

УДК 541.6+546.261+539.193

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ
И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБЕНОВ***Минкин В. И., Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н.*

Рассмотрены и обобщены результаты квантовохимического исследования электронного и пространственного строения, синглет-триплетного расщепления карбенов: метилена и его производных, включая ненасыщенные и циклические карбены. Обсуждены факторы, регулирующие геометрические характеристики и мультиплетность основного электронного состояния карбенов. Проанализированы особенности путей реакций присоединения электрофильных и нуклеофильных карбенов к простым и двойным связям и структур переходных состояний.

Библиография — 191 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1067
II. Метилен	1068
III. Производные и изоэлектронные аналоги метилена	1074
IV. Ненасыщенные и циклические карбены	1077
V. Реакции карбенов	1081

I. ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование методов современной квантовой химии и, особенно, колоссальный прогресс в развитии быстродействующих ЭВМ создали за последнее десятилетие новую ситуацию в химической науке. Во многих ее областях теория становится равноправным партнером эксперимента не только в формулировании общих закономерностей и выработке концептуального языка, но и в прямых количественных оценках тех или иных физических и структурных характеристик, а также реакционной способности. Важная роль параллельного и даже опережающего квантовохимического анализа особенно ярко проявляется при изучении кинетически неустойчивых промежуточных соединений, экспериментальная фиксация которых требует зачастую преодоления немалых трудностей. Именно к таким соединениям относятся карбены и их аналоги. Теоретическому исследованию карбенов посвящено огромное число оригинальных и обзорных работ. Особый интерес для теории представляет то обстоятельство, что карбены являются неклассическими органическими структурами — производными двухвалентного (точнее, дикоординированного) углерода, для которых характерна очень узкая энергетическая щель между низшими электронными состояниями с различной мультиплетностью. Это приводит к уникальным особенностям строения и реакций карбенов, не укладывающимся в рамки стандартных классических представлений.

Главная задача настоящего краткого обзора состоит в том, чтобы показать роль и возможности квантовохимического исследования на отдельных магистральных направлениях химии карбенов. Вначале будет рассмотрен ключевой карбен — метилен, вероятно, наиболее детально теоретически изученная многоатомная молекула. Структурные и энергетические параметры метилена были рассчитаны в последние годы с беспрецедентной точностью. Полученные данные лежат в основе анализа пространственного и электронного строения замещенных карбенов и их аналогов. В равной мере внимание будет уделено как количественным расчетам, так и качественным теориям, позволяющим обобщить известные и предсказать новые результаты. Описание реакционной способности будет ограничено рассмотрением двух наиболее представи-

тельных типов реакций карбенов — присоединения (внедрения) по σ - и π -связям.

Хотя в обзоре рассматриваются почти исключительно работы только последнего десятилетия, он далеко не является исчерпывающим даже за этот временной отрезок. Тем не менее представленный материал, как мы надеемся, позволяет выявить ведущие тенденции в теоретических исследованиях карбенов — области химического знания, в которой взаимодействие теории и эксперимента осуществляется с особой эффективностью.

II. МЕТИЛЕН

Хотя строгая спектральная идентификация метилена, получаемого при импульсном фотоллизе газообразного диазометана, была осуществлена лишь на рубеже 60-х годов [1, 2], это простейшее соединение двухвалентного углерода находится в центре внимания химиков — как экспериментаторов, так и теоретиков — в течение уже почти столетия со времени первой «общей теории метилена» Нефа (см. обзорные работы [3—5]). Во-первых, это объясняется тем, что метилен является прототипом всех карбенов и без должного понимания природы его электронных состояний, структурных особенностей и реакционной способности невозможно перейти к формулированию общих представлений о соответствующих характеристиках более сложных карбенов и их аналогов. Во-вторых, исследование метилена создало редкую по плодотворности ситуацию подлинного партнерства и взаимообогащения теории и эксперимента в химической науке.

Ввиду малых размеров молекулы метилена уже в 70-х годах стало возможным проведение расчетов всех ее характеристик с использованием самого мощного арсенала неэмпирических (*ab initio*) методов квантовой химии, которые сравнимы или даже превосходят по точности современные экспериментальные методы. Даже в качественном отношении строго теоретические выводы оказались более точными, чем выводы из ранее или одновременно проведенных экспериментов, и именно теоретические предсказания стимулировали постановку более тонких экспериментов и способствовали их более точной интерпретации. В свою очередь, необходимость проверки и усовершенствования методов квантовой химии, вызванная обнаружившимся неполным соответствием предсказаний теории и данных эксперимента, оказала стимулирующее влияние на развитие методологии отбора расчетных моделей, адекватных поставленной задаче. Триумфальная для современной квантовой химии история установления существующих воззрений на электронное, пространственное строение и энергетику электронных состояний метилена детально отражена в многочисленных обзорах [5—10], и здесь мы лишь конспективно проследим за основными этапами ее решения, акцентируя внимание на конечных результатах.

1. Электронная конфигурация

Метилен относится к числу молекул, имеющих триплетное основное электронное состояние, что однозначно доказано наблюдением спектра ЭПР CH_2 в ксеноновой матрице при 4,2 К [11, 12]. С представлением о предпочтительности триплетного электронного состояния CH_2 согласуются результаты практически всех достаточно строгих расчетов как на полуэмпирическом (INDO [13], MINDO/3 [14], MNDO [15]), так и на неэмпирическом уровнях, причем этот вывод сохраняет силу для обеих принципиально возможных геометрических форм метилена: линейной ($D_{\infty h}$) и угловой (C_{2v}) (табл. 1). На рис. 1 приведена диаграмма Уолша, иллюстрирующая зависимость положения энергетических уровней валентных МО метилена от величины валентного угла HCH.

При валентной электронной оболочке $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$ электронные состояния линейной молекулы располагаются в следующей энергетической последовательности:

$$^3\Sigma_g^- < ^1\Delta_g < ^1\Sigma_g^+.$$

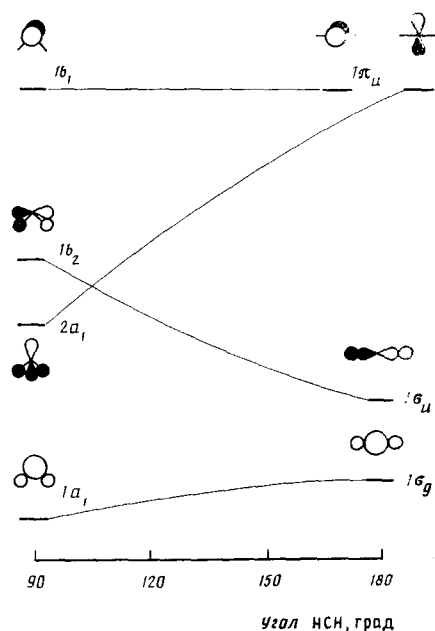
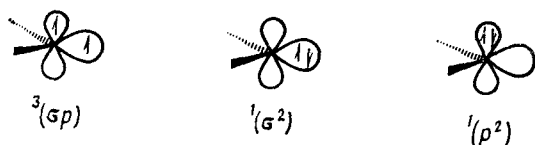


Рис. 1. Корреляционная диаграмма низших валентных МО линейной и угловой структур метилена, показывающая зависимость энергетических уровней орбиталей от угла HCN

Угловая деформация линейной структуры метилена вызывает расщепление состояния ${}^1\Delta_g$ на состояния 1A_1 и 1B_1 .

Строение электронных оболочек различных электронных состояний угловой (C_{2v}) формы метилена характерно для бирадикальных систем, имеющих почти вырожденные высшие частично заполненные МО (см. [7]). В табл. 1 показаны типы заполнения МО метилена и соответствующие электронные состояния, а также приведены данные наиболее строгих неэмпирических расчетов, в которых учтена электронная корреляция, и экспериментальные данные о геометрических характеристиках этих состояний. В то время как ${}^3(\sigma p)$ - и ${}^1(\sigma p)$ -состояния хорошо описываются обычными однодетерминантными функциями



состояния ${}^1(\sigma^2)$ и ${}^1(p^2)$, имеющие одинаковую симметрию, требуют применения двухдетерминантных функций, учитывающих вклады двукратновозбужденных конфигураций.

2. Геометрия основного электронного состояния

Уже первый неэмпирический расчет, проведенный в 1960 г. [27] с использованием минимального базиса орбиталей слэтеровского типа, но с учетом взаимодействия довольно большого для того времени числа электронных конфигураций (128), привел к выводу о предпочтительности угловой структуры триплетного состояния 3B_1 с углом HCN 129°. Этот вывод рассматривался, однако, как не заслуживающий особого доверия, поскольку тогдашняя интерпретация электронного спектра метилена, хотя она и не исключала отнесения его к угловой структуре [2, 19, 28], заставляла все же отдать предпочтение альтернативной линейной $D_{\infty h}$ форме.

Выводы последующих квантовохимических расчетов молекулы метилена (см. подробный обзор в [29]) о линейной структуре триплетного состояния рассматривались как «находящиеся в прекрасном согласии с наблюдаемыми электронными состояниями CH_2 » [28], тогда как предсказания угловой структуры считались следствием неудачного выбора метода расчета.

Таблица 1

Электронное строение, геометрия и энергетические характеристики угловой структуры метилена в различных электронных состояниях

Электронное состояние	Электронная оболочка	Принятые обозначения *1	Угол HCH, град		R_{CH} , нм		Относительная энергия, кДж/моль *3	
			расчет *2	эксперимент	расчет *2	эксперимент	расчет	эксперимент
3B_1	$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^1(1b_1)^1$	$^3(\sigma p)$	134 ± 2 [16]	$133,84 \pm 0,05$ [17]	0,1088 [16]	0,108 [17]	0	0
1^1A_1	$(1a_1)^2(1b_2)^2[(2a_1)^2 - \lambda_1(1b_1)^2]$ $(0 < \lambda_1 < 1)$	$1(\sigma^2)$	102,4 [18]	102,4 [19]	0,112 [18]	0,11 [19]	41,00*4	37,75 \pm 0,058 [20]
1^1B_1	$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^1(1b_1)^1$	$1(\sigma p)$	141,2 [21]	140 [19]	0,1065 [21]	0,106 [19]	139,7 [22]	—
2^1A_1	$(1a_1)^2(1b_2)^2[\lambda(2a_1)^2 + (1b_1)^2]$ $(0 < \lambda < 1)$	$1(p^2)$	180 [23]	—	0,107 [23]	—	279,8 [23]	—

*1 Согласно σ, p -обозначениям, введенным в работе [24], МО $2a_1$ относится к σ -, а МО $1b_1$ — к p -типу; для электронных состояний 1^1A_1 и 2^1A_1 указаны лишь основные компоненты двухдетерминантной функции [25]; *2 в работе [16] использован базис (5s3p1d/3s1p), при учете конфигурационного взаимодействия (КВ) рассмотрены 617 конфигураций; в работе [18] — базис DZP, при расчете состояния 1^1A_1 учтены все одно- и двукратновозбужденные конфигурации, построенных как относительно конфигурации $(2a_1)^2$, так и относительно конфигурации $(1b_1)^2$ (2R-Cl, см. табл. 2); в [21] — базис (9s6p3d/4s2p); в [23] — базис Данинга—Хузинаги, дополненный d - и p -функциями, МК СССР, при расчете состояния 2^1A_1 учтены все одно- и двукратновозбужденные конфигурации (SD-Cl, см. табл. 2); *3 подробная сводка величин синглет-триплетного расщепления ($^3B_1 - ^1A_1$) CH_2 дана в табл. 2; *4 оценка сделана на основании рассчитанной разности энергий ($1^1B_1 - ^3B_1$) [22] и экспериментально найденной разности ($1^1B_1 - ^1A_1$), равной 98,74 кДж/моль [26].

Ситуация радикально изменилась после появления неэмпирических расчетов [30], проведенных на весьма высоком уровне приближения (базис гауссовых орбиталей DZ-типа, учет 408 конфигураций, включающих все одно- и двукратные возбуждения) и позволивших предсказать для угловой C_{2v} -формы основного состояния метилена величину угла HCH $135,1^\circ$. Эта величина оказалась в хорошем согласии со значением $135 \pm 8^\circ$, полученным вскоре на основе анализа спектра ЭПР триплетного метилена [11], что вызвало возвращение к интерпретации спектральных параметров CH_2 на базе угловой структуры [31]. В настоящее время, согласно наилучшей экспериментальной оценке, считается, что угол HCH для метилена в состоянии 3B_1 составляет $133,84 \pm 0,05^\circ$ [17] (табл. 1). Высота энергетического барьера плоской инверсии триплетного (3B_1) метилена



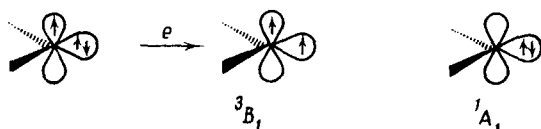
составляет всего $22,32 \pm 0,96$ кДж/моль [17], причем лишь два колебательных уровня лежат ниже барьера. Это означает, что молекулу метилена в основном состоянии следует рассматривать по сути, как квазилинейную, подобно BaX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [32].

3. Синглет-триплетное расщепление

Принятая в настоящее время наиболее точная величина разности энергий (ΔE_{s-t}) основного триплетного (3B_1) и первого возбужденного синглетного (1A_1) состояний составляет 37–38 кДж/моль.

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных и расчетных данных, отметим различие между величинами ΔE_{s-t} , определяемыми экспериментально и полученными в результате первичного квантовохимического расчета. В первом случае величина ΔE_{s-t} отвечает разности энергии основных колебательных состояний (будем обозначать ее T_0), а во втором — разности (T_c) между энергиями минимумов поверхностей потенциальной энергии электронных состояний 3B_1 и 1A_1 . Поскольку в основном электронном состоянии 3B_1 связи C–H короче и прочнее, чем в состоянии 1A_1 (см. табл. 1; экспериментальные и близкие к ним теоретические значения энергии связей C–H равны 441 кДж/моль для 3B_1 и 410 кДж/моль для 1A_1 [33]), растяжение этих связей в состоянии 3B_1 требует большей энергии. В результате энергия нулевых колебаний для триплетного состояния больше, чем для возбужденного синглетного. Согласно данным [34, 35], $T_c - T_0 = 0,12 \pm 0,71$ кДж/моль. Хотя учет вклада релятивистской поправки (около 0,17 кДж/моль [5, 36]) увеличивает эту разность до 0,3 кДж/моль, ясно, что рассматриваемые эффекты сравнительно малы.

До середины 70-х годов, согласно экспериментальной оценке, основанной на различных косвенных определениях, принимали $\Delta E_{s-t} = 33 \pm 4$ кДж/моль [29, 37, 38], что находилось в приемлемом соответствии с результатами наиболее точных неэмпирических квантовохимических расчетов [6, 29, 39]. Однако в 1976 г. появилось сообщение о прямом определении величины ΔE_{s-t} при лазерной фотоионизации аниона CH_2^- , которое дало величину $81,6 \pm 2,9$ кДж/моль [40].



Последующая серия расчетов, в которых использовали все более высокие уровни приближения (см. обзоры [9, 10]), не привела к сближению теоретической величины ΔE_{s-t} с найденной в работе [40]. Это по-

будило теоретиков снова возвратиться к интерпретации экспериментальных данных [41].

Согласно данным [40, 41], в пучке анионов CH_2^- отсутствуют колебательно-возбужденные ионы, которые могли бы приводить к появлению в фотоэлектронном спектре дополнительных «горячих полос». Однако расчет энергии колебательных уровней с использованием волновых функций, полученных при помощи обобщенного метода валентных связей, показал, что четвертый колебательный уровень CH_2^- лежит выше основного колебательного уровня триплетного 3B_1 -состояния CH_2 [42]. Это означает, что в фотоэлектронном спектре CH_2^- могли наблюдаться три «горячие» полосы, причем именно такое отнесение полос приводило бы к значению $T_0 = 37,6$ кДж/моль [43, 44], согласующемуся с предшествующими теоретическими и экспериментальными данными. Модифицирование методики фотоионизационного эксперимента с целью исключения появления «горячих полос» позволило экспериментально получить значение $T_0 = 37,6$ кДж/моль [45]. Весьма близкие значения T_0 ($35,6 \pm 2,9$ кДж/моль [46] и $37,86 \pm 0,025$ кДж/моль [47]) были найдены почти одновременно в других работах по прямому экспериментальному определению энергии синглет-триплетного расщепления в метиле (см. также подробную сводку в обзорах [5, 8, 9]). В настоящее время наиболее точной экспериментальной оценкой ΔE_{s-t} считается величина $T_0 = 37,75 \pm 0,058$ кДж/моль [20]. С учетом поправок на релятивистские эффекты и энергию нулевых колебаний $T_e = 38,03 \pm 0,84$ кДж/моль (величина диагональной поправки к приближению Борна — Оппенгеймера составляет 0,46 кДж/моль [48]).

4. Метилен как тестовая структура в квантовой химии

Теоретические результаты, рассмотренные выше, достигнуты, как правило, на наиболее высоких уровнях приближения, использование которых при изучении более сложных карбенов сталкивается с большими расчетными трудностями. В связи с этим весьма важное значение приобретают вопросы о том, насколько точно те или иные свойства метилена описываются более простыми, в том числе полужемпирическими методами, а также приложимы ли для описания свойств метилена принятые в химии качественные теоретические представления. Хотя получение ответов на эти вопросы и не гарантирует однозначного выбора адекватного метода расчета характеристик более сложных карбенов, оно, тем не менее, может рассматриваться как весьма серьезное обоснование для такого выбора и оценки достоверности того или иного расчета.

Остановимся вначале на неэмпирических расчетах (табл. 2). Уточнение результатов здесь достигается как посредством расширения набора базисных функций, так и путем улучшения учета электронной корреляции. Для получения близких к экспериментальным геометрическим характеристикам метилена в состояниях 3B_1 и 1A_1 достаточно использовать уже минимальный (STO-3G) или простейший расщепленный (3-21G) базисы орбиталей, причем переход от приближения ограниченного метода Хартри—Фока к неограниченному и учет энергии корреляции электронов не оказывают существенного влияния на результаты расчета длины связи CH и величины угла HCH [58, 59]. Напротив, для оценки величины ΔE_{s-t} выбор базиса и учет корреляционных поправок, как видно из табл. 2, имеет большое значение. При включении в базис поляризационных функций, согласно расчету, сильнее стабилизируется состояние 1A_1 , поскольку при этом в большей степени улучшается описание поляризованной орбитали неподеленной пары $2a_1$, чем неполярной p -орбитали $1b_1$ (см. рис. 1). Особенно заметное улучшение достигается при переходе к использованию двухдетерминантной (TCSCF) функции для состояния 1A_1 . Если учесть все одно- и двукратные возбуждения относительно обеих конфигураций, используемых для описания этого состояния (2R-CI), удастся получить значение $\Delta E_{s-t} = 41,0$ кДж/моль. Согласно наилучшей в настоящее время оценке ΔE_{s-t} ,

Результаты неэмпирических расчетов энергии синглет-триплетного расщепления ΔE_{S-T} метилена (в кДж/моль)

Базис	Расчетная схема *1					
	CCP	TCSCF	SD-CI	SD(Q)-CI	2R-CI	GVB-RCI
Минимальный (2s1p) для C, (1s) для H	167,7 [49]	133,9 [50]				
DZ (4s2p/2s)	135,5 [18, 51]	95,4 [18, 51]	99,2 [18]	92,0 [18]	92,8 [18]	
DZP (4s2p1d/2s1p)	109,6 [18]	53,5 [18]	61,1 [18]	51,9 [18]	51,0**2 [18]	48,1 [52]
Расширенный базис с поляри- зационными функциями (6s4p2d/3s2p)	104,6 [18]	46,4 [18]	55,2 [18]	45,6*3 [18]	44,3*4 [18]	
Очень большие базисные на- боры (от (8s5p3d/4s1p) до (9s7p2d1f/5s2p))	103,7 [18]	44,8 [53]	54,8 [54]	45,2 [54]	41,0 [53]	37,8 [52]

Примечание. За основу взяты данные, представленные в сборках [5, 8], которые дополнены результатами последующих работ; экспериментальная величина $\Delta E_{S-T} = 37,75 \pm 0,058$ кДж/моль [20].

*1 Для удобства читателей сохранены обозначения, принятые в оригинальных англоязычных публикациях: TCSCF — двухконфигурационная волновая функция для состояния 1A_1 (см. табл. 1), SD-CI — конфигурационные взаимодействия (KB) с учетом всех одно- и двукратновозбужденных конфигураций; SD(Q)-CI — то же что SD-CI, но с учетом поправки на четырехкратные возбуждения [55], 2R-CI — учет одно- и двукратных возбуждений как в конфигурации $(2a_1)^2$, так и в конфигурации $(1b_1)^2$ для состояния 1A_1 , GVB-RCI — расчет обобщенным методом валентных связей с учетом ограниченного KB; ** при более полном учете KB получено значение $\Delta E_{S-T} = 50,1$ кДж/моль [56]; *3 расчет в базисе 6-31G ** при учете электронной корреляции по теории Меллера—Плессета (MP4SDTQ) дает $\Delta E_{S-T} = 54,8$ кДж/моль; расширение базиса и экстраполяция позволяют получить $\Delta E_{S-T} = 34,3$ кДж/моль [33]; *4 расчет в базисе (6s4p2d; 4s2p) дает $\Delta E_{S-T} = 45,6$ кДж/моль [57].

полученной неэмпирическим расчетом, эта величина составляет 37,78 кДж/моль [52], что практически совпадает с экспериментальным значением.

В отличие от неэмпирических методов расчета, для которых существует определенная иерархия, обеспечивающая постепенное улучшение результатов при переходе к более высоким уровням приближения, полуэмпирические методы параметризованы применительно к воспроизведению конкретных свойств (см., например, [60]). Это приводит нередко к тому, что не только отдельные свойства какого-либо соединения, но и свойства целых классов соединений описываются одним из методов лучше, чем другими. Сопоставление результатов расчета метилена и его производных наиболее распространенными полуэмпирическими методами CNDO, INDO [61], MINDO/2 [62], MINDO/3 [63] и MNDO [15] достаточно определенно свидетельствует в пользу метода MINDO/3. Для состояния 3B_1 расчет по этому методу дает следующие значения: угол HCH $134,1^\circ$, $R_{CH} = 0,1078$ нм, $\Delta E_{S-T} = 36,4$ кДж/моль [14]¹, что хорошо согласуется с наиболее точными экспериментальными данными (см. табл. 1).

В какой мере качественные теории позволяют объяснить электронное и пространственное строение метилена? Вывод об угловой структуре низшего синглетного состояния метилена 1A_1 или $^1(\sigma)^2$ с полной определенностью вытекает из простых орбитальных представлений и уолшевских диаграмм. Предпочтительность этой структуры связана с существенным понижением энергии двукратно заполненной $2a_1$ -МО при уменьшении валентного угла [64] (см. рис. 1). При использовании пред-

¹ Следует однако отметить, что решение, полученное методом MINDO/3 для состояния 1A_1 , триплетно неустойчиво [66]. Это требует перехода к неограниченному приближению Хартри—Фока (НХФ), что дает возможность получить для данного состояния решение с более низкой энергией (см., например, [67—69]). Следствием этого будет снижение ΔE_{S-T} .

ставлений о гибридных орбиталях, т. е. при переходе от канонических к локализованным орбиталям, валентное состояние атома углерода метилена для угловой формы $^1(\sigma)^2$ можно описать как $(sp^3)^2(sp)^2$, т. е. $s^{1/2}p^{3/2}$ [65], либо как $(sp^2)^4$, т. е. $s^{1/3}p^{8/3}$ [8], тогда как для линейной формы валентное состояние углерода $(sp)^2(p)(p)$, т. е. sp^3 . Если бы валентное состояние атома углерода в метиле не оставалось таким же, как в основном состоянии атома углерода $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, т. е. s^2p^2 , синглетный метилен обладал бы угловой структурой с валентным углом 90° . При такой структуре нет необходимости в затратах энергии на $s \rightarrow p$ -протонирование целого электрона, как при переходе в линейную форму ($s^2p^2 \rightarrow sp^3$), или «части» электрона, как при переходе к формам с sp^3 -связями C—H ($109,5^\circ$) или sp^2 -связями C—H (120°). Однако с увеличением валентного угла уменьшается отталкивание между парами электронов этих связей. Баланс между затратами на промотирование электрона с s - на p -орбиталь, которые повышаются при увеличении валентного угла, и достигаемым при этом выигрышем в энергии отталкивания электронов связей C—H с одновременным увеличением их прочности за счет гибридизации образующих их орбиталей углерода определяет геометрию синглетного метилена [6, 65].

Напротив, анализ диаграммы Уолша (см. рис. 1) для случая триплетного состояния 3B_1 или $^3(sp)$ не дает возможности с уверенностью остановиться на угловой структуре. Действительно, стабилизация, достигаемая при уменьшении валентного угла однократно заполненной $2a_1$ -МО сопровождается повышением энергии двукратно заполненной $1b_2$ -МО, а также незначительной дестабилизацией однократно заполненной $1b_1$ -МО. Сам Уолш, в частности, склонялся к выводу о линейной геометрии структуры триплетного состояния метилена [64]. Согласно Дьюару [65], угловая структура триплетного состояния метилена становится объяснимой в рамках представлений о σ -сопряжении, если учесть, что не требующий затрат на промотирование s -электронов переход из валентного состояния $(sp)^2(p)(p)$, соответствующего линейной структуре, в состояние $(sp^2)^3(p)$ обеспечивает дополнительную стабилизацию угловой структуры вследствие σ -сопряжения между тремя гибридными sp^2 -орбиталями.

III. ПРОИЗВОДНЫЕ И ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ АНАЛОГИ МЕТИЛЕНА

При замещении атомов водорода в молекуле метилена обычными заместителями (X, Y), как и при переходе к силилену и другим изоэлектронным аналогам, сохраняется граничный характер $^3(\sigma p)$ - и $^1(\sigma^2)$ -состояний. Однако замена атомов водорода в CH_2 может вызывать изменения валентного угла ХСУ и величины синглет-триплетного расщепления вплоть до стабилизации линейной формы и обращения мультиплетности основного электронного состояния. Последний эффект хорошо известен. Например, галогензамещенные метилены, так же, как силилен SiH_2 и гермилен GeH_2 , имеют синглетные $^1(\sigma^2)$ -основные электронные состояния [5, 25, 70].

Особенно интересен вопрос о том, какие заместители способствуют стабилизации синглетного или триплетного электронных состояний, так как от характера электронного состояния существенно зависит реакционная способность карбена. Триплетное состояние оказывается предпочтительным, если разность энергий граничных орбиталей меньше величины интеграла кулоновского отталкивания J_{12} между электронами, находящимися на этих орбиталях, т. е. $\Delta\epsilon_{12} - J_{12} < 0$. Как правило, это условие выполняется, когда величина расщепления уровня граничных орбиталей $\Delta\epsilon_{12} \leq 1,5$ эВ (145 кДж/моль). При увеличении указанной энергетической щели основное состояние карбена будет соответствовать синглетной электронной конфигурации [24]. Так, для метилена ширина энергетической щели между граничными орбиталями a_1 и b_1 равна, согласно весьма точным расчетам MP4SDTQ/6-31G** [71], 113 кДж/моль, тогда как для силилена — уже 217 кДж/моль.

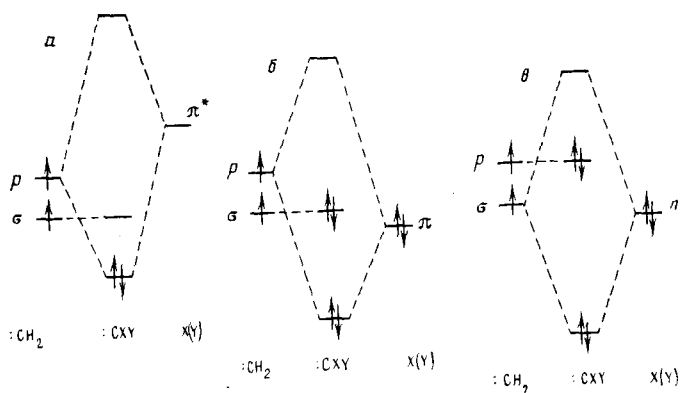


Рис. 2. Взаимодействия между граничными орбиталями метилена (см. рис. 1) и орбиталями заместителей X, Y в карбене :CXY.
 а — акцепторные заместители с низколежащей вакантной π^* -орбиталью; б и в — донорные заместители с высоколежащими заполненными π - и n -(орбиталь неподеленной электронной пары) орбиталями

Хоффман и др. [24, 72] сформулировали в качественном виде общие принципы такого подбора заместителей при карбеновом центре, который обеспечивает увеличение энергетической щели $\Delta\epsilon_{12}$ и повышенную стабилизацию синглетного (по сравнению с триплетным) электронного состояния карбена [24, 72]. Заместители должны отвечать следующим требованиям: 1) способствовать уменьшению валентного угла ХСУ, приводящему, как следует из рис. 1, к значительному увеличению расстояния между σ - и p -уровнями; 2) иметь низколежащие вакантные π^* -орбитали у одного или обоих заместителей; 3) иметь высоколежащие заполненные π - или n -орбитали у этих заместителей. Показанные на рис. 2 диаграммы орбитальных взаимодействий объясняют природу стабилизации состояний с замкнутыми электронными оболочками.

В табл. 3 собраны наиболее точные в настоящее время расчетные данные о величинах синглет-триплетного расщепления в некоторых простых производных и аналогах метилена (в соответствии с требованиями к схеме расчета, обсужденными в предыдущем разделе).



Приведенные результаты хорошо согласуются с предсказаниями орбитальной модели. При наличии n, π -донорных заместителей (галогены, amino- и гидроксигруппы) так же, как π -акцепторных заместителей с низколежащими вакантными π^* -орбиталями (BH_2 , O=), сильно стабилизируется синглетное электронное состояние карбенов. К такому же результату ведет понижение электроотрицательности центрального атома в ряду изоэлектронных аналогов метилена: NH_2^+ , CH_2 , PH_2^+ , SiH_2 , GeH_2 .

Предложена удобная эвристическая модель [78, 90], позволяющая весьма надежно предсказать тенденцию к стабилизации или дестабилизации синглетного (триплетного) состояния в карбенах и их аналогах $\text{AX}_2(\text{AXY})$, исходя из соотношений между электроотрицательностями центрального атома А и заместителей X.

Увеличение электроотрицательности заместителей X(Y) и увеличение электроположительного характера центрального атома А в пределе ведет к ионной структуре $\text{X-A}^{2+}\text{X}^-$, в которой A^{2+} имеет валентную электронную оболочку, подобную оболочке атома бериллия с его синглетным электронным состоянием ^1S . Следовательно, указанные факторы способствуют стабилизации синглетных форм карбенов и их аналогов, что и наблюдается, например, для дигалогенкарбенов, силилена и др. Наоборот, понижение электроотрицательности заместителей X и увеличение электроотрицательности центрального атома создают условия для возникновения предельной ионной структуры $\text{X}^+\text{A}^{2-}\text{X}^+$, в которой A^{2-} имеет электронную оболочку атома кислорода. Для него основной электронный терм — триплетный (^3P). Отсюда следует, что указан-

Таблица 3

Энергии синглет-триплетного расщепления ΔE_{S-T} для некоторых карбенов и их аналогов, полученные при помощи неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции

Молекулы	ΔE_{S-T} , кДж/моль *1	Метод расчета **	Литература
CH ₂	37,8 (37,75 [20])	См. табл. 2	[52]
CHF	-55,2 (~-63 [74]) [-94+28]	А	[74]
CHCl	-22,6 [-70±34]	А	[74]
CHBr	-17,2	А	[74]
CF ₂	-240,5 (-236,8 [75])	Б	[76]
CCl ₂	-108,3 [-130±45]	Б	[76]
CHLi	145,2	В	[77]
CLi ₂	200,4	Г	[78]
CHBeH	156,1	Е	[77]
CHBH ₂	-18,0	В	[77]
CHNH ₂	-13,0	Д	[79]
CHOH	-97,5	В	[77]
C(OH) ₂	-110,0	Е	[73]
FCCN	117,6	Е	[73]
HCCH ₃	69,4	Д	[79]
C(CH ₃) ₂	58±8	Д	[79]
HCCN	80,3	Д	[79]
C(CN) ₂	75±8	Д	[79]
HCCOOH	31,8	Ж	[80]
C(Bu-mpem) ₂	104,6	З	[81]
C=CH ₂	-207,5	В	[77]
C=O	-682,8	В	[77]
SiH ₂	-74,0 (~-58 [87]) -77,8 -68,6 -73,6* ³	И К В Л	[82] [21] [71] [83]
SiHLi	40,6* ⁴	В	[77]
SiLi ₂	43,1	Л	[83]
SiF ₂	-309,6 (-314,6 [84])	Л	[83]
GeH ₂	-79,5	М	[85]
GeF ₂	-309,6	М	[85]
NH ₂ ⁺	121,5	Н	[86]
NHLi ⁺	175,7	Г	[78]
NLi ₂ ⁺	166,1	Г	[78]
	-25,9	Д	[79]
	-298	Д	[79]

Примечание. Сводные данные по геометрии ряда замещенных метиленов указаны в работах [7, 73].

*1 В круглых скобках приведены экспериментальные значения; в квадратных скобках приведены термодинамические оценки [74].

*2 Здесь и ниже используются обозначения, указанные в табл. 2.

А — TCSCF, учет поправки Дэвидсона [35], базис для С — (5s1p2d), для F — (5s1p2d), для H — (3s2p), для Cl — (7s6p2d), для Br — (10s5p4d) [74].

Б — Обобщенный метод валентных связей (GVB), учет КВ.

В — MP4SDTQ/6-31 G * — расчет в базисе 6-31 G * при учете электронной корреляции по теории возмущений Меллера — Плессета (см. пояснения в табл. 2).

Г — Базисный набор для CLi₂ — (9s5p/8s), для CHLi — (9s5p/1s/8s), 2R-Cl.

Д — Базис STO-3G, для триплетных состояний расчеты в НХФ-приближении.

Е — Базис типа STO-3G, КВ 2×2 для синглетного состояния.

Ж — Базис DZ; SD-Cl.

З — Базис STO-3G.

И — Базис 6-31 G **, МК ССП.

К — Для кремния базисный набор (9s6p3d), для водорода — (4s2p).

Л — Базис 6-31 G *, SD-Cl.

М — Базис DZ+P, КВ с учетом не только одно- и двукратного, но и трехкратных возбуждений.

Н — Для азота базис (9s6p3d), для водорода (4s2p); TCSCF.

*3 При учете полного КВ величина ΔE_{S-T} составляет в зависимости от базисного набора от -77 до

-73 кДж/моль [88].

*4 При расчетах в базисе DZ + P учет КВ (SD-Cl) позволил обнаружить два минимума ПИЭ HSiLi, соответствующих различным структурам триплетного состояния ³A', величина $\Delta E_{S-T} = 29,3$ кДж/моль [89].

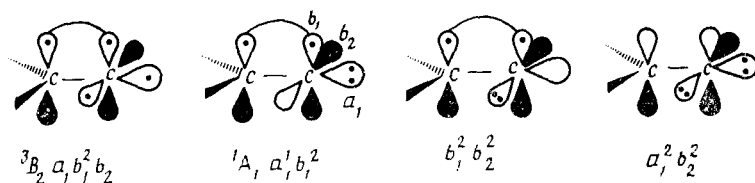
ные замещения должны стабилизировать триплетные формы карбена и аналогов. Подтверждением служит предпочтительность триплетных состояний катиона $^+NH_2$, карбенов $CHLi$, $CHBeH$ (см. табл. 3).

При введении к атому углерода заместителей с низкой электроотрицательностью центрального атома, как у элементов I–III групп, проявляется интересный стереоэлектронный эффект — стабилизация линейной $D_{\infty h}$ -структуры синглетного состояния карбенов CX_2 . Линейная форма таких карбенов предсказывается на качественном уровне как в рамках модели делокализованной трехцентровой двухэлектронной связи [91], так и в рамках представлений теории резонанса Полинга [92]. Атомы Li, Be, B содержат вакантные p -МО, способные образовывать общие МО с σ -орбиталью синглетного карбена, причем лучшие условия перекрывания и, следовательно, большая стабилизация достигаются при линейной, а не угловой конфигурации. Результаты неэмпирических расчетов [59, 71, 77, 78, 93] (см. также табл. 3) согласуются с этой моделью.

IV. НЕНАСЫЩЕННЫЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБЕНЫ

Мультиплетность, электронное строение и связанная с ними реакционная способность ненасыщенных и циклических карбенов в их основных электронных состояниях определяются следующими тремя факторами: 1) характером гибридизации σ -орбитали карбенового центра, зависящим от его валентного угла, 2) ароматичностью или антиароматичностью π -системы, в состав которой включена π -орбиталь карбенового центра, и 3) эффектами, вызываемыми участием σ -орбитали карбенового центра в образовании циклической системы σ -сопряжения. Значение первых двух факторов было отмечено уже в ранних теоретических исследованиях электронного строения карбенов [24, 72, 79], тогда как роль σ -сопряжения начала проявляться сравнительно недавно [65, 94, 95]. Рассмотрим проявление указанных эффектов на примере наиболее представительных карбенов.

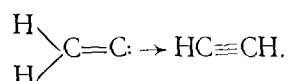
Винилиден. Винилиден является прототипом ненасыщенных алкилденкарбенов $R^1R^2C=(C)_n=C$; обнаруживаемых в качестве интермедиатов в ряде превращений [96]. Его можно формально рассматривать и как циклический карбен с предельно суженным циклом, т. е. минимальным (0°) валентным углом у карбенового центра. Это ведет к тому, что несвязывающая σ -орбиталь a_1 винилидена обладает в наибольшей степени s -характером [97] и, следовательно, более низким энергетическим уровнем, чем σ -орбиталь в метиле. В результате пребывание электронной пары на σ -орбитали (конфигурации $a_1^2b_1^2$ и $a_1^2b_2^2$) оказывается энергетически более выгодным, чем заполнение $a_1b_1^2b_2$, отвечающее триплетному состоянию. Небольшой дополнительный вклад в волновую функцию основного синглетного состояния 1A_1 винилидена вносит также валентная конфигурация $b_1^2b_2^2$ [97].



Результаты многочисленных полуэмпирических [62, 72, 98] и неэмпирических [97, 99–101] расчетов согласуются с экспериментальными данными [102], свидетельствующими о предпочтительности синглетного электронного состояния винилидена. Рассчитанные значения ΔE_{s-t} составляют (в кДж/моль): $-85,8$ (MINDO/2 [62]), $-192,0$ (ab initio, обобщенный метод валентных связей, базис $(4s2p1d, 4s2p1d/2s)$ [99]),

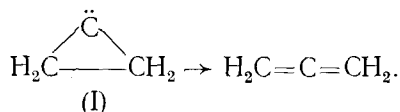
—213,8 (ab initio, тот же базис, учет электронной корреляции по многочастичной теории возмущений [97]).

Структурно винилиден является прототропным таутомером термодинамически более выгодного ацетилена, поэтому возможность экспериментального наблюдения винилидена зависит от величины энергетического барьера реакции 1,2-сдвига водорода



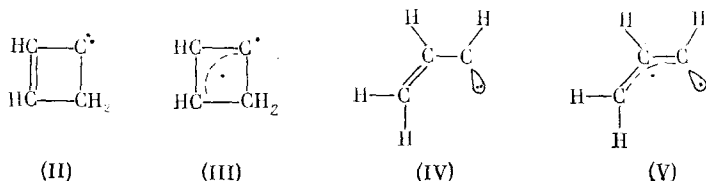
По данным неэмпирических расчетов высота этого барьера составляет (с учетом энергий нулевых колебаний) 19,2 [103] либо даже 3,8 кДж/моль [104], в связи с чем предполагалось, что структура винилидена отвечает очень неглубокому минимуму на поверхности потенциальной энергии C_2H_2 или вообще представляет собой переходное состояние вырожденной перегруппировки ацетилена [104]. Расчеты [105] показали, что энергетический барьер реакции 1,2-сдвига водорода сохраняется даже при использовании весьма расширенного базиса. Величина барьера оценивается в 8–17 кДж/моль (соответствующие времена жизни — от $0,24 \cdot 10^{-12}$ до $4,6 \cdot 10^{-12}$ с). Экспериментальные исследования фотонионизации $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ привели к заключению о том, что винилиден действительно существует и имеет время жизни по меньшей мере 10^{-14} с [102]. Имеются достаточно подробные обзоры теоретических расчетов 1,2-сдвига водорода и других мигрантов в винилидене и его производных [104, 106, 107].

Циклопропилиден (I). Экспериментальных данных о мультиплетности основного электронного состояния циклопропилидена нет, однако в силу малости валентного угла у карбенового центра в этом случае можно ожидать устойчивости синглетной электронной конфигурации $^1(\sigma^2)$. Должно проявляться также стабилизирующее эту конфигурацию действие эффекта σ -сопряжения. Действительно, хотя результаты ранних неэмпирических расчетов с использованием базисов орбиталей STO-3G [108] и 4-31G [109] указывали на триплетное основное электронное состояние, учет электронной корреляции и включение в базис поляризационных функций привели к пересмотру этого вывода [79, 110, 111]. Рассчитанные значения ΔE_{s-t} составили —52 (базис DZP, учет конфигурационных взаимодействий SD(Q)-CI [110]) и —39 кДж/моль (MP3/6-31G** [111]). Характерно, что для синглетного состояния 1A , валентный угол CH_2CCH_2 на 6–7° меньше, чем для триплетного. Это создает дополнительное напряжение в структуре основного состояния циклопропилидена, ведущее к низкобарьерной валентной изомеризации (по типу «растяжения связи») в более выгодный аллен



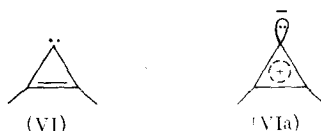
По данным расчетов MP3/6-31G** [111] величина барьера этой реакции составляет 48 кДж/моль (см. также [112]).

Циклобутенилиден (II). В случае циклобутенилидена отчетливо проявляется роль эффекта обобществления p -орбитали карбенового центра с π -системой остального фрагмента молекулы. Хотя угол CH_2CCH в циклобутенилидене значительно меньше угла HCH в метиле. Однако и полуэмпирические (MINDO/3 [113]), и неэмпирические (STO-3G, KB 2×2 [79]) расчеты заставляют отдать предпочтение триплетному основному состоянию. Величина ΔE_{s-t} оценивается в 25 ± 8 кДж/моль [79]. Очевидное объяснение состоит в том, что триплетный циклобутенилиден является по существу стабилизированным σ, π -бирадикалом аллильного типа (III).



Структура (III) представляет собой циклический аналог изученного экспериментально [114] и теоретически [110, 115] винилметилена (IV), для которого установлена предпочтительность плоской структуры с триплетным основным электронным состоянием типа (V).

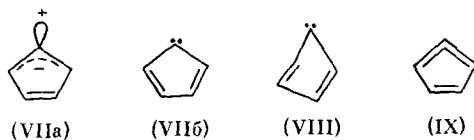
Циклопропенилиден (VI). При включении p -орбитали карбенового центра в общую π -систему трехчленного цикла последняя будет содержать два π -электрона. Это означает, что синглетная $^1(\sigma^2)$ -конфигурация выгоднее конфигурации $^3(p\sigma)$. Существенным фактором, способствующим возникновению $^1(\sigma^2)$ -конфигурации, является также понижение энергии σ -орбитали карбенового атома вследствие увеличения s -характера из-за меньшего по сравнению с метиленом угла между связями [116, 117]. Таким образом, стабилизируется синглетное состояние 1^1A , диттер-ионного [25] π -ароматического типа (VIa).



Устойчивость синглетного состояния циклопропенилидена предсказывается как полуэмпирическими [72, 118–120], так и неэмпирическими [79, 93, 121–124] расчетами, согласно наиболее точным оценкам величина $\Delta E_{s-\pi}$ составляет -217 (МК ССП, базис $(4s2p\text{-C}/2s\text{-H})$ [123]) и -294 кДж/моль (TCSCF, базис DZ+P [124]). Рассчитанная величина дипольного момента ($3,4$ Д [124]), чрезвычайно высокая для углеводорода, хорошо согласуется с представлением о том, что циклопропенилиден имеет структуру ониевого аниона (VIa).

Циклопропенилиден был идентифицирован при матричной изоляции продуктов флеш-пиролиза производного квадрициклана [125], причем отсутствие сигнала ЭПР подтвердило синглетный характер его электронного состояния. Молекула (VI), вероятно, в силу своего π -ароматического характера отличается довольно высокой устойчивостью по отношению к реакциям изомеризации. Не случайно циклопропенилиден является одним из компонентов молекулярных облаков в межзвездном пространстве [126].

Циклопентадиенилиден (VII). Синглетная π -ароматическая шестилэлектронная конфигурация циклопентадиенилидена реализуется при условии двукратного заполнения $^1(p^2)$ p -орбитали карбенового центра, так что σ -орбиталь остается вакантной [25]. Однако 6π -электронная структура (VIIa) с карбанион-катионным электронным распределением (см. например, результаты расчетов методами MINDO/3 и MNDO [119, 120]), согласно неэмпирическим расчетам МК ССП [127], менее стабильна, чем π -антиароматическая 4π -электронная структура типа $^1(\sigma^2)$ (VIIб).

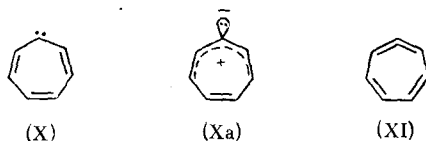


Этот неожиданный результат находит простое качественное объяснение в рамках представлений о σ -ароматичности и σ -антиароматичности [94]. В отличие от циклопропенилидена, молекула которого являет-

ся как π -, так и σ -ароматической; для циклопентадиенилидена достижение одновременно и π - и σ -ароматичности невозможно. Структура (VIIa) σ -антиароматична, тогда как (VIIб) — π -антиароматична. Их энергии в результате могут оказаться выше энергии триплетного состояния 3B_1 . Соответственно для (VIIa) будут близки по энергии цвиттер-ионное синглетное состояние $2^1A_1(p^2\sigma^2)$ и синглетное состояние 1B_1 бирадикального типа $(p^1\sigma^1)$, а для (VIIб) — состояния $1^1A_1(p^0\sigma^2)$ и $^1B_1(p^1\sigma^1)$. Следовательно, «лумомерные» [128] формы (VIIa) и (VIIб) должны быть подвержены эффекту Яна–Теллера второго порядка и являются неустойчивыми относительно b_1 -искажения ($a_1 \times b_1 = b_1$) с образованием структуры (VIII) симметрии C_s . В результате мультиплетность основного электронного состояния будет определяться тем, насколько это искажение стабилизирует синглетную электронную конфигурацию по отношению к структуре триплетного состояния.

Действительно, согласно полуэмпирическим [94, 120, 129] и неэмпирическим [130] расчетам, плоские структуры (VIIa) и (VIIб) не отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) синглетного состояния² в отличие от структуры C_s , обладающей более низкой энергией. В соответствии с экспериментальными данными (см., например, [132, 133]) расчеты методами MINDO/3 [94, 120, 129], MNDO [120] и ab initio [94, 130] указывают на триплетное основное состояние 3B_1 циклопентадиенилидена.

Циклогептатриенилиден (X). При увеличении размеров кольца эффекты σ -ароматичности и σ -антиароматичности быстро затухают [65], и их роль становится незначительной. Влияния π -ароматичности (тенденции к формированию 6π -электронного ониевого аниона (Xa)) оказывается недостаточно для стабилизации синглетного $^1(\sigma^2)$ -состояния, как это имеет место в случае циклопропенилидена.



Действительно, спектр ЭПР указывает на триплетный характер циклогептатриенилидена (X) [134, 135], что согласуется с данными полуэмпирических расчетов методами MINDO/3 [120] и MNDO [120, 136]. Однако результаты неэмпирических расчетов [137, 138] находятся в противоречии с этим выводом. Согласно недавним расчетам (TCSCF, базис DZ+P [138]), основным состоянием циклогептатриенилидена все же является синглетное (плоская структура (X) симметрии C_{2v} , $\Delta E_{S-T} = -18,8$ кДж/моль). В то же время при равновесной геометрии триплетного состояния структура синглетного состояния обладает энергией на 28,0 кДж/моль выше. Это можно использовать для объяснения экспериментальных данных [134, 135], если принять, что скорость триплет-синглетной конверсии мала и карбен (X), генерируемый в триплетной форме при фотолизе диазоциклогептатриена, не успевает релаксировать за время фиксации спектра в более устойчивую синглетную форму.

Полуэмпирическими [120, 136, 139] и неэмпирическими [137] расчетами было показано, что наиболее устойчивой валентноизомерной формой карбена (X) является менее симметричная хиральная C_s -структура синглетного циклогептатетраена (XI), энергия которой на 61–96 кДж/моль ниже энергии синглетного циклогептатриенилидена. При этом реакции и перегруппировки циклогептатетраена (XI) отличаются от превращений карбена (X) и к их образованию ведут различные пути [140, 141].

² Как показали расчеты ab initio (базис 3-21G), плоские 6π -электронные структуры азамещенных (2,3-диаза-; 2,3,4- и 2,3,5-триаза-) циклопентадиенилиденов также не отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальных энергий (ППЭ) [131].

Энергетический баланс между карбеновой и алленовой формами циклических карбенов определяется соотношением между двумя противоположными тенденциями: стремлением к сохранению ароматичности в карбеновой форме и к переходу в структуру с четырехвалентным атомом углерода. Этот баланс зависит прежде всего от размера цикла. Так, если для циклопентаденилидена (VII) алленовый изомер является слишком напряженным и не отвечает минимуму на ППЭ C_5H_4 [120], то для циклононатетраенилидена C_9H_8 , как и для (X), наиболее устойчивым циклическим изомером является циклононапентаен (см. [120]).

V. РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ

Экспериментальные факты по влиянию мультиплетности карбена на его реакционную способность позволили Скеллу с соавт. [4, 142, 143] сформулировать определенные правила. Во-первых, карбены в синглетном электронном состоянии реагируют со значительно более высокими скоростями, чем в триплетном, причем абсолютные скорости типичных реакций присоединения к кратным связям и внедрения в связи C—H превышают в обычных условиях скорость интеркомбинационной конверсии. Во-вторых, для синглетных карбенов характерно одностадийное стереоспецифическое присоединение к двойным связям, тогда как триплетные карбены реагируют нестереоспецифично, образуя вначале промежуточный бирадикал при присоединении к одному из атомов двойной связи. Образование триметиленового радикала при присоединении триплетного метилена (3B_1) к этилену подтверждено полуэмпирическими [62, 144] и неэмпирическими [145, 146] квантовохимическими расчетами.

Такая специфика реакционной способности карбенов, а также то обстоятельство, что большинство экспериментально исследованных карбенов имеет синглетное состояние, обусловили особый интерес к реакциям синглетных карбенов. Их анализу посвящено подавляющее большинство теоретических исследований. Мы рассмотрим только реакции присоединения к двойной углерод-углеродной связи и к простым связям, при изучении которых создавался концептуальный базис теоретической химии карбенов и их аналогов.

1. Присоединение к связи C=C

Исходя из электронной конфигурации $^1(\sigma^2)$ синглетных карбенов для них можно ожидать проявления как электрофильных (вакантная p -орбиталь), так и нуклеофильных (электронная пара σ -орбитали) свойств. В реакциях присоединения к алкенам и другим соединениям с кратными связями «фильность» карбена определяется величиной энергетической щели ($\epsilon_{НСМО} - \epsilon_{ВЗМО}$) между граничными орбиталями реагирующих молекул. Стабилизирующее двухэлектронное взаимодействие между этими орбиталями тем больше, чем меньше величина щели и чем больше интеграл перекрывания между граничными орбиталями в зоне переходного состояния реакции. Наиболее типичный для карбенов случай относительного расположения граничных орбиталей реагентов показан на рис. 3, а. Он соответствует преобладанию электрофильных свойств карбена. Рис. 3, б иллюстрирует дестабилизацию p -орбитали карбена при введении сильных π -донорных заместителей X, Y, предсказываемую неэмпирическими расчетами [147] и приводящую к проявлению нуклеофильных свойств ($\sigma \rightarrow \pi^*$ -взаимодействие). Наконец, возможен случай (рис. 3, в) примерного равенства $\sigma \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow p$ -взаимодействий, что позволяет ввести понятие амбифильных карбенов.

«Фильность» карбена прямо связана со строением переходного состояния реакции присоединения. Хорошо известно, что правила сохранения орбитальной симметрии запрещают симметричный путь (C_{2v}) минимального движения [144]. Для электрофильных карбенов с определяющим $\pi \rightarrow p$ -взаимодействием предпочтителен так называемый

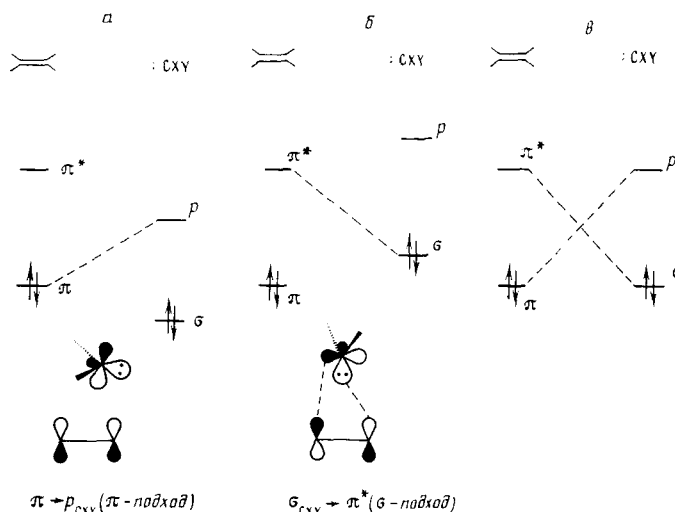


Рис. 3. Основные варианты взаимного расположения энергетических уровней замещенных карбенов :CXY и этилена в зависимости от заместителей X, Y
 а — электрофильные карбены; б — нуклеофильные карбены; в — амбифильные карбены.
 Соблюден порядок энергетических уровней для :CCl₂ (а) и :C(NH₂)₂ (б)

π -подход (рис. 3). В случае нуклеофильных карбенов лучшие условия для перекрывания σ_{CXY} - и π^* -орбиталей создает несимметричный σ -подход (рис. 3, б). При использовании некоторых допущений были рассчитаны [147, 148] интегралы перекрывания S между соответствующими граничными орбиталями карбена и алкена в вариантах π - и σ -подходов и вычислены энергии указанных орбиталей, что дало возможность найти энергии стабилизации при двух типах взаимодействия граничных орбиталей:

$$\Delta E \simeq S_{\text{ВЗМО}-\text{НСМО}}^2 / (\epsilon_{\text{НСМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}} - Q),$$

где $Q \simeq 5$ эВ — поправка на изменения величин ϵ реагентов при их сближении.

Отношение энергий стабилизации при нуклеофильном (σ) и электрофильном (π) подходах дает теоретическую величину фильности $PI_{\text{CXY}} = \Delta E_{\pi} / \Delta E_{\sigma}$, которая для электрофильных карбенов меньше единицы, для нуклеофильных — больше, а для амбифильных — примерно равна единице.

Полученные значения хорошо коррелируют с экспериментальными величинами. К электрофильным отнесены следующие экспериментально известные карбены: BrCCOOEt, MeCCl, CBr₂, PhCBr, PhCCl, PhCF, CCl₂, CFCl, CF₂ (электрофильность уменьшается слева направо); амбифильными являются MeOCCl, MeOCF; нуклеофильными — (MeO)₂C и MeOCNMe₂. «Фильность» карбена может зависеть даже от его конформации. Так, согласно теоретической оценке [149], *цис*-конформер метоксифенилкарбена обладает нуклеофильными свойствами, тогда как его *транс*-конформер амбифилен. В обзоре [148] приводятся расчетные данные и по разностям орбитальных энергий в зависимости от природы заместителей в алкене (при неизменном карбене). Электрофильные карбены легче присоединяются к электроноизбыточным алкенам, т. е. при введении π -доноров, нуклеофильные же карбены проявляют повышенную реакционную способность при ослаблении π -связи алкена, т. е. при введении акцепторных заместителей.

Разумеется, определенная указанным способом величина фильности увязана с конкретным алкеном, и при переходе от одного алкена к другому ряды фильности могут обращаться [148]. Причины этого понятны из рис. 3: индуцируемые заместителями стабилизация или дестабилизация π, π^* -уровней алкена могут изменить относительные вели-

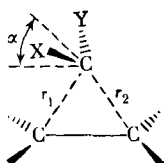
Таблица 4

Основные геометрические параметры структур переходных состояний реакций присоединения карбенов к этилену согласно данным неэмпирических расчетов

Карбен СХУ	r_1 , нм	r_2 , нм	α	Базис орбиталей	Ссылки
CCl_2	0,195	0,228	19,0	3-21G	[155]
CF_2	0,174	0,216	30,0	3-21G	[155]
FCOH	0,178	0,235	27,6	STO-3G	[147]
$\text{C}(\text{OH})_2$	0,178	0,224	49,2	STO-3G	[156]
$\text{C}(\text{NH}_2)_2$	0,180	0,231	61,2	STO-3G	[156]

ны вкладов π - p - и σ - π^* -взаимодействий. Нередко при практических корреляциях для оценки их величины ограничиваются только разностью энергий граничных орбиталей и не прибегают к расчету величин ΔE . Так, относительные константы скорости присоединения дихлоркарбена к замещенным стиrolам хорошо коррелируют с разностью энергий ВЗМО стиrolа и НСМО карбена [150].

Прямые расчеты путей реакций присоединения карбенов к алкенам позволяют выявить важные детали внутреннего механизма реакции. На уровне неэмпирических расчетов наиболее подробно изучена реакция синглетного метилена с этиленом [151]. Так же, как и присоединение силилена [152], эта реакция проходит безбарьерно при приближении атакующей частицы под плоскостью алкена («внутреннее» приближение). «Внешнее» приближение метилена и других карбенов менее энергетически благоприятно [153] и приводит к их внедрению по связи $\text{C}-\text{H}$ [154]. Наибольший теоретический интерес представляют расчеты путей реакций замещенных карбенов с локализацией и идентифицированием структуры переходных состояний. «Внутренний» путь сближения реагентов является гибридом π - и σ -подходов, и переходные состояния всех изученных реакций имеют общее строение. В этих состояниях $r_1 \neq r_2$. Результаты некоторых расчетов представлены в табл. 4.



Особенно чувствительной к фильности карбена характеристикой переходных состояний реакции присоединения к алкену является угол наклона карбеновой плоскости к плоскости двойной связи. Согласно [147, 148], можно принять, что карбены, для которых в переходных состояниях присоединения к алкенам угол α меньше 45° , относятся к электрофильным. Нуклеофильным карбенам соответствуют $\alpha > 50^\circ$. Область $45^\circ < \alpha < 50^\circ$ отвечает амбифильным карбенам. Неэмпирические [147, 155, 156] и полуэмпирические (MNDO) [157] расчеты путей реакций присоединения различных карбенов к этилену подтвердили подобную закономерность.

Расчеты энергетических барьеров и теплот реакции циклоприсоединения показали, что селективность карбенов (при обычной температуре) линейно связана с их устойчивостью [147]. Этот вывод, сделанный в духе обычного соотношения активность—селективность, не объясняет, однако, экспериментальных данных об энтропийном контроле присоединения дихлоркарбена к алкенам [158], о температурной зависимости селективности дигалогенкарбенов [159, 160] и о нулевых и даже отрицательных энергиях активации ряда реакций циклоприсоединения карбенов [161, 162].

Последний эффект принято обычно связывать с нахождением на координате реакции устойчивого по отношению к реагентам промежуточ-

ного комплекса. Такие комплексы, соответствующие очень ранним стадиям π -подхода, действительно фигурируют в неэмпирических расчетах (базисы вплоть до уровня 6-21G), однако при учете эффектов электронной корреляции (MP 2/3-21G) они уже не соответствуют минимумам ППЭ и, следовательно, не могут существовать как кинетически изолируемые частицы [155, 163]. Авторы [155] рассчитали колебательные частоты и энтропии реакционной системы карбен—алкен на всех ее стадиях и выдвинули следующую гипотезу. Поскольку энтропия в ходе реакции монотонно понижается вдоль координаты реакции и эти изменения практически не зависят от природы алкена и карбена, при быстром понижении энтальпии для реакционноспособных карбенов величина ΔG контролируется энтропийным членом ($-T\Delta S$). Так как ΔG достигает максимума из-за увеличения этого члена (при понижении ΔH вдоль координаты реакции), могут наблюдаться и отрицательные энергии активации, характерные для реакций наиболее электрофильных карбенов с электронообогатненными алкенами. Авторами [155] предложены модельные потенциалы для описания ΔH и $-T\Delta S$, которые обеспечивают хорошее воспроизведение экспериментальных данных по энергетике реакции без включения стадии образования промежуточных комплексов.

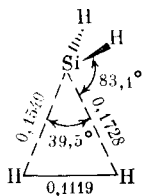
2. Внедрение в ординарные связи

Реакции присоединения карбенов к ординарным связям, сопровождающиеся разрывом последних, принято квалифицировать как внедрение в связь. Эти реакции чрезвычайно характерны для карбенов, и им посвящены многочисленные теоретические исследования [164–170]. В результате проведенных расчетов установлено, что внедрение в связи Н—Н, С—Н, Hal—Hal, С—С не требует преодоления энергетического барьера и протекает как согласованная реакция, не следующая пути минимального движения. В процессе внедрения в σ -связь можно выделить две фазы: 1) электрофильную атаку, при которой вакантная p -орбиталь карбена взаимодействует со связывающей орбиталью атакующей σ -связи с образованием трехцентровой связи; 2) последующую нуклеофильную фазу, определяемую двухэлектронным взаимодействием σ -орбитали карбена с антисвязывающей σ^* -орбиталью. На втором этапе происходит растяжение и разрыв σ -связи.

Внедрение в связь Н—Н. Из ранних полуэмпирических (PMX) расчетов [164] следовало, что в реакции внедрения метилена в молекулу H_2 вплоть до формирования переходного состояния должна существовать линейная конфигурация $\text{>C} \cdots \text{H—H}$, характерная для механизма типа отрыва-рекомбинации. Однако более строгими неэмпирическими расчетами [166, 167] было обнаружено весьма быстрое образование трехцентровых связей на начальной стадии реакции. В отличие от синглетного состояния метилена в основном триплетном (3B_1) состоянии внедряется в связь Н—Н, преодолевая предсказываемый неэмпирическими расчетами [171] активационный барьер (табл. 5). Переходное состояние имеет линейную конфигурацию, причем расстояние Н—Н... CH_2 равно 0,140 нм. Триплетные карбены склонны к реакциям отрыва водорода ($^3CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$), причем энергетические барьеры этой и подобных реакций составляют около 100 кДж/моль [172].

До настоящего времени отсутствуют экспериментальные данные о внедрении силлена в молекулу H_2 , однако, согласно оценкам [178], нижняя граница активационного барьера составляет 23 кДж/моль. Теоретические оценки [173, 179] (табл. 5) согласуются с этой величиной. Анализ структурных изменений в ходе реакции $^1SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$ привел к выводу, что они практически идентичны найденным для реакции метилена с водородом. Основной причиной появления активационного барьера является иной порядок синглетного и триплетного состояний силлена и значительная величина $S-T$ -расщепления [180, 181]. Ниже

представлена структура переходного состояния при реакции внедрения силилена в молекулу H₂ (расстояния даны в нанометрах, расчет по методу MCSCF (4,4)/6-31G*) [178]:



Влияние замещения атомов водорода в силиле на экзотермичность и активационные барьеры реакции внедрения в связь Н—Н изучены на примере его фтор- и дифторпроизводных [174]. Активационный барьер увеличивается примерно на 80 кДж/моль при введении одного и на 130 кДж/моль при введении двух атомов фтора. Этот результат практически не зависит от размеров базисного ряда и учета корреляционной энергии. Анализ структуры переходных состояний позволил заключить, что они становятся более поздними, одновременно уменьшается экзотермичность реакции внедрения, что согласуется с постулатом Хэммонда.

Очень высокий (171 кДж/моль) активационный барьер предсказан в неэмпирических расчетах [168] для реакции внедрения циклического

Таблица 5

Результаты неэмпирических расчетов активационных барьеров реакций внедрения карбенов и силilenов в σ-связи

Карбен (силilen)	σ-связь	Продукт реакции	Метод расчета	Активационный барьер *, кДж/моль	Ссылки
CH ₂ (¹ A ₁)	H—H	—	DZ, CI	0	[167]
CH ₂ (³ B ₁)	H—H	CH ₄	DZ, CI	45,2	[171]
SiH ₂	H—H	SiH ₄	DZ+P, CI	26,3	[173]
CH ₂ F	H—H	CH ₃ F	MP4/6-31G *	64,0 (2,7)	[174]
CF ₂	H—H	CH ₃ F ₂	MP4/6-31G *	197,0	[174]
SiHF	H—H	SiH ₃ F	MP4/6-31G *	130,0	[174]
SiF ₂	H—H	SiH ₂ F ₂	MP4/6-31G *	273,0	[174]
	H—H		DZ, CEPA	171,2	[168]
CH ₂ (¹ A ₁)	H—CH ₃	C ₂ H ₆	MP3/6-31G *	0	[175]
CH ₂ (¹ A ₁)	H—CH ₂ CH ₃	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃	MP3/6-31G	0,9	[169]
SiH ₂	H—CH ₃	SiH ₃ CH ₃	MP3/6-31G *	115,1	[175]
CH ₂ (¹ A ₁)	H—SiH ₃	SiH ₃ CH ₃	MP3/6-31G *	0	[175]
SiH ₂	H—SiH ₃	Si ₂ H ₆	MP3/6-31G *	0	[175]
CH ₂ (¹ A ₁)	CH ₃ —CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃	MP3/6-31G	192,5	[169]
CH ₂ (¹ A ₁)			MP3/6-31G	9,2	[169]
CH ₂ (¹ A ₁)	H—NH ₂	H ₂ C—CH ₂ CH ₃ NH ₂	MP4/6-31G *	52,3 (118,0)	[176]
SiH ₂	H—NH ₂	SiH ₃ NH ₂	MP4/6-31G *	159,1 (104,6)	[177]
SiH ₂	H—PH ₂	SiH ₃ PH ₂	MP4/6-31G *	83,7 (75,3)	[177]
CH ₂ (¹ A ₁)	H—OH	CH ₃ OH	MP4/6-31G *	0	[176]
SiH ₂	H—OH	H ₃ OH	MP4/6-31G *	92,1 (54,4)	[177]
SiH ₂	H—SH	SiH ₃ SH	MP4/6-31G *	58,6 (37,7)	[177]
CH ₂ (¹ A ₁)	H—F	CH ₃ F	MP4/6-31G *	0	[176]
SiH ₂	H—F	SiH ₃ F	MP4/6-31G *	41,8 (29,3)	[177]
SiH ₂	H—Cl	SiH ₃ Cl	MP4/6-31G *	33,5 (8,4)	[177]

* В скобках указана энергия стабилизации межмолекулярного комплекса относительно разделенных реагентов (E_{CT}). В этих случаях активационный барьер отсчитывается от энергии комплекса. При E_{CT}>E_a реакция идет безбарьерно.

карбена циклопропенилидена в связь Н—Н. Это обусловлено, по-видимому, сильной дестабилизацией «электрофильной» π^* -орбитали карбена и связанными с этим затруднениями начальной стадии реакции.

Внедрение в связи С—Н и Si—Н. Внедрение синглетного метилена в связь С—Н, согласно экспериментальным [182] и теоретическим [169, 175, 183] данным, проходит безбарьерно или с очень низкими (0,9 кДж/моль для этана) активационными барьерами, тогда как для силилена предсказан значительный (115 кДж/моль) барьер, что согласуется с экспериментальными наблюдениями (70–80 кДж/моль [184, 185]). Переходные состояния реакций имеют угловые структуры с трехцентровыми связями.

Внедрение метилена и силилена в связь Si—Н не требует преодоления активационного барьера. Этот экспериментальный вывод теоретически воспроизводится лишь при тщательном учете корреляционных поправок [175].

Внедрение в связь С—С. Согласно неэмпирическим расчетам с учетом энергии корреляции и с использованием расширенного базиса типа 6-31G [169] энергетический профиль реакции внедрения метилена в ординарную связь С—С в основном определяется стерическими факторами. Так, барьер активации при внедрении в связь С—С этана очень высок (192,5 кДж/моль). В то же время подобная реакция с циклопропаном должна проходить почти без активации (барьер равен всего 9,2 кДж/моль). При внедрении в связь С—С напряженного цикла, электронная плотность которой имеет максимум вне линии связи, сильные электронные взаимодействия становятся возможными на более далеких межъядерных расстояниях, поэтому, согласно [169], внедрение в напряженные связи С—С должно идти без активационного барьера. В табл. 5 содержатся расчетные данные и о реакциях внедрения карбенов в другие связи типа Х—Н.

Рассмотренные реакции циклоприсоединения и внедрения карбенов, конечно, далеко не исчерпывают все многообразие их реакционной способности. В то же время именно эти реакции определяют принципиальные стадии главных типов внутримолекулярных перегруппировок карбенов, включая реакции 1,2-сдвига, расширения цикла и прочие [186–188].

* * *

За время подготовки обзора к печати появился ряд работ по электронной структуре и реакционной способности карбенов. В частности, проведены полуэмпирические (MNDO) и неэмпирические (базис 3-21G, TCSCF, SD-CI) расчеты низкоэнергетических электронных состояний циклопропенилидена (VI) и циклопентаденилидена (VII) [189, 190]. Низшее синглетное состояние 1A_2 дирадикального типа (структура симметрии C_{2v}) циклопентаденилидена имеет более низкую энергию, чем синглетные состояния 1^1A_1 ($p^0\sigma^2$) (VIIб) и 1B_1 . Структура (VIIа) состояния 2^1A_1 ($p^2\sigma^0$) не соответствует минимуму на ППЭ. Неэмпирические расчеты [190] не подтвердили существования структуры алленового типа (IX), обнаруженной при расчетах методом MNDO [120].

С целью объяснения экспериментально обнаруженных фактов по влиянию электронодонорных растворителей на реакционную способность карбенов были проведены [191] неэмпирические (базис 3-21G) расчеты реакции присоединения метилена к этилену в присутствии одной молекулы воды. На ППЭ выявлен комплекс между молекулами воды и метилена, образование которого позволяет объяснить уменьшение электрофильности метилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herzberg G., Smoosmith J.//Nature. 1959. V. 183. P. 1801.
2. Herzberg G.//Proc. Roy. Soc. A. 1961. V. 262. P. 291.
3. Курмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966. 324 с.
4. Skell P. S.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 1427.

5. Davidson E. R.//Diradicals/Ed. W. T. Borden. N. Y.: Wiley, 1982. P. 73.
6. Harrison J. F.//Accounts Chem. Res. 1974. V. 47. P. 378.
7. Borden W. T., Davidson E. R.//Ann. Rep. Phys. Chem. 1979. V. 30. P. 125.
8. Shavitt I.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 1531.
9. Bunker P. R.//Comparison of ab initio quantum chemistry with experiment for small molecules. The state of art/Ed. R. J. Bartlett. Dordrecht: D. Reidel Publ., 1985. P. 141.
10. Schaefer H. F.//Science. 1986. V. 231. P. 1100.
11. Wasserman E., Kuck V. J., Hutton R. S., Yager W. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7491.
12. Bernheim R. A., Bernard H. W., Wang P. S. et al.//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1280.
13. Gordon M. S., Pople J. A.//Ibid. 1968. V. 49. P. 4643.
14. Dewar M. J. S., Haddon R. C., Li W.-K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4540.
15. Dewar M. J. S., Rzepa H. S.//Ibid. 1978. V. 100. P. 784.
16. McLaughlin D. R., Bender C. F., Schaefer H. F.//Theoret. chim. acta. 1972. V. 25. P. 352.
17. Bunker P. R., Jensen P.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1224.
18. Bauschlicher C. W., Shavitt I.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 739.
19. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Мир, 1974. 208 с.
20. Bunker P. R., Jensen P., Kraemer W. P.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 3724.
21. Meadows J. H., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4383.
22. Bauschlicher C. W.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 74. P. 273.
23. Bauschlicher C. W., Yarkony D. R.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 3875.
24. Hoffmann R., Zeiss G. D., Van Dine G. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1485.
25. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. 285 с.
26. Duxbury G.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1982. V. 78. P. 1433.
27. Foster J. M., Boys S. F.//Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 305.
28. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
29. Schaefer H. F. The electronic structure of atoms and molecules. Massachusetts: Addison-Wesley Publ., 1972. 309 p.
30. Bender C. F., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 4984.
31. Herzberg G., Johns J. W. C.//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 2276.
32. Чаркин О. П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. 278 с.
33. Pople J. A., Frisch M. J., Luke B. T., Binkley J. S.//Intern. J. Quant. Chem. Symp. 1983. V. 17. P. 307.
34. Petek H., Nesbitt D. J., Ogilby P. R., Moore C. B.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 5367.
35. Bunker P. R., Jensen P.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1224.
36. Wood C. P., Pyper N. C.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 71. P. 368.
37. Simons J. W., Curry R.//Ibid. 1976. V. 38. P. 171.
38. Lahjani F.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2623.
39. Goddard W. A.//Science. 1985. V. 227. P. 917.
40. Zittel P. F., Ellison G. B., O'Neil S. V. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3731.
41. Engelking P. C., Corderman R. R., Wendoloski J. J. et al.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5460.
42. Harding L. B., Goddard W. A.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 55. P. 217.
43. Sears T. J., Bunker P. R., McKellar A. R. W.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5363.
44. Sears T. J., Bunker P. R.//Ibid. 1983. V. 79. P. 5265.
45. Leopold D. G., Murray K. K., Lineberger W. C.//Ibid. 1984. V. 81. P. 1048.
46. Hayden C. C., Neumark D. M., Shobatake K. et al.//Ibid. 1982. V. 76. P. 3607.
47. McKellar A. R. W., Bunker P. R., Sears T. J. et al.//Ibid. 1983. V. 79. P. 5251.
48. Handy N. C., Yamaguchi Y., Schaefer H. F.//Ibid. 1986. V. 84. P. 4481.
49. Lathan W. A., Hehre W. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6377.
50. Harrison J. F., Allen L. C.//Ibid. 1969. V. 91. P. 807.
51. O'Neil S. V., Schaefer H. F., Bender C. F.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 162.
52. Carter E. A., Goddard W. A.//Ibid. 1987. V. 86. P. 862.
53. Werner H. J., Reinsch E. A.//Ibid. 1982. V. 76. P. 3144.
54. Saxe P., Schaefer H. F., Handy N. C.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 745.
55. Langhoff S. R., Davidson E. R.//Intern. J. Quant. Chem. 1974. V. 8. P. 61.
56. Bauschlicher C. W., Taylor P. R.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 5936.
57. Roos B. O., Siegbahn P. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7716.
58. Fornell L., Pople J. A., Radom L.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 79.
59. Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v. R., Pople J. A. Ab initio molecular orbital theory. N. Y.: Wiley-Intersci. Publ., 1986. 548 p.
60. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. М.: Химия, 1986. 246 с.
61. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate molecular orbital theory. N. Y.: McGraw-Hill, 1970. 214 p.
62. Bodor N., Dewar M. J. S., Wasson J. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 9095.

63. Dewar M. J. S.//Further perspectives in organic chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1978. P. 107—129.
64. Walsh A. D.//J. Chem. Soc. 1953. N 8. P. 2260.
65. Dewar M. J. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 669.
66. Yamaguchi K.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. P. 330.
67. Местечкин М. М. Нестабильность уравнений Хартри — Фока и устойчивость молекул. Киев.: Наук. думка, 1986. 175 с.
68. Пунышев В. И., Деметьев А. И., Степанов Н. Ф., Симкин Б. Я.//Строение молекул. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 150—168.
69. Fukutome H.//Intern. J. Quant. Chem. 1981. V. 20. P. 955.
70. Nefedov O. M., Kolesnikov S. P., Ioffe A. I.//J. Organometal. Chem. Lib. V. 5. Organometal. Chem. Rev. 1977. P. 181.
71. Luke B. T., Pople J. A., Krogh-Jespersen M.-B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 260.
72. Gleiter R., Hoffmann R.//Ibid. 1968. V. 90. P. 5457.
73. Mueller P. H., Rondan N. G., Houk K. N. et al.//Ibid. 1981. V. 103. P. 5049.
74. Scuseria G. E., Duran M., MacLagan R. G. A. R., Schaefer H. F.//Ibid. 1986. V. 108. P. 3248.
75. Koda S.//Chem. Phys. 1982. V. 66. P. 383.
76. Carter E. A., Goddard W. A.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4651.
77. Luke B. T., Pople J. A., Krogh-Jespersen M.-B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 270.
78. Harrison J. F., Liedtke R. C., Liebman J. F.//Ibid. 1979. V. 101. P. 7162.
79. Baird N. C., Taylor K. F.//Ibid. 1978. V. 100. P. 1333.
80. Kim K. S., Schaefer H. F.//Ibid. 1980. V. 102. P. 5389.
81. Mueller P. H., Rondan N. G., Houk K. N. et al.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 485.
82. Gordon M. S.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 114. P. 348.
83. Krogh-Jespersen K.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 537.
84. Rao D. R.//J. Mol. Spectr. 1970. V. 34. P. 284.
85. Barthelat J. C., Poch B. S., Trinquier G., Satge J.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4080.
86. Bender C. F., Meadows J. H., Schaefer H. F.//Discuss Faraday Chem. Soc. 1977. V. 62. P. 59.
87. Kasden A., Herbst E., Lineberger W. C.//J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 541.
88. Bauschlicher C. W., Talor P. R.//Ibid. 1987. V. 86. P. 1420.
89. Colvin M. E., Breulet J., Schaefer H. F.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 1429.
90. Harrison J. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7406.
91. Schoeller W. W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 124.
92. Pauling L.//Ibid. 1980. P. 688.
93. Mulliken R. S., Ermler W. C. Polyatomic molecules. Results of ab initio calculations. N. Y.: Acad. Press, 1981. 431 p.
94. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И.//Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 1129.
95. Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya.//J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1988. V. 181. P. 93.
96. Siang P. J.//Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 383.
97. Kenney J. W., Simons J., Purvis G. D., Bartlett R. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 6930.
98. Лебедев В. Л., Багатурьянц А. А., Калечиц И. В.//Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 398.
99. Davis J. H., Goddard W. A., Harding L. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2919.
100. Conrad M. P., Schaefer H. F.//Ibid. 1978. V. 100. P. 7820.
101. Dykstra C. E., Schaefer H. F.//Ibid. 1978. V. 100. P. 1378.
102. Burnett S. M., Stevens A. E., Feigerle C. S., Lineberger W. C.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 124.
103. Osamura Y., Schaefer H. F., Gray S. K., Miller W. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1904.
104. Pople J. A.//Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 343.
105. Carrington T., Hubbard L. M., Schaefer H. F., Miller W. H.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4347.
106. Schaefer H. F.//Accounts Chem. Res. 1979. V. 12. P. 288.
107. Goddard J.//J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1985. V. 133. P. 59.
108. Pasto D. J., Haley M., Chipman D. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5272.
109. Minato T., Osamura Y., Yamabe S., Fukui K.//Ibid. 1980. V. 102. P. 581.
110. Honjou N., Pacansky J., Yoshimine M.//Ibid. 1985. V. 107. P. 5332.
111. Rauk A., Bouma W. J., Radom L.//Ibid. 1985. V. 107. P. 3780.
112. Klett M. W., Johnson R. P.//Ibid. 1985. V. 107. P. 3963.
113. Nickels H., Dürr H., Toda F.//Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 2249.
114. Hutton R. S., Manion M. L., Roth H. O., Wasserman E.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4680.
115. Honjou N., Pacansky J., Yoshimine M.//Ibid. 1984. V. 106. P. 5361.
116. Bender C. F., Schaefer H. F., Franceschetti D. R., Allen L. C.//Ibid. 1972. V. 94. P. 6888.
117. Harrison J. F., Liedtke R. C., Liebman J. F.//Ibid. 1979. V. 101. P. 7162.
118. Tsang H.-T., Li W.-K.//J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1983. V. 104. P. 95.
119. Glidewell C., Lloyd D.//J. Chem. Soc. (S). 1983. P. 178.

120. Kassae M. Z., Nimlos M. R., Downie K. E., Waali E. E.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 1579.
121. Lathan W. H., Radom L., Hariharan P. C. et al.//Topics in current chemistry. N. Y.: Springer, 1973. V. 40. P. 000.
122. Hehre W. J., Pople J. A., Lathan W. A. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4378.
123. Shepard R., Banerjee A., Simons J.//Ibid. 1979. V. 101. P. 6174.
124. Lee T. J., Bunge A., Schaefer H. F.//Ibid. 1985. V. 107. P. 137.
125. Reisenauer H. P., Maier G., Riemann A., Hoffman R. W.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1984. V. 23. P. 641.
126. Thaddeus P., Vrtillek J. M., Gottlieb C. A.//Astrophys. J. 1985. V. 299. P. L63.
127. Shepard R., Simons J.//Intern. J. Quant. Chem. Symp. 1980. V. 14. P. 349.
128. Dewar M. J. S., Kirschner S., Kollmar H. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5240.
129. Миняев Р. М., Минкин В. И., Зефиров Н. С., Жданов Ю. А.//Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 2009.
130. Minkin V. I., Minyaev R. M., Orlova G. V.//J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1984. V. 110. P. 241.
131. Pisto D. J., Freeman J. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4090.
132. Wasserman E., Barash L., Trozzolo A. M. et al.//Ibid. 1964. V. 86. P. 2304.
133. Baird N. C., Dunkin I. R., Hacker N. et al.//Ibid. 1981. V. 103. P. 5190.
134. McMahon R. J., Chapman O. L.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1713.
135. Kuzaj M., Luerksen H., Wentrup C.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1986. V. 25. P. 480.
136. Waali E. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3604.
137. Radom L., Schaefer H. F., Vincent M. A.//Nouv. J. chim. 1980. V. 4. P. 411.
138. Janssen C. L., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5030.
139. Dewar M. J. S., Landman D.//Ibid. 1977. V. 99. P. 6179.
140. Harris J. W., Jones W. M.//Ibid. 1982. V. 104. P. 7329.
141. McMahon R. J., Abelt C. J., Chapman O. L. et al.//Ibid. 1987. V. 109. P. 2456.
142. Skell P. S., Woodworth R. C.//Ibid. 1956. V. 78. P. 4496.
143. Skell P. S., Garner A. Y.//Ibid. 1956. V. 78. P. 3409, 5430.
144. Hoffman R.//Ibid. 1968. V. 90. P. 1475.
145. Goddard W. A.//Ibid. 1972. V. 94. P. 793.
146. Hay P. J., Hunt W. J., Goddard W. A.//Ibid. 1972. V. 94. P. 638.
147. Rondan N. G., Houk K. N., Moss R. A.//Ibid. 1980. V. 102. P. 1770.
148. Moss R. A.//Accounts Chem. Res. 1980. V. 13. P. 58.
149. Moss R. A., Shen S., Hadel L. H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4341.
150. Костилов П. Р., Дрыгайлова Е. А., Головкина Е. А. и др.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 2170.
151. Zurawski B., Kuizelnigg W.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2654.
152. Anwari F., Gordon M. S.//Isr. J. Chem. 1983. V. 23. P. 129.
153. Apeloig Y., Karni M., Stang P. J., Fox D. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4781.
154. Moreno M., Lluch J. M., Oliva A., Bertran J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. P. 131.
155. Houk K. N., Rondan N. G., Mareda J.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 1555.
156. Moreno M., Lluch J. M., Oliva A., Bertran J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 183.
157. Schoeller W. W., Ahtekin N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 20.
158. Skell P. S., Chod M. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7131.
159. Giese B., Meister J.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1978. V. 17. P. 595.
160. Giese B., Lee W.-B.//Ibid. 1980. V. 19. P. 835.
161. Moss R. A., Lawrynowicz W., Turro N. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7028.
162. Wong P. C., Griller D., Scaiano J. L.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 103. P. 2423.
163. Houk K. N., Rondan N. G., Mareda J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4291.
164. Dobson R. C., Hayes D. M., Hoffman R.//Ibid. 1971. V. 93. P. 6188.
165. Cremaschi P., Simonella M.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. V. 70. P. 1801.
166. Kollmar H., Staemmler V.//Theor. chim. acta. 1979. V. 51. P. 207.
167. Bauschlicher C. W., Haber K., Schaefer H. F., Bender C. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3610.
168. Kollmar H.//Ibid. 1978. V. 100. P. 2660.
169. Gordon M. S., Boat J. A., Gano D. R., Friederichs M. G.//Ibid. 1987. V. 109. P. 1323.
170. Jeziorek D., Zurawski B.//Intern. J. Quant. Chem. 1979. V. 16. P. 277.
171. Bauschlicher C. W., Bender C. F., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3072.
172. Gordon M. S.//Ibid. 1984. V. 106. P. 4054.
173. Sax A., Olbrich G.//Ibid. 1985. V. 107. P. 4868.
174. Sasa C., Schegel H. B.//Ibid. 1984. V. 106. P. 5847.
175. Gordon M. S., Gano D. R.//Ibid. 1984. V. 106. P. 5421.
176. Pople J. A., Raghavachari K., Frisch M. J., Binkley J. S. et al.//Ibid. 1983. V. 105. P. 6389.
177. Raghavachari K., Chandrasekhar J., Gordon M. S., Dykema K. J.//Ibid. 1984. V. 106. P. 5853.
178. John P., Purnell J. H.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. P. 1455.

179. *Gordon M. S., Gano D. R., Binkley J. S., Frisch M. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2191.
180. *Shaik S. S.*//Ibid. 1981. V. 103. P. 3692.
181. *Pross A., Shaik S. S.*//Accounts Chem. Res. 1983. V. 16. P. 363.
182. Carbenes/Eds W. Jones, R. A. Moss. N. Y.: J. Wiley. 1972. V. 1; 1975. P. 2.
183. *Ноффе А. И., Нефедов О. М.*//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 130.
184. *Sawrey B. A., O'Neal H. E., Ring M. A., Coffey D.*//Intern. J. Chem. Kinet. 1984. V. 16. P. 31.
185. *Davidson I. M. T., Lawrence F. T., Ostah N. A.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 659.
186. *Jones W. M.*//Accounts Chem. Res. 1977. V. 10. P. 353.
187. *Jones W. M.*//Rearrangements in ground and excited states./Ed. P. De Mayo. N. Y.: Acad. Press, 1980. V. 1. P. 95.
188. *Мальцев А. К., Королев В. А., Нефедов О. М.*//Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1986. С. 144.
189. *Bofill J. M., Farras J., Olivella S. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1694.
190. *Bofill J. M., Bru N., Farras J. et al.*//Ibid. 1988. V. 110. P. 3740.
191. *Moreno M., Lluch J. M., Oliva A., Bertran J.*//Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 2774.

НИИ физической и органической химии
Ростовского государственного университета