

УДК 543.422.4 : 541.144.8

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРБЕНОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ

Зуев П. С., Нефедов О. М.

В обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по ИК- и УФ-спектроскопическому исследованию карбенов в низкотемпературных матрицах. Рассмотрены методы генерирования и изоляции карбенов в инертных матрицах при температурах ~ 10 К. Показана возможность применения полученных данных для изучения строения карбенов и установления механизмов реакций с их участием.

Библиография — 67 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1091
II. Методы генерирования карбенов в низкотемпературных матрицах	1092
III. Исследование карбенов и их реакций методами ИК- и УФ-спектроскопии	1092

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким применением реакций с участием карбенов в синтетической органической химии за последние 15—20 лет чрезвычайно вырос интерес к детальному изучению этих частиц различными физико-химическими методами. Такие исследования не только позволяют обнаружить и идентифицировать карбены, но также дают информацию об их строении, что важно для интерпретации механизмов реакций.

Основные трудности прямого спектроскопического обнаружения карбенов (как и других нестабильных молекул) связаны с высокой реакционной способностью и малым временем жизни этих частиц в обычных условиях. Существуют два пути преодоления этих затруднений. Первый из них основан на применении импульсных методик для создания высокой концентрации нестабильных соединений в течение короткого промежутка времени (10^{-3} с и менее). В этом случае спектральные характеристики исследуемых частиц можно получить с помощью специальных быстродействующих приборов. Другой, более распространенный путь заключается в изоляции нестабильных интермедиатов в низкотемпературных матрицах, прежде всего в матрицах инертных газов при температурах < 20 К (метод матричной изоляции), что позволяет предотвращать вторичные реакции и практически неограниченно увеличивать время жизни этих частиц. Методы генерирования карбенов в низкотемпературных матрицах будут рассмотрены более подробно ниже. Чрезвычайно плодотворным оказалось использование метода матричной изоляции в сочетании с такими методами анализа как ЭПР-, УФ- и ИК-спектроскопия.

В настоящем обзоре обсуждены результаты исследований карбенов в низкотемпературных матрицах методами ИК- и УФ-спектроскопии, полученные за последние 10 лет. Обзор более ранних работ содержится в публикациях [1, 2]. Мы также не рассматриваем матричные исследования с применением ЭПР, так как они достаточно полно обобщены в работах [3—5].

II. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ КАРБЕНОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ

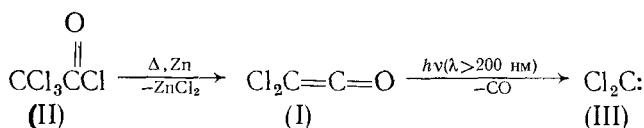
Для генерирования карбенов в матричных исследованиях применяют различные методы. Их можно получать в газовой фазе под действием высокой температуры или разряда (электрического, микроволнового, радиочастотного) с последующим замораживанием образовавшихся частиц в низкотемпературной матрице. Эти методы рассмотрены в обзоре [6], и здесь мы на них подробно останавливаться не будем. Отметим только, что из газовой фазы удается выделить лишь простейшие трехатомные карбены. Более сложные карбены успевают претерпеть вторичные превращения за время пролета от реактора до охлажденной зоны.

Наиболее широко распространенным методом получения сложных карбенов (т. е. карбенов, состоящих более чем из трех атомов) является генерирование их посредством УФ-фотолиза изолированных в инертных матрицах молекул-предшественников, в основном диазосоединений и диазиринов. Преимущество данного метода заключается в простоте приготовления матрицы, которая содержит стабильное исходное соединение, разлагающееся затем непосредственно в изолированном состоянии. При фотодиссоциации диазосоединений и диазиринов кроме соответствующих карбенов образуются молекулы азота, которые достаточно инертны и обычно не вступают в реакции рекомбинации с молекулами карбенов внутри матричной ячейки. Большинство карбенов, о которых пойдет речь в настоящем обзоре, были получены этим методом. Из других методов генерирования карбенов в низкотемпературных матрицах следует упомянуть реакции стабильных молекул со свободными атомами, в особенности с атомами щелочных металлов. Результаты этих исследований обсуждались в обзорах [2, 6].

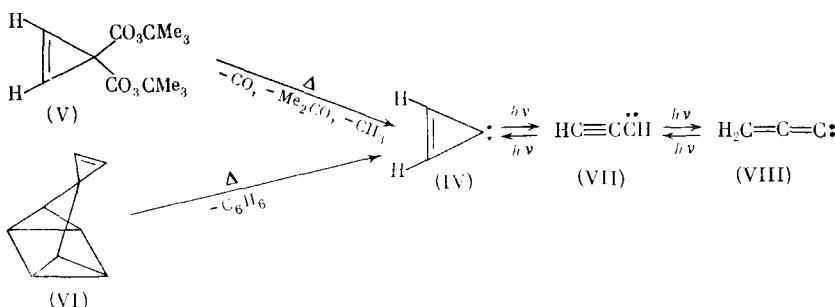
III. ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБЕНОВ И ИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДАМИ ИК- и УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Сравнительно небольшие размеры простейшего карбена — метилена — обеспечивают ему определенную подвижность даже в замороженных инертных матрицах, что приводит к образованию в этих условиях продуктов димеризации. Лишь в 1981 г. [7] удалось наблюдать в спектрах продуктов фотолиза диазометана полосы при 1115 см^{-1} (Ag-матрица) и 1109 см^{-1} (Хе-матрица), которые были приписаны деформационному колебанию метилена в основном триплетном состоянии.

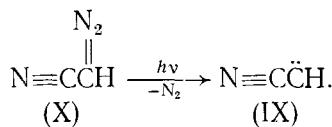
При УФ-фотолизе дихлоркетена (I), получаемого посредством термической реакции хлорангидрида трихлоруксусной кислоты (II) с цинком и замороженного в Ag-матрице при 12 К образовывался дихлоркарбен (III) [8]. Рекомбинация карбена (III) с молекулой CO в матричной клетке не наблюдалась.



Циклопропенилиден (IV) был получен из двух различных источников — соединений (V) и (VI) — термическим разложением их в газовой фазе [9, 10]. Дальнейший УФ-фотолиз ($\lambda = 313$ и 254 нм) этого карбена в матрице Ag приводил к его изомеризации в пропаргилен (VII) и далее в винилиденкарбен (VIII). На основании матричного ИК-спектра карбена (VIII) были проведены расчеты его колебательных частот и показано, что основное состояние винилиденкарбена (VIII) — синглетное. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом ЭПР [10].



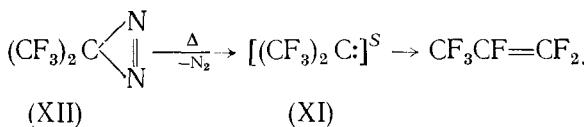
Цианокарбен $N \equiv C \ddot{C}H$ (IX) и его изотопзамещенные производные ($N \equiv C \ddot{C}D$, $N \equiv ^{13}C \ddot{C}H$ и $N \equiv ^{15}N \ddot{C}H$) были генерированы путем УФ-фотолиза ($\lambda > 350$ нм) соответствующих диазоацетонитрилов (X) в матрицах Ar или N_2 при 12 К.



Учитывая линейное строение карбена (IX) [11], авторы [12, 13] провели полный колебательный анализ полученных спектров и определили силовое поле этой частицы. Анализ численных значений валентных силовых постоянных связей CC и CN показал, что их кратность в обоих случаях близка к двум. Это, а также большая величина константы взаимодействия связей CC и CN, указывает на большую степень делокализации электронов в карбене (IX) и близость его структуры к алленовой ($N=C=\dot{C}H$). Абсорбционный УФ-спектр цианокарбена (IX) представляет собой прогрессию полос в области 240—340 нм. Оценка разностей энергии между членами этой прогрессии позволяет отнести ее к симметричным колебаниям группы $N=C=C$ карбена в электронно-возбужденном состоянии.

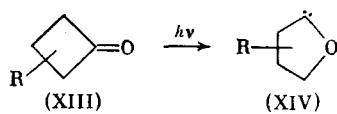
В работе [13] был получен ИК-спектр дицианкарбена, а также проведен расчет его колебательного спектра.

В работах [14, 15] приведен ИК-спектр бис-(трифторметил)карбена (XI), генерированного путем УФ-фотолиза ($\lambda > 200$ нм), бис-(трифторметил)диазирина (XII), изолированного в Ar-матрице при 12 К. В отличие от фоторазложения диазирина (XII) в низкотемпературной матрице его газофазный пиролиз (300—500° С) в условиях отсутствия межмолекулярных столкновений в зоне термической реакции не приводил к появлению в матричном ИК-спектре продуктов полос карбена (XI). Единственным продуктом термической реакции был перфторпропилен — изомер карбена (XI). При этом время перегруппировки карбена (XI), находящегося в возбужденном синглетном состоянии, в перфторпропилен, согласно оценке [14, 15], составляет $\approx 10^{-5}$ с



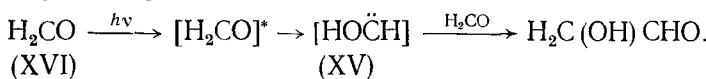
Как показывают квантовохимические расчеты, оксикиарбены имеют синглетное основное состояние [16, 17], стабилизация которого обеспечивается взаимодействием неподеленной пары электронов атома кислорода с вакантной p -орбиталью карбенового центра. Вследствие этого обнаружение подобных частиц с помощью ЭПР невозможно, что придает особую ценность спектральным данным, полученным другими методами. Однако до недавнего времени единственным успешным примером такого рода была работа [18], в которой при УФ-фотолизе ($\lambda > 300$ нм) ряда циклобутанонов (XIII) в органических стеклах при 77 К наблюдалась термически неустойчивые частицы с максимумом поглощения в элект-

ронном спектре около 360 нм. Это поглощение было приписано тетрагидрофурилидену (XIV) — оксикарбену, образующемуся из циклобутанонов в результате фотолитической перегруппировки с расширением цикла.

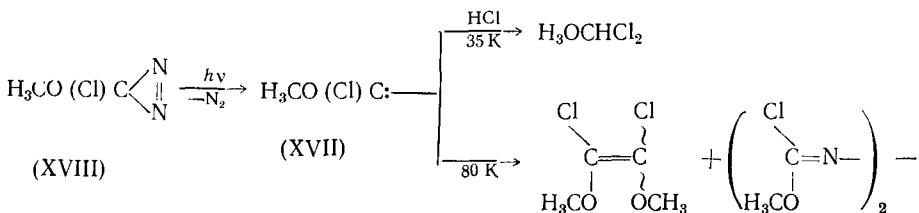


Согласно [18], карбены (XIV) могут быть «перехвачены» спиртами, олефинами или кислородом с образованием обычных в таких случаях вторичных продуктов.

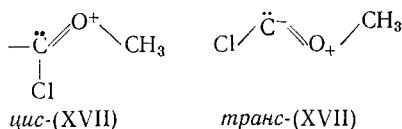
Попытка зафиксировать ИК-спектр гидроксикарбена (XV) при УФ-фотолизе ($\lambda > 220$ нм) формальдегида (XVI) в Ar-матрице [19, 20] оказалась неудачной несмотря на то, что строение конечных продуктов происходящих превращений позволяет предположить промежуточное участие в процессе карбена (XV). Вероятно, карбен (XV) даже в жесткой матрице достаточно подвижен, чтобы диффундировать из матричной клетки и вступать в реакции.



Совсем недавно [21, 22] удалось зарегистрировать ИК- и УФ-спектры метоксихлоркарбена $\text{H}_3\text{CO}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$ (XVII) и его изотопнозамещенных аналогов $\text{D}_3\text{CO}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$ и $\text{H}_3\text{C}^{18}\text{O}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$, которые были получены УФ-фотолизом ($\lambda > 340$ нм) соответствующих диазиринов (XVIII), изолированных в инертных матрицах (Ar и N_2 , 12 К; 3-метилпентан, 45 К). Одновременно их структура была подтверждена проведением реакций с HCl и исходным диазирином, а также реакции димеризации, протекающей при нагревании матрицы до температуры диффузии.



Необычайно высокая частота валентного колебания связи CO в ИК-спектре метоксихлоркарбена (1300 cm^{-1}), по мнению авторов [22], является следствием значительного увеличения кратности углерод-кислородной связи за счет взаимодействия неподеленных электронных пар атома кислорода с незанятой p -орбиталью карбеного центра. Повышенная кратность этой связи предполагает возможность существования двух изомерных форм карбена (XVII):

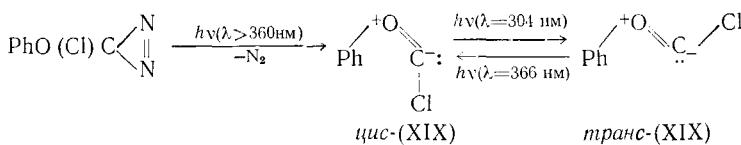


Анализ ИК-спектров карбена (XVII) в разных матрицах, а также результаты экспериментов по его длительному облучению УФ-светом с разными длинами волн позволили выявить частоты, характерные для каждого из изомеров. Так, например, полосы при 1310 и 1300 cm^{-1} отнесены к антисимметричному валентному колебанию связи CO в *транс*- и *цис*-изомерах соответственно (небольшая разница частот согласуется с расчетами колебательных спектров гидроксикарбена [23]). Несколько большее различие частот колебаний связи $\text{C}—\text{Cl}$ в *транс*- и *цис*-изоме-

рах карбена (XVII) (780 и 755 см^{-1} соответственно) вызвано, вероятно, делокализацией неподеленной пары электронов атома кислорода на несвязывающую σ -орбиталь связи $\text{C}—\text{Cl}$ [24]. В УФ-спектре карбена (XVII), изолированного в матрице N_2 , имеется полоса поглощения в области 360 нм (выделить поглощения, принадлежащие различным изомерам, авторам [22] не удалось). Коэффициент экстинкции карбена был приближенно оценен в $65 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

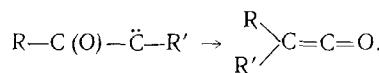
Продолжительное облучение карбена (XVII) в Ag -матрице УФ-светом ($\lambda > 270$ нм) приводит к его перегруппировке в ацетилхлорид, который частично разлагается с образованием кетена и хлористого водорода. Облучение (XVII) в матрице N_2 вызывает образование, кроме указанных продуктов, еще небольших количеств метилхлорида и CO . Механизм происходящих реакций до конца не выяснен.

В продолжение исследований замещенных оксикарбенов были зарегистрированы матричные ИК- и УФ-спектры другого представителя этого класса нестабильных частиц — феноксихлоркарбена (XIX) [25]. В ИК-спектре (XIX), как и в спектре (XVII) удалось выделить группы полос, принадлежащие *цис*- и *транс*-изомерам, которые могут превращаться друг в друга при облучении УФ-светом с определенной длиной волны.



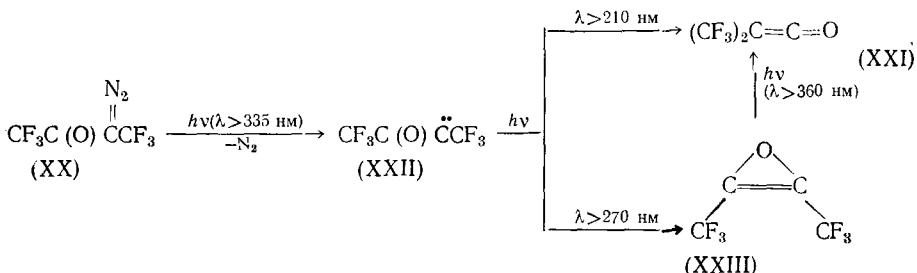
Большая частота антисимметричного валентного колебания связи CO в обоих изомерах, как и в предыдущем случае, подтверждает ее повышенную кратность. К валентным колебаниям связи $\text{C}—\text{Cl}$ относят полосы при 850 см^{-1} (*транс*-(XIX)) и 800 см^{-1} (*цис*-(XIX)). Подобная, несколько завышенная частота колебания $\text{C}—\text{Cl}$ оставлена авторами [25] без комментариев, хотя аналогия с карбеном (XVII) казалась бы дает основания ожидать частоты $750—780 \text{ см}^{-1}$. В УФ-спектре карбена (XIX) имеется широкая полоса поглощения с $\lambda = 320$ нм, коэффициент экстинкции оценивается в $100 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Фотохимически (XIX) ведет себя аналогично карбену (XVII): продолжительный фотолиз (XIX), изолированного в матрице N_2 , приводит к образованию бензоилхлорида, хлорбензола и CO .

Долгое время спектральные данные о карбонилкарбенах типа $\text{R}—\text{C}(\text{O})—\ddot{\text{C}}—\text{R}'$ ограничивались спектрами ЭПР [26—29]. Достижению более высоких концентраций этих карбенов, достаточных для обнаружения их в матрицах с помощью ИК- и УФ-спектроскопии, препятствует легкость, с которой они перегруппировываются в изомерные им кетены [30, 31] (перегруппировка Вольфа):



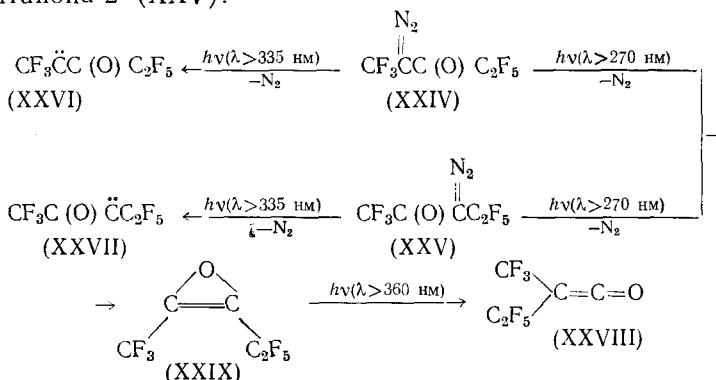
Перегруппировку можно замедлить стабилизацией карбенов путем введения электроноакцепторного заместителя к карбеновому центру, а также увеличением размера мигрирующей группы. Первый способ более эффективен, поскольку увеличение размера заместителя может привести к протеканию внутримолекулярных вторичных реакций в карбене (например, внутримолекулярного внедрения по связи CH [32]).

Авторы [33] исследовали УФ-фотолиз ($\lambda > 335$ нм) гексафтор-3-диазобутанона-2 (XX) в матрице Ag . Наряду с *бис*-(трифторметил)кетеном (XXI) в продуктах фотолиза ИК-спектроскопически был обнаружен карбен (XXII), который при дальнейшем облучении ($\lambda > 210$ нм) превращался в кетен (XXI).



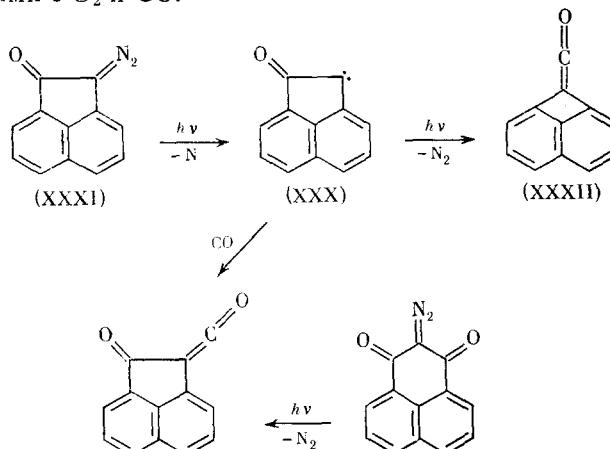
Облучение же карбена (XXII) более длинноволновым светом ($\lambda > 270$ нм) приводит к появлению в ИК-спектре полос новой нестабильной частицы, также превращающейся в кетен при продолжительном облучении. Появление этих новых полос было объяснено образованием в матрице *бис*-(трифторметил)оксирина (XXIII). Промежуточное образование оксиринов предполагалось в ряде реакций [34—36], однако ранее спектрально обнаружить их не удавалось. Теоретические расчеты показали, что оксирины являются термодинамически менее стабильными соединениями, чем изомерные им карбонилкарбены [37].

Для подтверждения выводов об образовании оксирина (XXIII) был исследован [33] УФ-фотолиз в Аг-матрице при 12 К двух других перфтордиазокетонов — октафтор-2-диазопентанона-3 (XXIV) и октафтор-3-диазопентанона-2 (XXV).



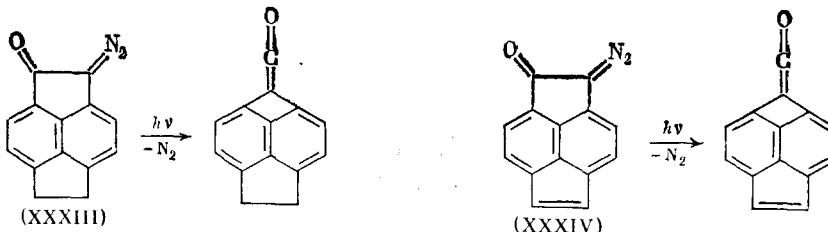
В ИК-спектрах продуктов фотолиза соединений (XXIV) и (XXV) УФ-светом с $\lambda > 270$ нм кроме полос соответствующих карбенов (XXVI) и (XXVII) были обнаружены полосы одной и той же нестабильной частицы. Превращение этой частицы в кетен (XXVIII) при дальнейшем облучении подтверждает ее оксириновую структуру (XXIX).

ИК- и УФ-спектры α -кетокарбена (XXX) были получены при УФ-фотолизе светом с $\lambda = 365 \pm 8$ нм диазосоединения (XXXI), изолированного в матрице Аг при 10 К. Образование карбена (XXX) было подтверждено реакциями с O_2 и CO .

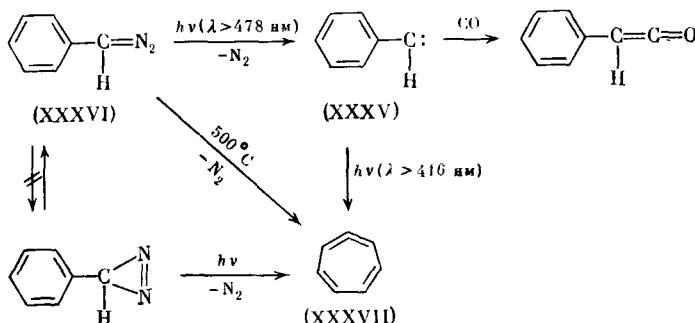


Дальнейшее облучение карбена (XXX) ($\lambda = 625 \pm 8$) приводит к про теканию перегруппировки Вольфа и образованию кетена (XXXII).

В отличие от рассмотренного выше примера попытки генерировать аналогичные по структуре кетокарбены матричным фотолизом диазо соединений (XXXIII) и (XXXIV) оказались неудачными: в обоих слу чаях единственными наблюдаемыми продуктами фотолитической реак ции были соответствующие кетены, получаемые в результате перегрупп пировки Вольфа [38].

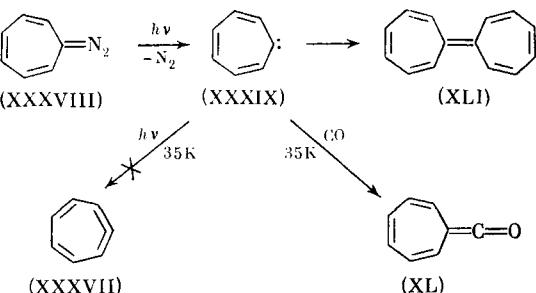


Зарегистрированы ИК- и УФ-спектры фенилкарбена (XXXV), обра зующегося при УФ-фотолизе ($\lambda > 478$ нм) фенилдиазометана (XXXVI) в Аг-матрице [39]. Продолжительное облучение изолированного в матри це карбена (XXXV) более коротковолновым УФ-светом ($\lambda > 416$ нм) приводит к исчезновению в ИК-спектре полосы поглощения, характерной для ароматического ядра и метиновой группы, и появлению ИК-полос неизвестного соединения. Это же соединение было обнаружено среди продуктов газофазного пиролиза фенилдиазометана (XXXVI) (500° С), замороженных в матрице, а также при матричном фотолизе фенил диазирина. Наличие в его спектре полос при 1824 и 1816 cm^{-1} , близких полосе 1810 cm^{-1} , характерной для алленовой связи 1-азациклогептат етраена-1,3,4,6 [40], свидетельствует об образовании циклогептатетраена (XXXVII) — продукта внутримолекулярной реакции карбена (XXXV) с расширением цикла. Анализ продуктов матричного УФ-фотолиза раз личных дейтерированных фенилкарбенов подтверждает предложенный механизм.



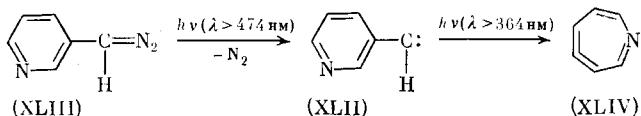
Как показали систематические матричные исследования этой пере группировки, изомеризация с расширением цикла и образование циклогептатетраенов является широко распространенной реакцией для мно гих арилкарбенов [41, 42]. Методом матричной ИК-спектроскопии удалось также исследовать реакцию димеризации циклогептатетраена (XXXVII) и обнаружить альтернативные источники этого интересного циклического соединения [42].

Сравнительно недавно [43] после УФ-фотолиза ($\lambda > 574$ нм) в Аг-матрице диазоциклогептатриена (XXXVIII) были зарегистрированы ИК- и УФ-спектры триплетного циклогептатриенилидена (XXXIX). Этот карбен взаимодействует с добавленным в матрицу CO, образуя кетен, (XL), а также димеризуется с образованием гептафульвалена (XLI).

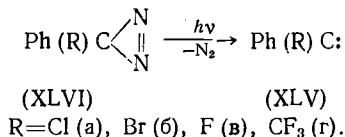


Как показали эксперименты, ни термически, ни фотолитически превратить его в циклогептатриен (XXXVII) не удается. Наличие в электронном спектре (XXXIX) максимума поглощения в длинноволновой области при 530 нм предполагает плоскую структуру этого карбена, что хорошо согласуется с данными ЭПР [43].

По данным [44] пиридиликарбен (XLII), ИК-спектр которого зарегистрирован при УФ-облучении ($\lambda > 474$ нм) 3-диазометилпиридина (XLIII) в матрице Ar, претерпевает фотолитическую перегруппировку, сходную с перегруппировкой фенилкарбена (XXXV). Так, его фотолиз под действием УФ-света с $\lambda > 364$ нм приводит к образованию 1-азациклогептатетраена-1,3,4,6 (XLIV).



В литературе описаны ИК- и УФ-спектры фенилгалокарбенов $\text{Ph}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$ (XLVa), $\text{Ph}\ddot{\text{C}}\text{Br}$ (XLVb) и $\text{Ph}\ddot{\text{C}}\text{F}$ (XLVb), генерированных посредством УФ-фотолиза ($\lambda > 300$ нм) соответствующих диазиринов (XLVI) в матрицах инертных газов при 10 К [42, 45—47] или в 3-метилпентановой матрице при 77 К [48]. При этом наблюдалось соответствие между электронными спектрами карбенов (XLVa)—(XLVb), образующихся в матрице 3-метилпентана и спектрами, полученными при флаш-фотолизе диазиринов (XLVIa)—(XLVIb) в газообразных бензole или изооктане при 23° С [48].



Подобным образом УФ-фотолизом фенилтрифторметилдиазирина (XLVIg) и фенилтрифторметилдиазометана, замороженных в Ar-матрице, был получен фенилтрифторметилкарбен (XLVg), ИК-спектр которого также был зарегистрирован [47].

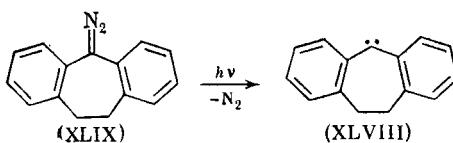
Электронные спектры поглощения и испускания дифенилкарбена (XLVII) были получены при фотолизе дифенилдиазометана, изолированного при 20—77 К в различных кристаллах и стекловидных органических матрицах [49—54]. Спектр этого карбена характеризуется наличием двух бесструктурных широких полос с максимумами при 301 ($\epsilon = 25\,000$) и 465 нм ($\epsilon = 300$) и, возможно, третьей полосы при 240 нм [51]. Отнесение наблюдавшихся полос к (XLVII) было основано на их исчезновении при нагревании матрицы и появлении поглощения бензофенона (в присутствии кислорода), на симметрии уменьшения интенсивности УФ-полос и интенсивности сигнала ЭПР, принадлежащего данному карбену, и на качественной аналогии с электронным спектром дифенилметильного радикала (максимумы поглощения при 336 и 515 нм). Аналогичный вид с двумя основными полосами у УФ- и в видимой областях имеют спектры поглощения различных 4-замещенных

дифенилкарбенов. Обзор электронных спектров этих карбенов содержится в работе [28].

Поляризационные исследования карбенов (XLVII), (XLVII)-*d*₁₀, 4,4'-дихлор- и 4,4'-дибромдифенилкарбенов позволили охарактеризовать электронные конфигурации основного и первого возбужденного триплетных состояний этих карбенов как (рл)¹(рσ)¹ и (рσ)¹(π*)¹. Дальнейшими исследованиями была доказана (рπ)¹(π*)¹-конфигурация второго возбужденного триплетного состояния, с энергией на 1000 см⁻¹ выше первого возбужденного триплетного состояния [52].

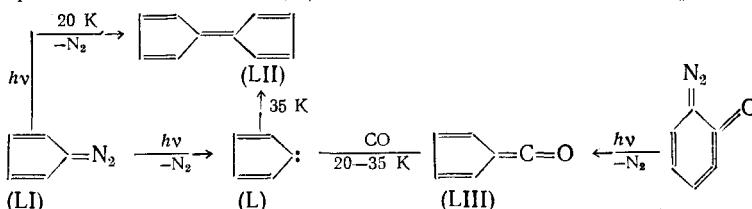
В работе [55] приведен ИК-спектр дифенилкарбена.

Электронный спектр 10,11-дигидродибензо[а, д]циклогептенилидена (XLVIII) ($\lambda_{\max} = 510$ нм) был получен при фотолизе соответствующего диазосоединения (XLIX), замороженного в различных органических матрицах при 77 К [51].

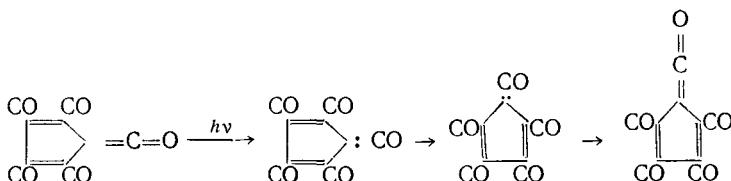


Позднее [56] УФ-спектр этой частицы был зарегистрирован при флаш-фотолизе диазосоединения (XLIX) в углеводородных растворах при 20° С.

После первых, отчасти не удавшихся (из-за неудачного выбора условий эксперимента) попыток стабилизировать циклопентадиенилиден (L) в инертной матрице [57, 58] были зарегистрированы его ИК- и УФ-спектры [59]. Карбен (L) был получен УФ-фотолизом ($\lambda > 300$ нм) диазоцикlopентадиена (LI), изолированного в низкотемпературных инертных матрицах. Достоверность отнесения частот в полученных ИК- и УФ-спектрах к (L) была подтверждена протеканием при 20—35 К в матрице реакций димеризации (L) в фульвален (LII) и образованием кетена (LIII) при взаимодействии (L) с CO, добавленным в матрицу N₂.



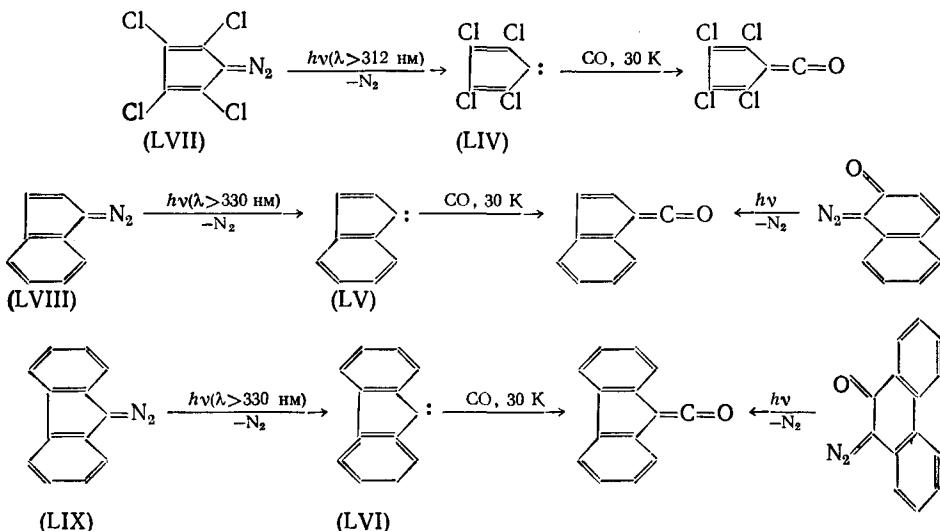
Карбен (L) является чрезвычайно реакционно способным даже при температуре жидкого гелия и при недостаточном матричном разбавлении (менее 1000:1) легко димеризуется в (LII). Более того, даже при увеличении матричного разбавления до 100 000:1 образовывалось некоторое количество димера (LII). Такая высокая активность (L), возможно, связана с его способностью к вращению внутри матричной ячейки. Фотолиз поляризованным светом кетена (LIII), получаемого взаимодействием (L) с молекулой CO в матрице CO, приводит к значительной переориентации первоначально беспорядочно ориентированных молекул кетена, скорее всего, по мнению авторов [59], в силу обратимости этого процесса:



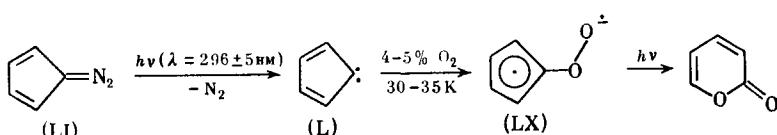
В работе [60] удалось зарегистрировать ИК- и УФ-спектры нескольких производных карбена (L) — тетрахлорцикlopентадиенилидена

(LIV), инденилидена (LV) и флуоренилидена (LVI). Все они образовывались при УФ-фотолизе соответствующих диазопредшественников (LVII)–(LIX) в инертных матрицах и имели триплетное основное состояние. УФ-спектр (LVI), стабилизированного в матрице, близок к УФ-спектру триплетного (LVI), полученного методом флаш-фотолиза [61]. Димеризация карбенов (LIV)–(LVI) в отличие от (L), не наблюдалась ни в процессе их генерирования, ни в ходе последующего разогревания вплоть до полного испарения материала матрицы. Согласно [60], возможными причинами этого являются, по-первых, значительно больший объем рассматриваемых карбенов по сравнению с (L), что затрудняет их диффузию в матрице и, во-вторых, сильное экранирование карбеновых центров объемистыми заместителями, которое создает стерические препятствия димеризации. Для сравнения следует отметить, что образование димера карбена (LVI) наблюдалось лишь при фотолизе диазофлуорена (LVII) в растворах [62].

При 30 К в инертных матрицах с добавками CO карбены (LIV)–(LVI) образуют соответствующие кетены, хотя и проявляют при этом меньшую активность, чем (L). Более того, карбены (LIV)–(LVI) были стабилизированы в матрице чистого CO при 12 К, тогда как свободный карбен (L) в этих условиях обнаружить не удалось.



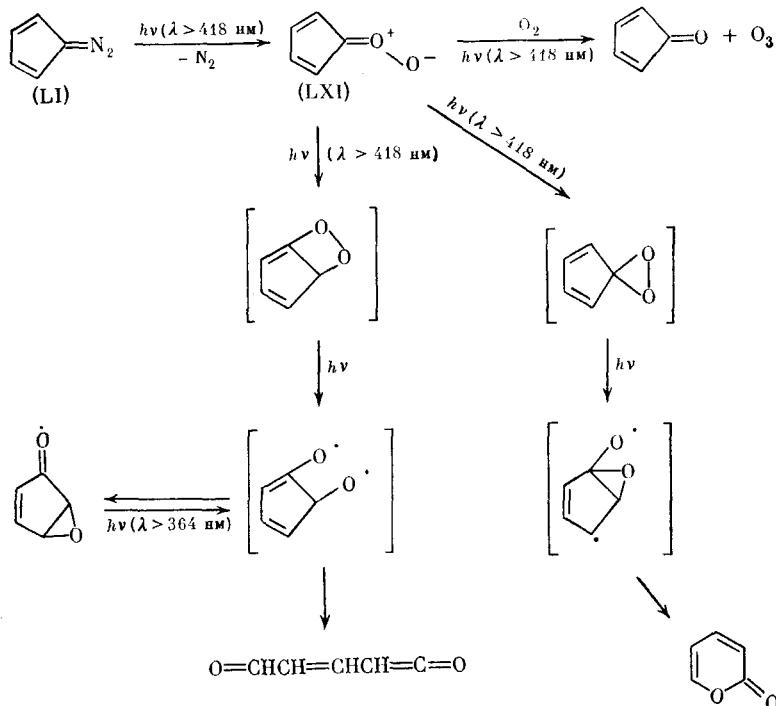
Разная активность по отношению к CO, которую проявляют (L) и его производные (LIV)–(LVI), может быть связана, с одной стороны, с различной экранированностью их карбеновых центров, а с другой — с различием скоростей и, следовательно, энергией триплет-синглетной конверсии этих карбенов, по необходимости предшествующей их реакции с синглетными молекулами CO [60]. В ряде работ была изучена реакция карбенов (L), (LIV)–(LVI) с кислородом. Так, карбен (L), генерируемый при УФ-фотолизе диазокипентадиена (LI) в матрице N₂ с добавками 4–5% O₂, реагировал с O₂ при 30–35 К, давая новое фотолабильное вещество, превращающееся при дальнейшем фотолизе в α -пирон [63].



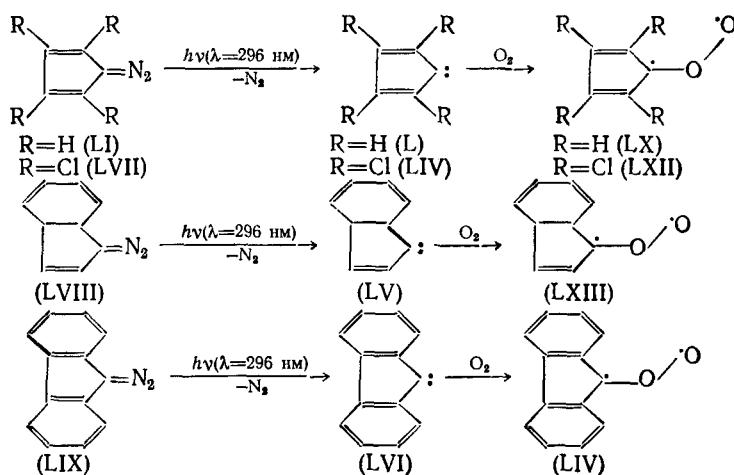
Тщательный анализ ИК-спектров полученного соединения, а также рассмотрение изотопного состава продуктов, образующихся в присутствии кислорода состава ¹⁸O₂ и ¹⁶O¹⁸O, позволили приписать ему структуру оксида (LX).

Авторы [64], проводившие УФ-фотолиз (LI) в условиях, близких к использованным в работе [63] (матрица Ar с добавкой 25% O₂ 10 K), также обнаружили образование фотолабильного продукта. Однако последний по набору частот в ИК-спектре сильно отличался от (LX), хотя результаты экспериментов по дальнейшему облучению этого соединения не противоречат представлению о его O-оксидном строении (авторы [64] предполагали цвиттер-ионную структуру карбонильного оксида (LXI), а не радикальную форму, предложенную в [63]).

Позднее [65] эти расхождения были объяснены тем, что соединение (LXI) могло образовываться в результате прямой реакции (LI) с O₂ без участия карбена (L), тем более, что обычно фотолитическое разложение (LI) наблюдается при облучении гораздо более коротковолновым светом ($\lambda > 300$ нм). Кроме того, в работах [63, 64] возможно были обнаружены различные изомеры одного и того же карбонильного оксида.



В работе [65] реакции O₂ с карбенами (L), (LIV)–(LVI), изолированными в матрицах N₂ при 10 K, были исследованы методом УФ-спектроскопии.



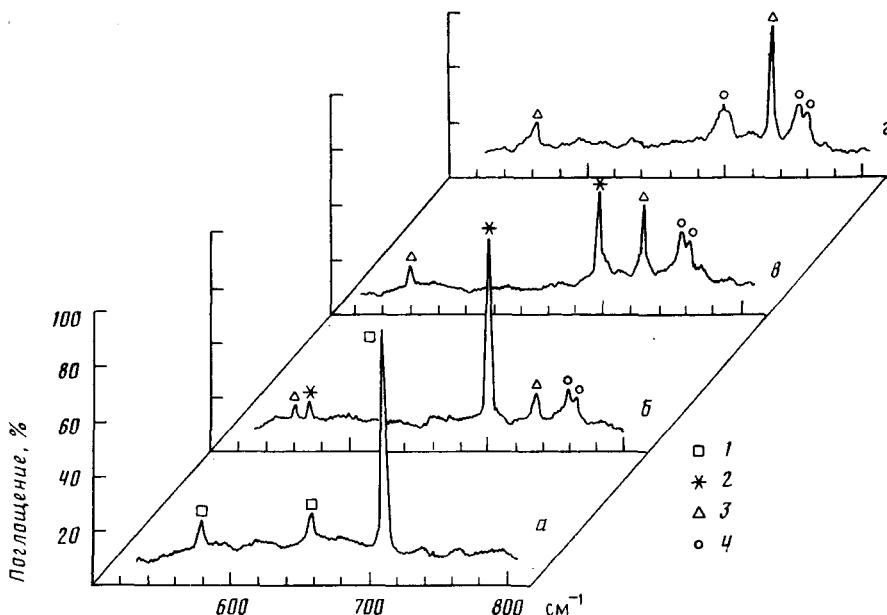
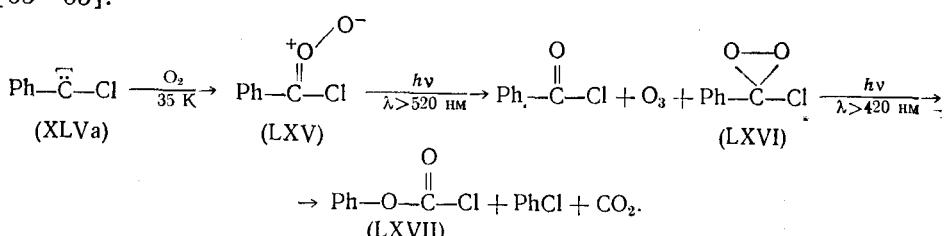


Рисунок. ИК-Спектры продуктов превращения диазокликлопентадиена в Аг-матрице с добавкой 2% C_2H_4 : *а* — спектр исходного соединения до фотолиза (12 К); *б* — после УФ-облучения при 12 К ($\lambda > 300$ нм, 15 мин); *в* — после отогрева матрицы от 12 до 40—45 К (10 мин); *г* — то же, после промежуточного повторного охлаждения до 12 К; *1* — диазокликлопентадиен (L1), *2* — циклопентадиенилиден (L), *3* — спиро-[2, 4]-гептадиен-4,6 (LXVIII), *4* — фульвален [66]

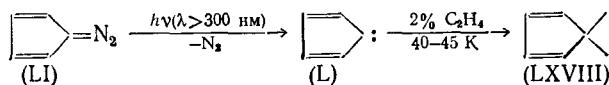
Полученные карбонильные оксиды (LX), (LXII)–(LXIV) характеризовались наличием в их электронных спектрах максимумов поглощения в области 395–460 нм.

В работе [45] была исследована реакция фенилхлоркарбена (XLVa) с O_2 . Нагрев Ar-матрицы, содержащей 4% O_2 , со стабилизированным в ней карбеном (XLVa) от 10 до 35 К приводил к медленному ослаблению ИК-поглощения карбена и появлению в спектре новых полос, отнесенных авторами [45] к карбонильному оксиду (LXV). Соединение (LXV) оказалось настолько фотолабильным, что исчезало уже под действием ИК-излучения спектрометра. Спектр этого соединения удалось зарегистрировать, лишь применяя силиконовый фильтр ($\lambda > 1100$ нм). Фотолиз (LXV) светом с $\lambda > 520$ нм приводил к частичному разложению его до бензоилхлорида, а также к перегруппировке в диоксиран (LXVI), который при дальнейшем облучении превращался в фенилхлорформиат (LXVII). Полученные УФ-спектры (LXV) и (LXVI) хорошо согласовались с известными спектрами соответствующих соединений этих классов [63–65].



Наконец, недавно [66, 67] на примере взаимодействия циклопентадиенилидена (L) с этиленом метод матричной ИК-спектроскопии был впервые использован для прямого наблюдения и изучения основной реакции карбенов — (1+2)-цикlopрисоединения их к олефинам. В результате УФ-фотолиза ($\lambda > 300$ нм) диазоцикlopентадиена (LI) в Аг-матрице с добавкой 2% C_2H_4 при 12 К в ИК-спектре появлялись интенсивные полосы (L) наряду со слабыми полосами его димера — фульва-

лена, а также спиро-[2, 4]-гептадиена-4,6 (LXVIII) (734 и 560 см⁻¹). Фотолиз проводили до полного исчезновения полос исходного соединения (LI).



Последующий нагрев матрицы от 12 до 40—45 К приводил к синхронному уменьшению интенсивности полос карбена (L) и одновременно к усилению полос спиросоединения (LXVIII), что свидетельствует о протекании прямой реакции карбена (L) с этиленом (рисунок). Следует подчеркнуть, что это вообще первый успешный пример прямого спектроскопического исследования реакций карбена с органическими акцепторами.

* * *

В заключение отметим, что появление в последние годы большого числа публикаций, посвященных прямому спектроскопическому исследованию карбенов, рассмотрению их реакций с реагентами-перехватчиками и вторичных реакций в низкотемпературных матрицах, свидетельствует о возрастающем значении метода матричной изоляции не только как способа стабилизации и получения аналитических характеристик карбенов, но и как важного инструмента для изучения механизмов процессов с их участием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцев А. К.//Материалы I Всесоюз. совещ. по химии карбенов и их аналогов. М., 1973. С. 10.
2. Мальцев А. К.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. С. 445.
3. Kirmse W.//Carbene Chemistry. N. Y.: Acad. press, 1971.
4. Trozzolo A. M., Wasserman E.//Carbenes/Eds Moss R. A., Jones M. N. Y.: Wiley, 1975. V. 2. P. 185.
5. Strausz O. P., Murai H., Torres M.//J. Photochem. 1981. V. 17. P. 207.
6. Мальцев А. К., Королев В. А., Нефедов О. М.//Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1986. С. 144.
7. Lee Y. P., Pimentel G. C.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 4241.
8. Хабашеску В. Н., Мальцев А. К., Нефедов О. М.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 403.
9. Reisenauer H. P., Maier G., Riemann A., Hoffmann R. W.//Angew. Chem. Int. Ed. 1984. V. 23. P. 641.
10. Maier G., Reisenauer H. P., Schwab W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5183.
11. Bernheim R. A., Kempf R. J., Grams J. V., Skell P. S.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 196.
12. Dendramis A., Leroi G. E.//Ibid. 1977. V. 66. P. 4334.
13. Dendramis A., Harrison J. F., Leroi G. E.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 7; Smith W. H., Leroi G. E.//Spectrochim. Acta. 1969. V. 25A. P. 1917.
14. Мальцев А. К., Зуев П. С., Нефедов О. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 957.
15. Мальцев А. К., Зуев П. С., Нефедов О. М.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. М., 1986. С. 139.
16. Rondan N. G., Houk K. N., Moss R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 1770.
17. Lucchese R. R., Schaefer H. F.//Ibid. 1978. V 100. P. 298.
18. Quinkert G., Kaiser K. H., Stohrer W. D.//Angew. Chem. Int. Ed. 1974. V. 13. P. 198.
19. Sodeau J. R., Lee E. K. C.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. P. 71.
20. Lee E. K. C., Sodeau J. R., Diem M., Shibuya K.//Proc. III. Yamada Conf. Free Radicals. 1978. P. 98.
21. Sheridan R. S., Kasselmayer M. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 436.
22. Kasselmayer M. A., Sheridan R. S.//Ibid. 1986. V. 108. P. 99.
23. Goddard J. D., Yamaguchi Y., Schaefer H. F.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3459.
24. McKean D. C.//Chem. Soc. Rev. 1978. V. 7. P. 399.
25. Kasselmayer M. A., Sheridan R. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 844.
26. Hutton R. S., Marion M. L., Roth H. D., Wasserman E.//Ibid. 1974. V. 96. P. 4680.
27. Murai H., Ribo J., Torres M., Streuszel O. P.//Ibid. 1981. V. 103. P. 6422.
28. Trozzolo A. M.//Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. P. 329.
29. Murai H., Torres M., Strausz O. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5104.
30. Krantz A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. V. 18. P. 670.
31. Maier G., Reisenauer H. P., Sayrac T.//Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 2192.
32. Долгий И. Е., Шапиро Е. А., Лунькова Г. В., Нефедов О. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1652.

33. *Torres M., Bourdelande J. L., Clement A., Strausz O. P.* //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1698.
34. *Csizmadia I. L., Front J., Strausz O. P.* //Ibid. 1968. V. 90. P. 7360.
35. *Cormier R. A.* //Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 2021.
36. *Torres M., Loun E. M., Gunning H. E., Strausz O. P.* //Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1623.
37. *Tanaka K., Yoshimine M.* //J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7655.
38. *Hayes R. A., Hess T. C., McMahon R. J., Chapman O. L.* //Ibid. 1983. V. 105. P. 7786.
39. *West R. P., Chapman O. L., Le Roux J. P.* //Ibid. 1982. V. 104. P. 1779.
40. *Chapman O. L., Sheridan R. S., Le Roux J. P.* //Ibid. 1978. V. 100. P. 6245.
41. *Chapman O. L., McMahon R. J., West R. P.* //Ibid. 1984. V. 106. P. 7973.
42. *McMahon R. J., Abelt Ch. J., Chapman O. L. et al.* //Ibid. 1987. V. 109. P. 2456.
43. *McMahon R. J., Chapman O. L.* //Ibid. 1986. V. 108. P. 1713.
44. *Chapman O. L., Sheridan R. S.* //Prepr. Div. Pet. Chem. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 24. P. 130. C. A. V. 94, 74594j.
45. *Ganzer G. A., Sheridan R. S., Liu M. T. H.* //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1517.
46. *Мальцев А. К., Зуев П. С., Нefедов О. М.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2159.
47. *Мальцев А. К., Зуев П. С., Нefедов О. М.* //Там же. 1987. С. 463.
48. *Cox D. P., Gould J. R., Hacker N. P. et al.* //Tetrahedron Lett. 1983. P. 5313.
49. *Closs G., Hutchison C. A., Kohler B. E.* //J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 413.
50. *Gibbons W. A., Trozzolo A. M.* //J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 172.
51. *Moritani J., Murahashi S. I., Nishino M. et al.* //Tetrahedron Lett. 1966. P. 373.
52. *Grahan D. J., Lin T. S.* //Chem. Phys. 1982. V. 73. P. 411.
53. *Ono Y., Ware W. R.* //J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 4426.
54. *Trozzolo A. M., Gibbons W. A.* //J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 239.
55. *Sander W.* //Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 255.
56. *Moritani J., Murahashi S. I., Ashitaka H. et al.* //J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5918.
57. *De More W. B., Pritchard H. O., Davidson N.* //Ibid. 1959. V. 81. P. 5874.
58. *Baird M. S., Dunkin I. R., Poliakoff M.* //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1974. P. 904.
59. *Baird M. S., Dunkin I. R., Hacker N. et al.* //J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5190.
60. *Bell G. A., Dunkin I. R.* //J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1985. V. 81. P. 725.
61. *Grasse P. B., Brauer B. E., Zupanic J. J. et al.* //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6833.
62. *Murashi S., Moritani J., Nagai Y.* //Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. P. 1655.
63. *Bell G. A., Dunkin I. R.* //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1983. P. 1213.
64. *Chapman O. L., Hess T. C.* //J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1842.
65. *Bell G. A., Dunkin I. R., Shields Ch. J.* //Spectrochim. Acta. 1985. V. 41A. P. 1221.
66. *Мальцев А. К., Зуев П. С., Томилов Ю. В., Нefедов О. М.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2202.
67. *Зуев П. С., Мальцев А. К., Нefедов О. М.* //Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М., 1987. С. 99.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва