desikan, V. Photochemistry of *N*-Acetyl-, *N*-Trifluoroacetyl-, *N*-Mesyl-, and *N*-Tosyldibenzothiophene Sulfimines / V. Desikan, Y. Liu, J. P. Toscano, W. S. Jenks // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73, № 12. – P. 4398-4414.

22. Kuzmin, A. V. Exploring Photochemistry of *p*-Bromophenylsulfonyl, *p*-Tolylsulfonyl and Methylsulfonyl Azides by Ultrafast Time-Resolved UV pump – IR Probe Spectroscopy and Computational Algorithms / A V. Kuzmin, C. Neumann, L. J. G. W. van Wilderen, B. A. Shainyan, J. Bredenbeck // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18, № 12. – P. 8662-8672.
23. Kubicki, J. Ultrafast Time Resolved Studies of the Photochemistry of Acyl and Sulfonyl Azides / J. Kubicki, Y. Zhang, J. Xue, H. L. Luk, M. S. Platz // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14, № 30. – P. 10317-10390.
24. Moss, G. P. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactivity Intermediates Based on Structure (IUPAC Recommendations 1995) / G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier // *Pure and Applied Chemistry.* – 1995. – Vol. 67. № 8-9. – P. 1307-1375.
25. Abramovitch, R. Preparation and Properties of Imido Intermediates (Imidogens) / R. A. Abramovitch, B. A. Davis // *Chem. Rev.* – 1964. – Vol. 64, № 2. – P. 149-185.
26. Staudinger, H. Über Nitrone und Nitrene / H. Staudinger, K. Miescher // *Helv. Chim. Acta.* – 1919. – Vol. 2, № 1. – P. 554-582.
27. Abramovitch, R. A. The Formation of a Nitrene Intermediate in the Reaction of Nitro Compounds with Ferrous Oxalate / R. A. Abramovitch, Y. Ahmad, D. Newman // *Tetrahedron Letters.* – 1961. – Vol. 2, № 21. – P. 752-757.
28. Barton, D. H. R. Photochemical Transformations. Part XII. The Photolysis of Azides / D. H. R. Barton, L. R. Morgan, Jr. // *J. Chem. Soc.* – 1962. – P. 622-631.
29. Lwowski, W. The Photodecomposition of Ethyl Azidoformate / W. Lwowski, T. W. Mattingly, Jr. // *Tetrahedron Letters.* – 1962. – Vol. 3, № 7. – P. 277-280.
30. Smolinsky, G. Electrophilic Substitution at a Saturated Carbon by Electron Deficient Nitrogen / G. Smolinsky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 82, № 17. – P. 4717-4719.

31. Bunyan, P. J. The Reactivity of Organophosphorus Compounds. Part XIV. Deoxygenation of Aromatic C-Nitroso-Compounds by Triethyl Phosphite and Triphenylphosphine: a New Cyclisation Reaction / P. J. Bunyan, J. I. G. Cadogan // *J. Chem. Soc.* – 1963. – P. 42-49.
32. Smith, P. A. S. Kinetic Evidence for the Formation of Azene (Electron-deficient Nitrogen) Intermediates from Aryl Azides / P. A. S. Smith, J. H. Hall // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – Vol. 84, № 3. – P. 480-485.
33. Smolinsky, G. Thermal Reactions of Substituted Aryl Azides: The Nature of the Azene Intermediate / G. Smolinsky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 83, № 11. – P. 2489-2493.
34. Rice, F. O. The Imine Radical and the Thermal Decomposition of Hydrazoic Acid / F. O. Rice, T. A. Luckenbach // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 82, № 11. – P. 2681-2682.
35. Heacock, J. F. Orientation and Relative Reaction Rate Factors in Aromatic Substitution by the Benzenesulfonimido Radical / J. F. Heacock, M. T. Edmison // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 82, № 13. – P. 3460-3463.
36. Кнунянц, И. Т. Взаимодействие фторолефинов с азотистоводородной кислотой и перегруппировка перфторалкенилазидов / И. Т. Кнунянц, Э. Г. Быховская // *ДАН СССР.* – 1960, – Т. 131, № 6. – С. 1338-1341.
37. Lüttringhaus, A. Cyclische Hydrazine aus  $\alpha,\omega$ -Diaminen / A. Lüttringhaus, J. Jander, R. Schneider // *Chemische Berichte.* – 1959. – Vol. 92, № 8. – P. 1756-1765.
38. Horner, L. Nitrenes / L. Horner, A. Christman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1963. – Vol. 2, № 10. – P. 599-608.
39. McClelland, R. A. Electron-Deficient Strong Bases. Generation of the 4-Biphenyl- and 2-Fluorenylnitrenium Ions by Nitrene Protonation in Water / R. A. McClelland, P. A. Davidse, G. Haczalic // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 14. – P. 4173-4174.

40. Abramovitch, R. A. Remote Intramolecular Functionalization of Arylnitrenium Ions. Ipso-Substitution and Spiro-Lactone Formation / R. Abramovitch, A. Hawi, J. A. R. Rodrigues, T. R. Trombretta // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – № 4. – P. 283-284.
41. Anderson, G. B. Photogenerated Arylnitrenium Ions: Absorption Spectra and Absolute Rate Constants for *tert*-Butyl(4-halo-2-acetylphenyl)nitrenium Ions Measured by Time-Resolved Laser Spectroscopy / G. B. Anderson, D. E. Falvey // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, № 21. – P. 9870-9871.
42. Yang, L. L.-N. Photogenerated Arylnitrenium Ions: Reactions of *N-tert*-Butyl(4-substituted 2-acetylphenyl)nitrenium Ions with Alcohols and Water Studied by Laser Flash Photolysis / L. L.-N. Yang, G. B. Anderson, D. Falvey // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 24. – P. 6544-6552.
43. Li, Y. Relationship of Conformational Effects in Phenyloxenium and Phenylnitrenium Cations to Intramolecular Reactivities. Ab Initio Electronic Structures / Y. Li, R. A. Abramovitch, K. N. Houk // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54, № 12. – P. 2911-2914.
44. Garay, J.-C. Spectroscopy and Kinetics of Triplet 4-Methylbenzenesulfonylnitrene / J.-C. Garay, V. Maloney, M. Marlow, P. Small // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, № 14. – P. 5788-5793.
45. Smolinsky, G. The E.P.R. of Ground State Triplet Nitrenes / G. Smolinsky, E. Wasserman, W. A. Yager // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – Vol. 84, № 16. – P. 3220-3221.
46. Wasserman, E. Electron Spin Resonance of Alkyl Nitrenes / E. Wasserman, G. Smolinsky, W. A. Yager // *J. Am. Chem. Soc.* 1964, – Vol. 86, № 15. – P. 3166-3167.
47. Moriarty, R. M. Organic Nitrenes in Single Crystals. Observation of Hyperfine Structure in the Electron Spin Resonance / R. M. Moriarty, M. Rahman, G. J. King // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88, № 4. – P. 842-843.

48. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 10-е изд., перераб и доп. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 193 с.
49. *Advances in Physical Organic Chemistry* / Eds. I. H. Williams, N. H. Williams. – Academic Press Inc., 1995. – Vol. 30. – 258 p.
50. Wasserman, E. Electron Spin Resonance of Nitrenes / E. Wasserman // *Prog. Phys. Org. Chem.* – 1971. – Vol. 8. – P. 319-336.
51. Gritsan, N. P. Study of Photochemical Transformations of Organic Azides by Matrix Isolation Techniques and Quantum Chemistry / N. P. Gritsan // *Russ. Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 76, № 12. – P. 1139-1160.
52. *Organic Azides: Synthesis and Application* / Eds. S. Braese, K. Banert. – Wiley: Chichester, 2009. – 536 p.
53. Zeng, X. Q. Elusive Fluoro Sulfinyl Nitrite, FS(O)NO, Produced by Photolysis of Matrix-isolated FS(O)<sub>2</sub>N / X. Q. Zeng, H. Beckers, P. Neuhaus, D. Grote, W. Sander // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – Vol. 638, № 3. – P. 526-533.
54. Buron, C. Laser Flash Photolysis Study of Carboethoxynitrene / C. Buron, M. S. Platz // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5, № 19. – P. 3383-3385.
55. Cerro-Lopez, M. A Matrix Isolation Spectroscopy and Laser Flash Photolysis Study of 2-Pyrimidylnitrene / M. Cerro-Lopez, N. P. Gritsan, Z. Zhu, M. S. Platz // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104, № 43. – P. 9681-9686.
56. Mandel, S. Study of Singlet and Triplet 2,6-Difluorophenylnitrene by Time-Resolved Infrared Spectroscopy / S. Mandel, J. Liu, C. M. Hadad, M. S. Platz // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – Vol. 109, № 12. – P. 2816-2821.
57. Muthukrishnan, S. Competition between  $\alpha$ -Cleavage and Energy Transfer in  $\alpha$ -Azidoacetophenones / S. Muthukrishnan, S. M. Mandel, J. C. Hackett, P. N. D. Singh, C. M. Hadad, J. A. Krause, A. D. Gudmundsdottir // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, № 8. – P. 2757-2768.
58. Singh, P. N. D. Photolysis of  $\alpha$ -Azidoacetophenones: Direct Detection of Triplet Alkyl Nitrenes in Solution / P. N. D. Singh, S. M. Mandel, R. M. Robinson, Z.

- Zhu, R. Franz, B.S. Ault, A. D. Gudmundsdottir // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68, № 21. – P. 7951-7960.
59. Tsao, M.-L. Flash Photolysis of the Naphthyl Azides with UV–Vis and IR Detection of Intermediates / M.-L. Tsao, M. S. Platz // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – Vol. 108, № 7. – P. 1169-1176.
60. Wang, J. Ultrafast Spectroscopic and Matrix Isolation Studies of *p*-Biphenyl, *o*-Biphenyl, and 1-Naphthylnitrenium Cations / J. Wang, G. Burdzinski, Z. Zhu, M. S. Platz, C. Carra, T. Bally // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 26. – P. 8380-8388.
61. Zeng, X. Q. The Iminyl Radical O<sub>2</sub>SN / X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52, № 31. – P. 7981-7984.
62. Ando, T. Nitrogen Atom Transfer to Alkenes Utilizing Chloramine-T as a Nitrogen Source / T. Ando, S. Minakata, I. Ryu, M. Komatsu // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39, № 3. – P. 309-312.
63. Jeong, J. U. Bromine-Catalyzed Aziridination of Olefins. A Rare Example of Atom-Transfer Redox Catalysis by a Main Group Element / J. U. Jeong, B. Tao, I. Sagasser, H. Henniges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, № 27. – P. 6844-6845.
64. Ali, S. I. Pyridinium Hydrobromide Perbromide: A Versatile Catalyst for Aziridination of Olefins Using Chloramine-T / S. I. Ali, M. D. Nikalje, A. Sudalai // *Org. Lett.* – 1999. – Vol. 1, № 5. – P. 705-707.
65. Simkhovich, L. Iron(IV) Corroles are Potent Catalysts for Aziridination of Olefins by Chloramine-T / L. Simkhovich, Z. Gross // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. 42, № 45. – P. 8089-8092.
66. Chanda, B. M. Investigations in the Transition Metal Catalyzed Aziridination of Olefins, Amination, and Other Insertion Reactions with Bromamine-T as the Source of Nitrene / B. M. Chanda, R. Vyas, A. V. Bedekar // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66, № 1. – P. 30-34.

67. Antunes, A. M. M. Palladium(II)-Promoted Aziridination of Olefins with Bromamine-T as the Nitrogen Transfer Reagent / A. M. M. Antunes, S. J. M. Marto, P. S. Branco, S. Prabhakar, A. M. Lobo // Chem. Commun. – 2001. – № 5. – P. 405-406.
68. Thakur, V. V. *N*-Bromoamides as Versatile Catalysts for Aziridination of Olefins Using Chloramine-T / V. V. Thakur, A. Sudalai // Tetrahedron Lett. – 2003. – Vol. 44, № 5. – P. 989-992.
69. Vyas, R. Iron(III) Porphyrin Catalyzed Aziridination of Alkenes with Bromamine-T as Nitrene Source / R. Vyas, G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang // Org. Lett. – 2004. – Vol. 6, № 12. – P. 1907-1910.
70. Catino, A. J. Efficient Aziridination of Olefins Catalyzed by Mixed-Valent Dirhodium(II,III) Caprolactamate / A. J. Catino, J. M. Nichols, R. E. Forslund, M. P. Doyle // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, № 13. – P. 2787-2790.
71. Gao, G.-Y. Cobalt-Catalyzed Efficient Aziridination of Alkenes / G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, № 15. – P. 3191-3193.
72. Han, J. Palladium-Catalyzed Aziridination of Alkenes Using *N,N*-Dichloro-*p*-toluenesulfonamide as Nitrogen Source / J. Han, Y. Li, S. Zhi, Y. Pan, C. Timmons, G. Li // Tetrahedron Lett. – 2006. – Vol. 47, № 40. – P. 7225-7228.
73. Mahy, J.-P. Formation of an Iron(III)-Porphyrin Complex with a Nitrene Moiety Inserted into an Iron-Nitrogen Bond During Alkene Aziridination by (Tosylimidoiodo)benzene Catalyzed by Iron(III) Porphyrins / J.-P. Mahy, P. Battioni, D. Mansuy // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108, № 5. – P. 1079-1080.
74. Mahy, J.-P. Aziridination of Alkenes Catalysed by Porphyrinirons: Selection of Catalysts for Optimal Efficiency and Stereospecificity / J.-P. Mahy, G. Bedi, P. Battioni, D. Mansuy // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1988. – № 8. – P. 1517-1524.

75. Muller, P. Enantioselective Catalytic Aziridinations and Asymmetric Nitrene Insertions into CH Bonds / P. Muller, C. Fruit // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103, № 8. – P. 2905-2919.
76. Collet, F. Catalytic C–H Amination: Recent Progress and Future Directions / F. Collet, R. H. Dodd, P. Dauban // *Chem. Commun.* – 2009. – № 34. – P. 5061-5074.
77. Ochiai, M. A New Type of Imido Group Donor: Synthesis and Characterization of Sulfonylimino- $\lambda^3$ -bromane that Acts as a Nitrenoid in the Aziridination of Olefins at Room Temperature under Metal-Free Conditions / M. Ochiai, T. Kaneaki, N. Tada, K. Miyamoto, H. Chuman, M. Shiro, S. Hayashi, W. Nakanishi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 43. – P. 12938-12939.
78. Ochiai, M. Highly Regioselective Amination of Unactivated Alkanes by Hypervalent Sulfonylimino- $\lambda^3$ -Bromane / M. Ochiai, K. Miyamoto, T. Kaneaki, S. Hayashi, W. Nakanishi // *Science.* – 2011. – Vol. 332, № 6028. – P. 448-451.
79. Morita, H. Generation of Nitrene by the Photolysis of *N*-Substituted Iminodibenzothiophene / H. Morita, A. Tatami, T. Maeda, B. J. Kim, W. Kawashima, T. Yoshimura, H. Abe, T. Akasaka // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73, № 18. – P. 7159-7163.
80. Shainyan, B. A. Trifluoromethanesulfonamides and Related Compounds / B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113, № 1. – P. 699-733.
81. Li, Z. Nitrene Transfer Reactions Catalyzed by Gold Complexes / Z. Li, X. Ding, C. He // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, № 16. – P. 5876-5880.
82. Horner, L. Über Lichtreaktionen, XIII. Über Photolytisch und Thermisch Erzeugte Arylsulfonylimene; Nachweis des Benzoylimens als Primäres Zerfallsprodukt des Benzazids / L. Horner, A. Christmann // *Chem. Ber.* – 1963. – Vol. 96, № 2. – P. 388-398.
83. Shingaki, T. Insertion of Methanesulfonylnitrene into C–H and O–H Bonds / T. Shingaki, M. Inagaki, N. Torimoto, M. Takebayashi // *Chem. Lett.* – 1972. – Vol. 1, № 12. – P. 1181-1184.

84. Breslow, D. S. Insertion of Sulfonylnitrenes into the Carbon-Hydrogen Bonds of Saturated Hydrocarbons. Acid-Catalyzed Thermolysis of *N*-Alkyl Sulfonamides / D. S. Breslow, E. I. Edwards, E. C. Linsay, H. Omara // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, № 14. – P. 4268-4242.
85. Abramovitch, R. A. Reaction of Sulfonyl Azides with Pyridines and Fused Pyridine derivatives / R. A. Abramovitch, T. Takaya // J. Org. Chem. – 1972. – Vol. 37, № 12. – P. 2022-2029.
86. Abramovitch, R. A. Photolysis and Spectral Properties of Some *n*-Sulfonyl-iminopyridinium Ylides / R. A. Abramovitch, T. Takaya // J. Org. Chem. – 1973. – Vol. 38, № 19. – P. 3311-3316.
87. Hoyle, C. E. Photolysis of *p*-Toluenesulfonyl Azide and Its Charge-Transfer Complex with Aniline / C. E. Hoyle, R. S. Lenox, P. A. Christie, R. A. Shoemaker // J. Org. Chem. – 1983. – Vol. 48, № 12. – P. 2056-2061.
88. McManus, S. P. Ferrocenesulfonyl Azide: Structure and Kinetics of Solution Thermolysis / S. P. McManus, J. A. Knight, E. J. Meehan // J. Org. Chem. – 1985. – Vol. 50, № 15. – P. 2742-2746.
89. Abramovitch, R. A. Curtius-Type Rearrangement of a Sulphonyl Azide / R. A. Abramovitch, W. D. Holcomb // Chem. Com. – 1969. – № 22. – P. 1298-1299.
90. Sloan, M. F. Thermal Reactions of Sulfonyl Azides with Aliphatic Hydrocarbons / M. F. Sloan, W. B. Renfrow, D. S. Breslow // Tetrahedron Lett. – 1964. – Vol. 5, № 39. – P. 2905-2909.
91. Breslow, D. S. Thermal Reactions of Sulfonyl Azides / D. S. Breslow, M. F. Sloan, N. R. Newburg, W. B. Renfrow // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 9. – P. 2273-2277.
92. Leffler, J. E. The Mutual Decomposition of Benzenesulfonyl Azide and *t*-Butyl Hydroperoxide / J. E. Leffler, Y. Tsuno // J. Org. Chem. – 1963. – Vol. 28, № 1. – P. 190-194.
93. Leffler, J. E. Some Decomposition Reactions of Acid Azides / J. E. Leffler, Y. Tsuno // J. Org. Chem. – 1963. – Vol. 28, № 4. – P. 902-906.

94. Lwowski, W. Curtius and Lossen Rearrangements. I. The Benzenesulfonyl System / W. Lwowski, E. Scheiffele // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – Vol. 87, № 19. – P. 4359-4365.
95. Abramovitch, R. A. Aromatic Substitution by Sulfonyl Nitrenes. Singlet or Triplet Reactive Intermediates / R. A. Abramovitch, G. N. Knaus, V. Uma // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91, № 26. – P. 7532-7533.
96. Abramovitch, R. A. Reaction of Methanesulfonyl Nitrene with Benzene. Attempts to Generate Sulfonyl Nitrenes from Sources Other than the Azides / R. A. Abramovitch, T. D. Bailey, T. Takaya, V. Uma // *J. Org. Chem.* – 1974. – Vol. 39, № 3. – P. 340-345.
97. Renfrow, W. B. Gas Phase Thermolysis of Sulfonyl Azides / W. B. Renfrow, M. Devadoss // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40, № 10. – P. 1525-1526.
98. McManus, S. P. Thermolysis of Sulfonyl Azides Bearing Nucleophilic Neighboring Groups. A Search for Anchimeric Assistance / S. P. McManus, M. R. Smith, R. A. Abramovitch, M. N. Offor // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49, № 4. – P. 683-687.
99. Panchaud, P. Radical Amination with Sulfonylazides: a Powerful Method for the Formation of C-N Bonds / P. Panchaud, L. Chabaud, Y. Landais, C. Ollivier, P. Renaud, S. Zigmantas // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10, № 15. – P. 3606-3614.
100. Harmon, R. E. Reaction of Arylsulfonyl Azides with *N*-Methylindole / R. E. Harmon, G. Wellman, S. K. Gupta // *J. Org. Chem.* – 1973. – Vol. 38, № 1. – P. 11-16.
101. El-Sayed, R. A. Review on the Chemistry of Sulfonylazides and Sulfonylazides / R. A. El-Sayed // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Related Elements.* – 2004. – Vol. 179, № 2. – P. 237-266.
102. Veisi, S. H. Convenient One-Pot Synthesis of Sulfonamides and Sulfonylazides from Thiols Using *N*-chlorosuccinimide / S. H. Veisi, R. Ghorbani-Vaghei, S. Hemmati, J. Mahmoodi // *Synlett.* – 2011. – № 16. – P. 2315-2320.

103. Brouwer, A. J. Synthesis and Applications of  $\beta$ -Aminoethanesulfonylazides / A. J. Brouwer, R. Merckx, K. Dabrowska, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp // Synthesis. – 2006. – № 3. – P. 455-460.
104. Jafarpour, M. A Green, Catalyst-Free Method for the Synthesis of Sulfonamides and Sulfonylazides / M. Jafarpour, A. R. Rezaeifard, T. Golshani // Phosphorus, Sulfur, and Silicon Related Elements. – 2011 – Vol. 186, № 1. – P. 140-148.
105. Kiani, A. Direct Synthesis of Sulfonyl Azides from Sulfonic Acids / A. Kiani, B/Akhlaghinia, H. Rouhi-Saadabad, M. Bakavoli // Journal of Sulfur Chemistry. – 2014. – Vol. 35, № 2. – P. 119-127.
106. Stevens, M. Y. Synthesis of Sulfonyl Azides via Diazotransfer Using an Imidazole-1-sulfonyl Azide Salt: Scope and  $^{15}\text{N}$  NMR Labeling Experiments / M. Y. Stevens, R. T. Sawant, L. R. Odell // J. Org. Chem. – 2014. – Vol. 79, № 11. – P. 4826-4831.
107. Raushel, J. Efficient Synthesis of Sulfonyl Azides from Sulfonamides / J. Raushel, S. M. Pitram, V. V. Fokin // Org. Lett. – 2008. – Vol. 10, № 16. – P. 3385-3388.
108. Cavender, C. J. Trifluoromethanesulfonyl Azide. Its Reaction with Alkyl Amines to Form Alkyl Azides / C. J. Cavender, V. J. Shiner // J. Org. Chem. – 1972. – Vol. 37, № 22. – P. 3567-3569.
109. Abramovitch, R. A. The Reaction of Sulfonylimido Intermediates with Aromatic Compounds / R. A. Abramovitch, J. Roy, V. Uma // Can. J. Chem. – 1965. – Vol. 43, № 12. – P. 3407-3418.
110. Braese, S. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds / S. Braese, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44, № 33. – P. 5188-5240.
111. Fujita, T. Photo  $\text{S}_\text{N}$ -Bond Cleavage and Related Reactions of Thianthrene Sulfilimine Derivatives / T. Fujita, H. Kamiyama, Y. Osawa, H. Kawaguchi, B. J. Kim, A. Tatami, W. Kawashima, T. Maeda, A. Nakanishi, H. Morita // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63, № 32. – P. 7708-7716.

112. Fujimori, K. Photochemical Reduction of *n*-Tosylsulfilimines with Thiolate Anion / K. Fujimori, H. Togo, Y. Pelchers, T. Nagata, N. Furukawa, S. Oae // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – Vol. 26, № 6. – P. 775-778.
113. Harger, M. J. P. Dimethylsulphide as a Nitrene Trap in the Photolysis of Some Phosphinic Azides / M. J. P. Harger, S. Westlake // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – Vol. 23, № 35. – P. 3621-3622.
114. Furukawa, N. Intramolecular Trapping of the Nitrene Generated by Photolysis of *S,S*-diphenyl *N*-acylsulfilimine / N. Furukawa, M. Fukumura, T. Nishio, S. Oae // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements.* – 1978. – Vol. 5, № 2. – P. 231-237.
115. Dresner, R. D. Photochemical Fluorinations of  $C_2N_2$  and  $R^fN=SF_2$  with  $N_2F_2$  / R. D. Dresner, J. Merritt, J. P. Royal // *Inorg. Chem.* – 1965. – Vol. 4, № 8. – P. 1228-1230.
116. Hayashi, Y. Iminosulfuranes. X. Generation, Reactions, and Multiplicity of Benzoylnitrene / Y. Hayashi, D. Swern // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, № 16. – P. 5205-5210.
117. Furukawa, N. Thermal and Photochemical Curtius Type Rearrangement of *N*-acyl-*S,S*-diphenylsulfimides / N. Furukawa, T. Nishio, M. Fukumara, S. Oae // *Chem. Lett.* – 1978. – Vol. 7, № 2. – P. 209-210.
118. Arnold, C. R. Photochemistry of *N*-(benzoylimino)-1,2,4-triazolium and *N*-(benzoylimino)pyridinium Ylides: a Source of Benzoylnitrene Useful in Photolabeling and Photo-Cross-Linking Experiments / C. R. Arnold, T. Melvin, W. M. Nelson, G. B. Schuster, // *J. Org. Chem.* – 1992. – Vol. 57, № 12. – P. 3316-3319.
119. Desikan, V. Photochemistry of Dibenzothiophene-Based Sullimines / V. Desikan // *Reptospective Theses and Dissertations.* – 2007. – № 15627. – 179 p.
120. Meyer, E. Photofragmentierung von Oxaziranen / E. Meyer, G. W. Griffin // *Angew. Chem.* – 1967. – Vol. 79, №14. – P. 648.

121. Curtius, T. Die Einwirkung von Sulfurylazid,  $N_3SO_2N_3$ , auf *p*-Xylol / T. Curtius, F. Schmidt // Chem. Ber. – 1922. – Vol. 55, № 6. – P. 1571-1581.
122. Berto, A. Die Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Cymol / A. Berto, T. Curtius, F. Schmidt // Chem. Ber. – 1927. – Vol. 60, № 8. – P. 1717-1720.
123. Abramovitch, R. A. Reaction of Aromatic Substrates with Sulfonyl Nitrenes / R. A. Abramovitch, G. N. Knaus, V. Uma // J. Org. Chem. – 1974. – Vol. 39, № 8. – P. 1101-1106.
124. Nitrenes / Ed. W. Lwowski. – Wiley – Interscience: New York, 1970. – 303? p.
125. Abramovitch, R. A. Intramolecular Cyclizations of Sulfonyl Nitrenes / R. A. Abramovitch, C. I. Azogu, I. T. McMaster // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 5. – P. 1219-1220.
126. The Chemistry of the Azido Group / Ed. S. Patai. – Wiley: New York, 1971. – 626 p.
127. Abramovitch, R. A. Thermal Decomposition of *o*- and *p*-Benzenedisulfonyl Azides in Benzene / R. A. Abramovitch, G. N. Knaus // J. Org. Chem. – 1975. – Vol. 40, № 7. – P. 883-889.
128. Bahou, M. Production and Infrared Absorption Spectrum of  $ClSO_2$  in Matrices / M. Bahou, S.-F. Chen, Y.-P. Lee // J. Phys. Chem. A. – 2000. – Vol. 104, № 16. – P. 3613-3619.
129. Takaoka, A. A Ru(I) Metalloradical That Catalyzes Nitrene Coupling to Azoarenes from Arylazides / A. Takaoka, M.-E. Moret, J. C. Peters // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134, № 15. – P. 6695-6706.
130. Sankaranarayanan, J. Orbital-Overlap Control in the Solid-State Reactivity of  $\beta$ -Azido-Propiophenones: Selective Formation of *cis*-Azo-Dimers / J. Sankaranarayanan, L. N. Bort, S. M. Mandel, P. Chen, J. A. Krause, E. E. Brooks, P. Tsang, A. D. Gudmundsdottir // Org. Lett. – 2008. – Vol. 10, № 5. – P. 937-940.
131. Singh, P. N. D. Selective Formation of Triplet Alkyl Nitrenes from Photolysis of  $\beta$ -Azido-Propiophenone and Their Reactivity / P. N. D. Singh, S. M. Mandel, J.

- Sankaranarayanan, S. Muthukrishnan, M. Chang, R. M. Robinson, P. M. Lahti, B. S. Ault, A. D. Gudmundsdottir // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129, № 51. – P. 16263-16272.
132. Torimoto, N. Sensitized Photolyses of Methanesulfonyl Azide in Hydrocarbons / N. Torimoto, T. Shingaki, T. Nagai // J. Org. Chem. – 1978. – Vol. 43, № 4. – P. 631-633.
133. Curtius, T. Über Halbstarre und Starre Saureazide / T. Curtius // Angew. Chem. – 1914. – Vol. 27, № 23. – P. 213-214.
134. Bertho, A. Die Reaktionen der starren Azide. [Zusammenfassende Abhandlung] / A. Bertho // J. Prakt. Chem. – 1928. – Vol. 120, № 1. – P. 89-118.
135. Curtius, T. Die Umsetzungen der Sulfonazide / T. Curtius // J. Prakt. Chem. – 1930. – Vol. 125, № 1. – P. 303-424.
136. Abramovitch, R. A. Mechanism of the Reaction of Methanesulfonylnitrene with Benzene / R. A. Abramovitch, V. Uma // Chem. Commun. – 1968. – Vol. 14. – P. 797-798.
137. Abramovitch, R. A. Intramolecular Insertion of Arylsulfonylnitrenes into Aliphatic Side Chains / R. A. Abramovitch, T. Chellathurai, I. T. McMaster, T. Takaya, C. I. Azogu, D. P. Vanderpool // J. Org. Chem. – 1977. – Vol. 42, № 17. – P. 2920-2926.
138. Abramovitch, R. A. Thermal Decomposition of *o*- and *p*-Benzenedisulfonyl Azides in Benzene, Cyclohexane, Cyclohexene, and Tetracyclone / R. A. Abramovitch, G. N. Knaus // J. Org. Chem. – 1975. – Vol. 40, № 7. – P. 883-889.
139. Abramovitch, R. A. A Novel Bridged Ferrocene Derivative / R. A. Abramovitch, C. I. Azogu, R. G. Sutherland // Chem. Commun. – 1969. – Vol. 23. – P. 1439-1440.
140. Abramovitch, R. A. The Thermolysis and Photolysis of Ferrocenylsulfonyl Azide. Evidence for a Metal-Nitrene Complex in the Thermolysis / R. A.

- Abramovitch, C. I. Azogu, R. G. Sutherland // *Tetrahedron Lett.* – 1971. – Vol. 12, № 20. – P. 1637-1640.
141. Reagan, M. T. The Photolysis of Sulfonyl Azides in Isopropyl Alcohol / M. T. Reagan, A. Nickon // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90, № 15. – P. 4096-4105.
142. Autrey, T. Are Aroylnitrenes Ground-State Singlets? Photochemistry of  $\beta$ -Naphthoyl Azide / T. Autrey, G. B. Schuster // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № 19. – P. 5814-5820.
143. *Organic Photochemistry* / Ed. A. Padwa. – Dekker: New York, 1991. – Vol. 11. – 445 p.
144. Abramovitch, R. A. Reaction of Aromatic Sulfonyl Azides with Dienes / R. A. Abramovitch, M. Ortiz, S. P. McManus // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol. 46, № 2. – P. 330-335.
145. *Fundamentals of Reaction Mechanisms in Organic Chemistry* / Ed. R. P. Narain. – Prentice-Hall of India Pvt. Ltd., 2011. – 288 p.
146. *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis* / Ed. A. K. Yudin. – Wiley-VCH, 2006. – 516 p.
147. Timpe, H. J. Heteroaromatic *N*-Imines / H. J. Timpe // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1974. – Vol. 17, – P. 213-253.
148. Curtius, T. Umsetzungen der Benzolsulfonazids / T. Curtius, J. Rissom // *J. Prakt. Chem.* – 1930. – Vol. 125, № 1. – P. 311-323.
149. Curtius, T. Umsetzungen des *p*-Toluolsulfonazids / T. Curtius, G. Kraemer // *J. Prakt. Chem.* – 1930. – Vol. 125, № 1. – P. 323-340.
150. Curtius, T. Umsetzungen des *p*-Chlorbenzolsulfonazids / T. Curtius, K. Vorbach // *J. Prakt. Chem.* – 1930. – Vol. 125, № 1. – P. 340-357.
151. Curtius, T. Umsetzungen des  $\beta$ -Naphthalinsulfonazids / T. Curtius, H. Bottler // *J. Prakt. Chem.* – 1930. – Vol. 125, № 1. – P. 380-401.

152. Prosser, T. J. Thermal Reactions of Azidoformates / T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, D. S. Breslow // *Tetrahedron Lett.* – 1964. – Vol. 5, № 38. – P. 2483-2487.
153. Imoto, M. Polymerization by Carbenoids, Carbenes, and Nitrenes / M. Imoto, T. Nakaya // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* – 1972. – Vol. 7, № 1. – P. 1-48.
154. Dermer, C. Orientation in Aromatic Substitution by the Benzenesulfonimido Radical / C. Dermer, M. T. Edmison // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77, № 1. – P. 70-73.
155. Janes D. W. Modulating Solubility and Enhancing Reactivity of Photo-Cross-Linkable Poly(Styrene Sulfonyl Azide-alt-Maleic Anhydride) Thin Films / D. W. Janes, M. J. Maher, G. T. Carroll, D. M. Saylor, C. J. Ellison // *Macromolecules.* – 2015. – Vol. 48, № 22. – P. 8361-8368.
156. Zielińska, A. J. Cross-Linking and Modification of Saturated Elastomers Using Functionalized Azides. [Text] : PhD thesis : degree of doctor at the University of Twente : defenced 01.07.2011 / Agata Joanna Zielińska. – Twente, the Netherlands, 2011. – 165 p. – Bibliography: p. 161.
157. Franssen, N. M. G. Synthesis of Functional ‘Polyolefins’: State of the Art and Remaining Challenges / N. M. G. Franssen, J. N. H. Reeka, B. de Bruin // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, № 13. – P. 5809-5832.
158. Yatwin, J. Direct Functionalization of Kevlar® with Copolymers Containing Sulfonyl Nitrenes / J. Yatvin, S. A. Sherman, S. F. Filocamo and J. Locklin // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6, № 16. – P. 3090-3097.
159. Lwowski, W. Nitrenes in Photoaffinity Labeling: Speculations of an Organic Chemist / W. Lwowski // *Annals New York Academy of Sciences.* – 1980. – Vol. 346. – P. 491-500.
160. *Methods of Enzymology* / Eds. N. P. Kaplan, N. P. Colowick, W. B. Jakoby, M. Wilchek. – Academic Press: Ney York, 1977. – Vol. 46. – 774 p.

161. Fairchild, P. W. Lifetimes and Transition Probabilities for  $\text{NH}(\text{A}^3\Pi_i-\text{X}^3\Sigma^-)$  / P. W. Fairchild, G. P. Smith, D. R. Crosly, J. B. Jeffries // *Chem. Phys. Lett.* – 1984, – Vol. 107, № 2. – P. 181-186.
162. Engelking, P. C. Laser Photoelectron Spectrometry of  $\text{NH}^-$ : Electron Affinity and Intercombination Energy Difference in  $\text{NH}$  / P. C. Engelking, W. C. Lineberger // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 65, № 10. – P. 4323-4324.
163. Leopold, D. G. Methylene: A Study of the  $\tilde{\text{X}}^3B_1$  and  $\tilde{\text{a}}^1A_1$  States by Photoelectron Spectroscopy of  $\text{CH}_2^-$  and  $\text{CD}_2^-$  // D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 83, № 10. – P. 4849-4865.
164. Shainyan, B. A. Carbenes and Nitrenes. An Overview / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin, M. Yu. Moscalik // *Computational and Theoretical Chemistry.* – 2013. – Vol. 1006. – P. 52-61.
165. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988, – Vol. 37, № 2. – P. 785-789.
166. Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648-5652.
167. Gallo, M. M. Methylcarbene: the Singlet-Triplet Energy Separation / M. M. Gallo, H. F. Schaefer III // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96, № 4. – P. 1515-1517.
168. Miller, D. M. Singlet Methylcarbene: an Elusive Intermediate of the Thermal Decomposition of Diazoethane / D. M. Miller, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 14. – P. 4137-4143.
169. Richards, C. A. Dimethylcarbene: a Singlet Ground State? / C. A. Richards, S.-J. Kim, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 40. – P. 10104-10107.

170. Bally, T. Matrix Spectroscopy of 2-Adamantylidene, a Dialkylcarbene with Singlet Ground State / T. Bally, S. Matzinger, L. Truttmann, M. S. Platz, S. Morgan // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1994. – Vol. 33, № 19. – P. 1964-1966.
171. Schwartz, R. L. Singlet – Triplet Splittings in  $CX_2$  (X = F, Cl, Br, I) Dihalocarbenes via Negative Ion Photoelectron Spectroscopy / R. L. Schwartz, G. E. Davico, T. M. Ramond, W. C. Lineberger // *J. Phys. Chem. A.* – 1991. – Vol. 103, № 41. – P. 8213-8221.
172. Kable, S. H. The Halocarbenes: Model Systems for Understanding the Spectroscopy, Dynamics and Chemistry of Carbenes / S. H. Kable, S. A. Reid, T. J. Sears // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2009. – Vol. 28, № 3. – P. 435-480.
173. Schreiner, P. R. Capture of Hydroxymethylene and Its Fast Disappearance Through Tunnelling / P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard IV, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Matyus, A. G. Csaszar // *Nature.* – 2008. – Vol. 453. – P. 906-909.
174. Yadav, J. S. Methoxycarbene and Methylhydroxycarbene: Energies, Structures, Vibrational Frequencies, and Unimolecular Reactivities / J. S. Yadav, J. D. Goddard // *J. Chem. Phys.* – 1986. – Vol. 85, № 7. – P. 3975-3984.
175. Sarka, J. Do the Mercaptocarbene (H–C–S–H) and Selenocarbene (H–C–Se–H) Congeners of Hydroxycarbene (H–C–O–H) Undergo 1,2-*H*-tunneling? / J. Sarka, A. G. Csaszar, P. R. Schreiner // *Collec. Czech. Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 76, № 6. – P. 645-667.
176. O'Bannon, P. E. Nitrodiazomethane as a Source of Nitrocarbene / P. E. O'Bannon, W. P. Dailey // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – Vol. 29, № 9. – P. 987-990.
177. Goddard, J. D. Methylsilylene, Silaethylene, and Silylmethylene: Energies, Structures, and Unimolecular Reactivities / J. D. Goddard, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, № 26. – P. 7644-7650.

178. Zhao, Z.-X. Theoretical Studies on Low-Lying Electronic States of Cyanocarbene HCCN and Its Ionic States / Z.-X. Zhao, H.-X. Zhang, C.-C. Sun // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112, № 47. – P. 12125-12131.
179. Poutsma, J. C. Absolute Heat of Formation and Singlet-Triplet Splitting for HCCN / J. C. Poutsma, S. D. Upshaw, R. R. Squires, P. G. Wenthold // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106, № 6. – P. 1067-1073.
180. *The Supercontinuum Laser Source* / Ed. R. R. Alfano. – Springer, New York, 2006. 538 p.
181. Kemnitz, C. R. CASSCF and CASPT2 Ab Initio Electronic Structure Calculations Find Singlet Methylnitrene is an Energy Minimum / C. R. Kemnitz, G. B. Ellison, W. L. Karney, W. T. Borden // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 6. – P. 1098-1101.
182. Arenas, J. F. A Multiconfigurational Self-Consistent Field Study of the Thermal Decomposition of Methylazide / J. F. Arenas, J. I. Marcos, J. C. Otero, A. Sanchez-Galvez, J. Soto // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 111, № 2. – P. 551-561.
183. Arenas, J. F. Potential-Energy Surfaces Related to the Thermal Decomposition of Ethyl Azide: the Role of Intersystem Crossings / J. F. Arenas, J. I. Marcos, J. C. Otero, A. Sanchez-Galvez, J. Soto // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113, № 6. – P. 2282-2289.
184. Hayes, L. J. INDO Molecular Orbital Study of a Heteroatom Nitrenes / L. J. Hayes, F. P. Billingsley, C. Trindle // *J. Org. Chem.* – 1972. – Vol. 37, № 24. – P. 3924-3929.
185. Wasylenko, W. A. Generation of Oxynitrenes and Confirmation of Their Triplet Ground States / W. A. Wasylenko, N. Kebede, B. M. Showalter, N. Matsunaga, A. P. Miceli, Y. Liu, L. R. Ryzhkov, C. M. Hadad, J. P. Toscano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 40. – P. 13142-13150.
186. Pritchina, E. Ground State Multiplicity of Acylnitrenes: Computational and Experimental Studies / E. Pritchina, N. Gritsan, T. Bally // *Russ. Chem. Bull. Engl. Ed.* – 2005. – Vol. 54, № 3. – P. 525-532.

187. Shapley, W. A. Ab Initio Quantum Chemical Studies of the Formaldiminoxy (CH<sub>2</sub>NO) Radical: 2. Dissociation Reactions / W. A. Shapley, G. B. Bacskay // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103, № 23. – P. 4514-4524.
188. Shapley, W. A. A Gaussian-2 Quantum Chemical Study of CHNO: Isomerization and Molecular Dissociation Reactions / W. A. Shapley, G. B. Bacskay // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103, № 33. – P. 6624-6631.
189. Shainyan, B. A. Sulfonyl Nitrenes from Different Sources: Computational Study of Formation and Transformations / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27, № 2. – P. 156-162.
190. Kellner, V. *N*- und *O*-(trifluormethylsulfonyl) hydroxylamin / V. Kellner, C. Bliefert // J. Fluorine Chem. – 1978. – Vol. 12, № 3. – P. 249-252.
191. Panov, M. S. 5-Azido-2-aminopyridine, a New Nitrene/Nitrenium Ion Photoaffinity Labeling Agent That Exhibits Reversible Intersystem Crossing between Singlet and Triplet Nitrenes / M. S. Panov, V. D. Voskresenska, M. N. Ryazantsev, A. N. Tarnovsky, R. M. Wilson // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135, № 51. – P. 19167-19179.
192. Kuzmin, A. V. Computational Study of Singlet and Triplet Sulfonylnitrenes Insertion into the C–C or C–H Bonds of Ethylene / A. V. Kuzmin, B. A. Shainyan // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27, № 10. – P. 794-802.
193. Kraka, E. Accurate Coupled Cluster Reaction Enthalpies and Activation Energies for X+H<sub>2</sub>→XH+H (X=F, OH, NH<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>) / E. Kraka, J. Gauss, D. Cremer // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 99, № 7. – P. 5306-5315.
194. Shainyan, B. A. Computational study of singlet and triplet sulfonylnitrenes insertion into 1,3-butadienes: 1,2- or 1,4-cycloaddition? / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27, № 6. – P. 527-531.
195. Stubbing, L. A. *N*-Alkylsulfonylimines as Dipolarophiles in Cycloaddition Reactions / L. A. Stubbing, G. P. Savage, M. A. Brimble // Chem. Asian J. – 2013. – Vol. 8, № 1. – P. 42-48.

196. Evans, D. A. Copper-Catalyzed Aziridination of Olefins by (*N*-(*p*-toluenesulfonyl)imino)phenyliodinane / D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau // *J. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 56, № 24. – P. 6744-6746.
197. Brandt, P. Mechanistic Studies of Copper-Catalyzed Alkene Aziridination / P. Brandt, M. J. Soedergren, P. G. Andersson, P.-O. Norrby // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 33. – P. 8013-8020.
198. Au, S.-M. Amidation of Unfunctionalized Hydrocarbons Catalyzed by Ruthenium Cyclic Amine or Bipyridine Complexes / S.-M. Au, J.-S. Huang, C.-M. Che, W.-Y. Yu // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65, № 23. – P. 7858-7864
199. Sankaranarayanan, J. The Ability of Triplet Nitrenes to Abstract Hydrogen Atoms / J. Sankaranarayanan, S. Rajam, C. M. Hadad, A. Gudmundsdottir // *J. Phys. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 23, № 4. – P. 370-375.
200. Evans, D. A. Development of the Copper-Catalyzed Olefin Aziridination Reaction / D. A. Evans, M. T. Bilodeau, M. M. Faul // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, № 7. – P. 2742-2753.
201. Liang, S. Half-Sandwich Scorpionates as Nitrene Transfer Catalysts / S. Liang, M. P. Jensen // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31, № 23. – P. 8055-8058
202. Knight, J. G. Synthesis of *N-p*-Toluenesulphonyl-2-alkenyl Aziridines by Regioselective Aziridination of 1,3-Dienes / J. G. Knight, M. P. Muldowney // *Synlett.* – 1995. – № 9. – P. 949-951.
203. Wu, Q. An Efficient, Overall [4+1] Cycloaddition of 1,3-Dienes and Nitrene Precursors / Q. Wu, J. Hu, X. Ren, J. Zhou // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17, № 41. – P. 11553-11558.
204. Moskalik, M. Y. Oxidative Addition of Trifluoromethanesulfonamide to Cycloalkadienes / M. Y. Moskalik, B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, U. Schilde // *Tetrahedron.* – 2013. – Vol. 69, № 2. – P. 705-711.
205. Brichacek, M. Lewis Acid Catalyzed [1,3]-Sigmatropic Rearrangement of Vinyl Aziridines / M. Brichacek, D. E. Lee, J. T. Njardarson // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10, № 21. – P. 5023-5026.

206. Saha, S. Coexistence of 1,3-Butadiene Conformers in Ionization Energies and Dyson Orbitals / S. Saha, F. Wang, C. T. Falzon, M. J. Brunger // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123, № 12. – P. 124315-124328.
207. Frisch, M. J. Gaussian 09, Revision A.02 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox // Gaussian, Inc. - Wallingford. – 2009.
208. Wiberg, K. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbinyl and Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane / K. Wiberg // *Tetrahedron.* – 1968. – Vol. 24, № 3. – P. 1083-1096.
209. Frey, H. M. Addition of Methylene to Butadiene and the Unimolecular Isomerization of Excited Vinylcyclopropane / H. M. Frey // *Trans. Faraday Soc.* – 1962. – Vol. 58. – P. 516-528.
210. Fujimoto, H. Molecular Orbital Study of the Addition of Singlet Methylene to Butadiene / H. Fujimoto, R. Hoffmann // *J. Phys. Chem.* – 1974. – Vol. 78, № 12. – P. 1167-1173.
211. Nag, M. A Computational Study of the Mechanism of Addition of Singlet Carbene Analogues to 1,3-Butadiene to Form 1,1-Dimethylmetallacyclopent-3-enes [ $\text{MMe}_2\text{C}_4\text{H}_6$ , M = Si, Ge, Sn] and Their Reverse Retro-addition Reactions /

- M. Nag, P. P. Gaspar // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28, № 9. – P. 5612-5622.
212. Pelletier, S. W. Purification of *p*-Toluenesulfonyl Chloride / S. W. Pelletier // *Chemistry & Industry (L)*. – 1953. – P. 1034.
213. Danheiser, R. L. An Improved Method for the Synthesis of  $\alpha$ -Diazo ketones / R. L. Danheiser, R. F. Miller, R. G. Brisbois, S. Z. Park // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 55, № 6. – P. 1959-1964.
214. Curphey, T. J. Preparation of *p*-Toluenesulfonyl Azide. A Cautionary Note / T. J. Curphey // *New J. Org. Synth.* – 1981. – Vol. 13, № 2. – P. 112-115.
215. Kauer, J. C. 1-Aryltetrazoles. Synthesis and Properties / J. C. Kauer, W. A. Sheppard // *J. Org. Chem.* – 1967. – Vol. 32, № 11. – P. 3580-3592.
216. Bredenbeck, J. Versatile Small Volume Closed-Cycle Flow Cell System for Transient Spectroscopy at High Repetition Rates / J. Bredenbeck, P. Hamm // *Rev. Sci. Instrum.* – 2003. – Vol. 74, № 6. – P. 3188-3189.
217. Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach / K. Fukui // *Acc. Chem. Res.* – 1981. – Vol. 14, № 12. – P. 363-368.

Отнесение полос во времяразрешенных ИК спектрах сульфонилазидов в результате фотолиза и теоретически предсказанных ИК колебаний

Экспериментально наблюдаемая полоса, см <sup>-1</sup>		Теоретически предсказанная полоса (без скалирования), см <sup>-1</sup>		Отнесение
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	B3LYP*	M06-2X*	
<i>Фотолиз BsN<sub>3</sub></i>				
2133	2128	2253	2337	BsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν(N <sub>3</sub> )
2095–2118	2110–2121	-	-	Колебательно-горячее BsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν(N <sub>3</sub> )
1576	**	1607	1651	BsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, валентное колебание в аром. сист.
1564	**	1602	1651	<sup>3</sup> (BsN), валентное колебание в аром. сист.
1559	**	***	1625	BsN <sub>3</sub> S <sub>1</sub> состояние, валентное колебание в аром. сист.
1393	1387	1267	1273	BsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν(N <sub>3</sub> )
1377	1391	1406	1409	BsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1340-1357	1325-1350	-	-	Колебательно-горячий <sup>1</sup> (BsN)
-	1360	1375	1384	<sup>1</sup> (BsN), ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1360	1365	1377	1383	B-PCP, ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1323	1347	1342	1373	<sup>3</sup> (BsN), ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1148	1157	1163	1180	<sup>3</sup> (BsN), ν <sup>s</sup> (SO <sub>2</sub> )
<i>Фотолиз TsN<sub>3</sub></i>				
2129	2127	2250	2331	TsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν(N <sub>3</sub> )
1373	1379	1403	1383	TsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1353	1349	1374	1383	T-PCP, ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1330-1350	1330-1345	-	-	Колебательно-горячий <sup>1</sup> (TsN)
-	1349	1370	1383	<sup>1</sup> (TsN), ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1305	1337	1332	1338	<sup>3</sup> (TsN), ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
<i>Фотолиз MsN<sub>3</sub></i>				
2140	2134	2263	2351	MsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν(N <sub>3</sub> )
1366	1378	1401	1368	MsN <sub>3</sub> S <sub>0</sub> состояние, ν <sup>as</sup> (SO <sub>2</sub> )
1134	-	1155	1166	<sup>3</sup> (MsN), ν <sup>s</sup> (SO <sub>2</sub> )

\* уровень теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и M06-2X/6-311++G(d,p);

\*\* не зарегистрировано; \*\*\* расчет не проводился.