

Изучение фотохимических превращений органических азидов методами матричной изоляции и квантовой химии

Н.П.Грицан

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3, факс (383)330–7350*

Проанализированы результаты исследований фотохимии органических азидов в матрицах инертных газов, а также наиболее важные спектроскопические и теоретические работы последнего десятилетия, заложившие основу современных представлений о фотохимии азидов. Продемонстрированы уникальные возможности метода матричной изоляции для надежной идентификации реакционных интермедиатов.
Библиография — 226 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1218
II. Регистрация и свойства простейшего нитрена NH	1219
III. Фотохимические превращения алкилазидов	1220
IV. Фотохимические превращения ацилазидов	1222
V. Фотохимические превращения арилазидов	1225
VI. Реакции триплетных нитренов с кислородом	1233
VII. Заключение	1237

I. Введение

Термин «матричная изоляция» был введен в 1954 г. Пиментелом^{1,2} и Портером³ для обозначения метода, в котором субстрат в смеси с инертным газом наносится на достаточно холодную поверхность, обеспечивающую быстрое застывание смеси. При таком нанесении получается твердый образец, в котором (в идеальном случае) каждая молекула субстрата окружена одним или несколькими слоями инертного газа и таким образом изолирована от других молекул субстрата. Наиболее часто в качестве инертного газа используют аргон, неон, азот и их смеси, а также ксенон. Техническим деталям метода и его многочисленным применениям посвящен ряд монографий и обзоров.^{4–10}

Со временем термин «матричная изоляция» стали применять более широко, понимая под этим целый ряд методов, позволяющих внедрить молекулу субстрата (гостя) внутрь твердого инертного материала (хозяина). Такими материалами могут быть кристаллы, цеолиты, полимеры и т.д. Огромное число исследований реакционных интермедиатов выполнено в замороженных стеклообразующих органических растворителях. Этот метод исследования также иногда называют матричной изоляцией. Однако мы будем применять данный термин только в его первоначальном значении.

Н.П.Грицан. Доктор химических наук, заведующая лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН, профессор кафедры химической и биологической физики Новосибирского государственного университета. Телефон: (383)333–3053, e-mail: gritsan@kinetics.nsc.ru
Область научных интересов: фотохимия, механизмы реакций, квантовая химия.

Дата поступления 27 февраля 2007 г.

В настоящее время известны два пути регистрации и изучения реакционных интермедиатов. Это либо использование времяразрешенных спектроскопических методов исследования, либо стабилизация интермедиатов при низких температурах в различных матрицах и их изучение обычными спектроскопическими методами. В первом случае можно получить не только спектральную, но и кинетическую информацию. Во втором случае благодаря более детальной спектральной информации удастся точнее предсказать структуру предполагаемых интермедиатов. Особенно перспективно использование метода матричной изоляции в сочетании с регистрацией ИК-спектров интермедиатов, так как в матрицах инертных газов при очень низких температурах удастся зарегистрировать хорошо разрешенные ИК-спектры с шириной линий $\sim 1-3 \text{ см}^{-1}$ даже для достаточно сложных частиц в очень широком спектральном диапазоне.

В ранних работах по матричной изоляции отнесение линий в ИК-спектрах интермедиатов проводили главным образом на основании регистрации характерных полос поглощения, широко используя изотопное замещение, реакции первичных интермедиатов и т.д. Процедура расшифровки экспериментальных ИК- и электронных спектров поглощения (ЭСП) существенно упростилась, после того как появились достаточно точные теоретические методы их расчета. Например, хорошее согласие расчетных и экспериментальных ИК-спектров можно получить, используя для расчетов методы теории функционала плотности (ТФП). На практике наиболее часто применяют гибридный метод B3LYP^{11,12} с базисом 6-31G*. При таких расчетах получаются несколько завышенные значения частот колебаний, что учитывают введением корректирующего множителя 0.9614.¹³

Положение максимумов в ЭСП и силы осцилляторов переходов можно также с неплохой точностью рассчитать

квантово-химическими методами. Наиболее точным из ныне используемых является метод CASSCF/CASPT2,^{14,15} который реализован, например, в программе MOLCAS.¹⁶ Неплохо зарекомендовал себя также вариант зависящей от времени ТФП,^{17,18} особенно для систем с «закрытой» электронной конфигурацией.

Цель настоящего обзора — проанализировать роль результатов, полученных с использованием метода матричной изоляции, в установлении механизмов фотолиза некоторых классов органических азидов. Органические азиды нашли применение в качестве светочувствительных компонентов фоторезистов в литографии,¹⁹ в создании проводящих полимеров,²⁰ в органическом синтезе,²¹ в фотоаффинной модификации биополимеров²² и при ковалентной модификации поверхности полимеров.^{23–25} К настоящему времени выполнено множество работ, посвященных спектроскопической регистрации промежуточных продуктов фотолиза органических азидов в газовой фазе, в низкотемпературных стеклах, в растворах с использованием времязрешенных методов, а также в матрицах инертных газов. Результаты ранних исследований обобщены в ряде обзоров (см., например,^{26–31}). Данные, полученные с помощью метода матричной изоляции, рассмотрены в обзорах^{32,33}.

В последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в понимании механизма фотохимических превращений алкил-, ацил- и арилазидов. Успешное применение времязрешенных спектроскопических методов для регистрации синглетных арилнитренов (первичных продуктов фотолиза арилазидов) и квантово-химических методов расчета высокого уровня для анализа их спектров и реакционной способности позволило детально разобраться со сложным механизмом фотопревращений арилазидов.^{34–37} В то же время существенно продвинулись в понимании необычной природы синглетных ацилнитренов удалось благодаря использованию метода матричной изоляции в сочетании с квантово-химическими расчетами высокого уровня.^{38–40}

В настоящем обзоре проанализированы результаты работ по исследованию фотохимии алкил-, арил- и ацилазидов в матрицах инертных газов. Рассмотрены также наиболее интересные данные, полученные недавно с использованием импульсных методов исследования, и наиболее важные спектроскопические и теоретические результаты, которые создали основу современных представлений о фотохимии азидов.

II. Регистрация и свойства простейшего нитрена NH

Первичными продуктами фотолиза большинства азидов являются синглетные нитрены.^{36,37} Основное состояние практически всех нитренов — триплетное.^{29–31,35–37} (Исключение составляют ацилнитрены, которые рассмотрены в разделе IV.)

Простейший нитрен — это иминорадикал NH, который получается при фотолизе,^{41–46} термоллизе⁴⁷ или многофотонной диссоциации^{48,49} азидоводородной кислоты.

Впервые фотолиз HN_3 методом матричной изоляции был изучен Пиментелом с соавт.⁵⁰ В аргонной и азотной матрицах был зарегистрирован ИК-спектр продуктов фотолиза, и ряд линий в спектре отнесен к нитрену NH и радикалу NH_2 . Вслед за этой работой появился целый ряд исследований матрично-изолированного нитрена NH и его дейтерозамещенного аналога (ND) как в основном триплетном состоянии $^3\Sigma^-$, так и в возбужденном метастабильном состоянии $^1\Delta$ с использованием УФ- и люминесцентной спектроскопии.^{51–55} Были детально исследованы спектроскопические характеристики и релаксация нижнего возбужденного синглетного состояния нитрена NH (или ND) ($^1\Delta$) в

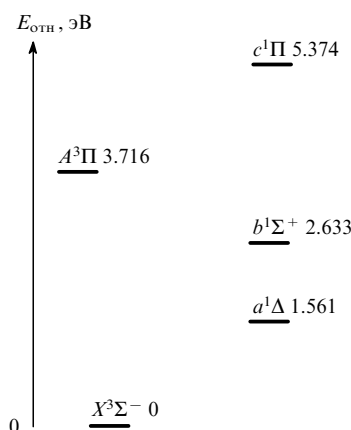


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней нитрена NH, построенная на основании экспериментальных данных.^{41–46, 54, 55}

матрицах Ne, Ar, Kr и Xe.^{54,55} На основании данных спектроскопических исследований в матрицах^{54,55} и в газовой фазе^{41–46} можно построить диаграмму нижних энергетических уровней радикала NH (рис. 1).

Понимание электронной структуры и спектров простейшего нитрена очень полезно при анализе более сложных нитренов, образующихся при фотолизе алкил-, ацил- и арилазидов. В частице NH молекулярная орбиталь (МО), отвечающая N—H-связи (2σ), и МО неподеленной пары на атоме азота (3σ) заняты парами электронов (рис. 2). Два оставшихся валентных электрона должны распределиться по двум вырожденным несвязывающим МО — π_x и π_y . Из этой электронной конфигурации возникают три нижних электронных состояния (терма) NH: $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ и $^1\Sigma^+$, основным является триплетное состояние $^3\Sigma^-$ (рис. 3). На этом рисунке приведены также компоненты дважды вырожденного нижнего синглетного состояния $^1\Delta$ с «закрытой» и «открытой» электронными конфигурациями и электронное состояние $^1\Sigma^+$. Две конфигурации, которые смешиваются в нижнем синглетном состоянии $^1\Delta$ со знаком «минус», в состоянии $^1\Sigma^+$ смешиваются со знаком «плюс». Легко показать, что в этом состоянии вероятность нахождения двух несвязывающих электронов в одной точке пространства гораздо больше, чем в состоянии $^1\Delta$, и поэтому его энергия существенно выше.

Электронный спектр поглощения NH как в основном триплетном ($^3\Sigma^-$), так и в нижнем синглетном ($^1\Delta$) состоянии имеет интенсивные линии в ближней УФ-области с максимумами при 336 и 324 нм соответственно.^{41,46} Оба перехода связаны с возбуждением электрона неподеленной

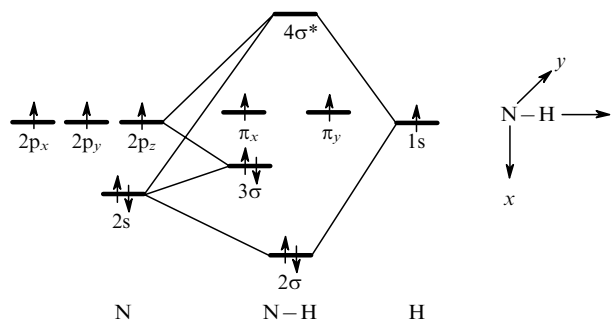


Рис. 2. Молекулярные орбитали нитрена NH. (Не показана 1σ -орбиталь — атомная $1s$ -орбиталь атома азота.)

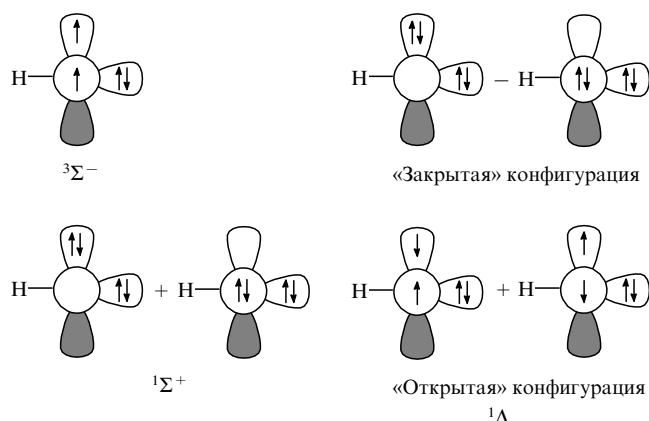


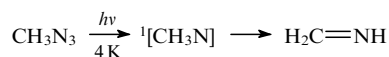
Рис. 3. Схематическое изображение электронных состояний нитрена NH: одной из трех спиновых компонент нижнего триплетного состояния $^3\Sigma^-$, двух компонент нижнего синглетного состояния $^1\Delta$ (с «закрытой» и «открытой» электронными конфигурациями) и второго синглетного состояния $^1\Sigma^+$.

пары (3σ) на занятую одним электроном π -орбиталь (π_x или π_y , на рис. 2). Этот переход проявляется также в ЭСП других органических нитренов (см. разделы III и V).

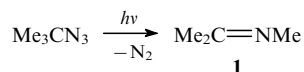
III. Фотохимические превращения алкилазидов

Известно, что в растворах при комнатной температуре фотолиз алкилазидов, в том числе и таких, в которых азидогруппа присоединена к третичному атому углерода, приводит к образованию соответствующих иминов или продуктов их дальнейших превращений с количественными выходами.^{56, 57} Продукты реакций алкилнитренов с растворителями или активными добавками зарегистрировать не удалось.⁵⁷

Достаточно много работ посвящено изучению фотохимии простейшего алкилазида — метилазида,^{57–60} в том числе и методом матричной изоляции.^{61, 62} Согласно данным ИК-спектроскопии, фотолиз метилазида и его различных изотопозамещенных аналогов в Ar-, N_2 - и CO_2 -матрицах при 4 и 14 K приводит к образованию единственного продукта — метиленимина.^{61, 62} Нельзя исключить, что первичной частицей при фотолизе метилазида является синглетный метилнитрен, однако он легко изомеризуется в метиленимин даже при криогенных температурах, не успевая релаксировать в основное триплетное состояние.



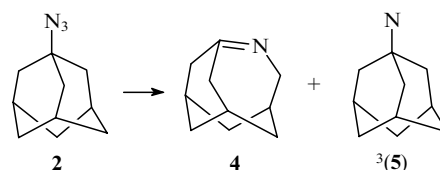
В дальнейшем основное внимание было направлено на исследование матричной фотохимии алкилазидов, в которых азидная группа присоединена к третичному атому углерода. Отсутствие α -атома H позволяло надеяться на замедление реакции изомеризации синглетного алкилнитрена в имин и возможность его релаксации в основное триплетное состояние. В работе⁶³ проведен фотолиз *трет*-бутилазида в азотной матрице при 12 K. Методом ИК-спектроскопии зарегистрировано образование только одного продукта — ими́на **1**.



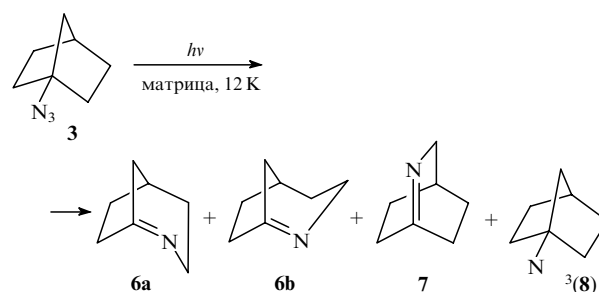
При фотолизе матрично-изолированных азидов, в которых азидная группа присоединена к третичному атому

углерода сложных циклических структур, например к адамантану, бицикло[2.2.2]октану, бицикло[3.2.1]гептану и нонборнану, было зарегистрировано образование очень напряженных циклических иминов.^{64–68} Наиболее детально исследована матричная фотохимия 1-азидоадамантана (**2**)⁶⁷ и 1-азидонорборнана (**3**).⁶⁸

Низкотемпературный фотолиз азида **2** в аргонных и азотных матрицах, стеклах 3-метилпентана, в полиэтиленовой матрице и в твердом состоянии приводил к напряженному имину **4**, который был охарактеризован по ИК-спектрам, ЭСП, спектрам КР и кругового дихроизма, и только к следовым количествам триплетного 1-нитреноадамантана $^3(5)$, который зарегистрировали по спектру ЭПР при 8210 Гс ($E = 0$, $|D/hc| = 1.69 \text{ см}^{-1}$) и по реакции с CO .⁶⁷ Нагрев матриц (например, до 36 K в случае аргонной матрицы) приводил к димеризации ими́на **4**.



Для облучения 1-азидонорборнана (**3**) в аргонной или полиэтиленовой матрице при 12 K использовали монохроматическое излучение с различными длинами волн, а идентификацию продуктов проводили с помощью ИК-, УФ-спектроскопии, метода ЭПР, а также на основании реакции с метанолом или CO .⁶⁸ Фотолиз азида **3** протекает сложнее, чем фотолиз азида **2**. Зарегистрировано образование иминов трех типов (**6a, b** и **7**) и следовых количеств триплетного нитрена **8**.⁶⁸ Имины **6** и **7** светочувствительны и подвергаются взаимным превращениям, а также разлагаются до неидентифицированных продуктов.

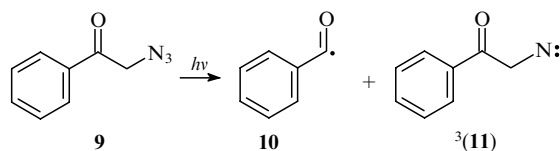


Триплетный нитрен **8** идентифицирован на основании сигнала ЭПР при 8124 Гс ($E = 0$, $|D/hc| = 1.65 \text{ см}^{-1}$), узкой линии в ЭСП при 298 нм и его реакции с CO в аргонной матрице при 36 K.⁶⁸

Поскольку основными первичными продуктами фотолиза алкилазидов в растворах, низкотемпературных стеклах и матрицах инертных газов являются соответствующие ими́ны, было выдвинуто предположение,⁵⁷ что в возбужденном синглетном состоянии алкилазидов отрыв молекулярного азота и образование ими́на происходят согласованно без участия синглетного алкилнитрена в качестве интермедиата. Это предположение до сих пор не удалось экспериментально доказать или опровергнуть.

При облучении алкилазидов в матрицах инертных газов и в низкотемпературных стеклах триплетные алкилнитрены образуются только в следовых количествах, поэтому для их регистрации было предложено использовать сенсibilизированный фотолиз.^{58, 69, 70} Позднее ряд алкилнитренов был получен путем внутримолекулярной сенсibilизации,^{71–73} в том числе в аргонной матрице.⁷³ Например, облучение α -азидоацетофенона (**9**) и его производных приводит к бен-

зоильному радикалу (**10**) (вследствие разрыва α -связи C—C) и триплетному нитрену **11**. В растворе при комнатной температуре преобладает реакция разрыва связи C—C.⁷³ В аргонной матрице при 12 К зарегистрировано только образование нитрена **11**, имеющего полосу поглощения в ближней УФ-области с максимумом при 280 нм.⁷³



Как отмечалось выше, наибольшее число работ в этой области посвящено фотохимии метилазида. Триплетный метилнитрен регистрировали неоднократно как в конденсированной фазе при триплетной сенсibilизации,^{58, 60} так и в газовой фазе в коронном разряде.^{74–77} Первоначально определенные^{58, 60} на основании экспериментов в низкотемпературном стекле параметры расщепления в нулевом поле ($|D/hc| = 1.595 \text{ см}^{-1}$) были признаны сомнительными.⁷⁵ Общеизвестной является величина $|D/hc| = 1.720 \text{ см}^{-1}$, полученная с использованием газовой спектроскопии.⁷⁸

Неоднократно регистрировали ЭСП^{79–82} и спектр люминесценции^{74–77, 78–82} триплетного метилнитрена. Установлено, что переход 0–0 в его ЭСП проявляется при 316.9 нм в азотной матрице⁸⁰ и при 314.3 нм в газовой фазе,⁸¹ что близко к максимуму в ЭСП радикала NH (336 нм).^{41, 42} Из фотоэлектронного спектра аниона CH_3N^- определена величина синглет-триплетного расщепления в метилнитрене ($\Delta E_{\text{ST}} = 1.352 \pm 0.011 \text{ эВ}$ или $130.7 \pm 1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$),⁸³ которое оказалось несколько меньше, чем в радикале NH (1.561 эВ, см. рис. 1).

Таким образом, на основании имеющихся литературных данных нельзя сделать выбор между двумя возможными механизмами фотолиза метилазида. Согласно первому механизму, первичным интермедиатом является синглетный метилнитрен, но его время жизни даже в криогенных матрицах слишком мало (вследствие изомеризации в метиленимин), чтобы он успел релаксировать в основное триплетное состояние. Согласно второму механизму, в возбужденном синглетном состоянии метилазида отрыв молекулярного азота и образование имина происходят согласованно без участия синглетного нитрена в качестве интермедиата. Чтобы понять, является ли $^1[\text{CH}_3\text{N}]$ реальным интермедиатом, т.е. соответствует ли ему минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), был проведен ряд квантово-химических расчетов свойств этой частицы.^{84–93}

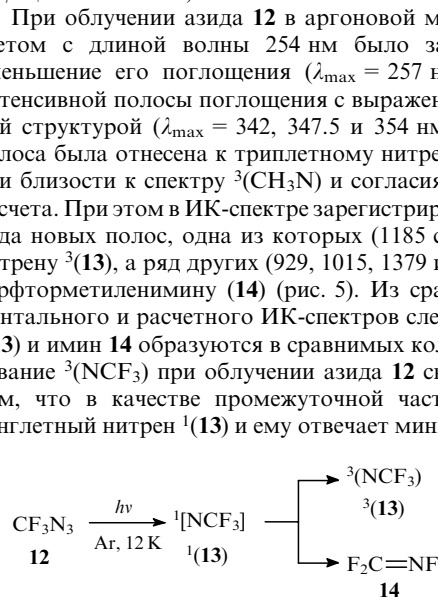
На основании результатов более ранних работ^{84–88} был сделан вывод, что синглетному метилнитрену не отвечает минимум на ППЭ. Однако в этих работах были использованы квантово-химические методы недостаточно высокого уровня с малыми базисными наборами, поэтому в 1990-е гг. расчеты были проведены вновь.^{89–93}

Как и в случае радикала NH, в синглетном метилнитрене, имеющем симметрию C_{3v} , компоненты нижнего синглетного состояния с «закрытой» и «открытой» электронными конфигурациями образуют дважды вырожденное состояние 1E . Последнее подвергается искажению Яна–Теллера, давая состояния $^1A'$ и $^1A''$ (симметрия C_s) с разностью энергий менее $0.04 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.^{86, 93}). В работе⁸⁹ исследовали изомеризацию $^1[\text{CH}_3\text{N}]$ в состоянии $^1A'$, используя метод конфигурационного взаимодействия с двухконфигурационным начальным приближением (TC-CISD + Q) и достаточно большим базисным набором (TZ2P + f), и нашли максимум на ППЭ с величиной барьера $\sim 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тем не менее авторы исследования предположили, что понижение симметрии системы и более точный учет электронной корреляции приведет к исчезновению барьера в соответствии с предыдущими расчетами.^{85, 86}

В 2000 г. была предпринята⁹³ новая попытка установить существование барьера, разделяющего положения $^1[\text{CH}_3\text{N}]$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ на ППЭ. Исследование было выполнено методами CASSCF(12/11) и CASPT2 с использованием базисных наборов cc-pVDZ и cc-pVTZ. Как и ранее,⁸⁹ был найден максимум на ППЭ, энергия которого оказалась выше энергии реагента на $\sim 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в расчетах методом CASSCF и на $16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ согласно расчетам методом CASPT2. Анализ колебаний, рассчитанных методом CASSCF(12/11), показал, что максимум с симметрией C_s является истинным переходным состоянием. Так как метод CASPT2 обычно переоценивает электронную корреляцию, было предположено, что высота барьера изомеризации $^1[\text{CH}_3\text{N}]$ в $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ находится в интервале $11 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁹³). Поскольку реакция высокоэкзотермична ($\Delta H = -348 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, метод CASPT2), переходное состояние является ранним, и связь C—N в нем удлинится всего на $0.01 \text{ \AA}$, а связь C—N укорачивается только на $0.016 \text{ \AA}$.⁹³ Таким образом, согласно результатам наиболее современных расчетов, синглетному метилнитрену все-таки отвечает минимум на ППЭ, однако его образование пока не удалось зарегистрировать даже методом фемтосекундной спектроскопии.⁵⁹

Недавно был исследован⁹⁴ фотолиз трифторметилазида (**12**) методами ИК- и УФ-спектроскопии в аргонной матрице при 12 К и методом ЭПР в поликристаллическом пентане. После облучения раствора азида **12** в поликристаллическом пентане при 6–10 К светом с длиной волны 254 нм был зарегистрирован сигнал ЭПР с центром при 8620 Гс, отнесенный к триплетному трифторметилнитрену (**13**). Параметры этого спектра ($|D/hc| = 1.736 \text{ см}^{-1}$) близки к таковым для нитренов $^3(\text{NH})$ ($|D/hc| = 1.863 \text{ см}^{-1}$)⁹⁵ и $^3(\text{CH}_3\text{N})$ ($|D/hc| = 1.720 \text{ см}^{-1}$).⁷⁸

При облучении азиды **12** в аргонной матрице при 12 К светом с длиной волны 254 нм было зарегистрировано уменьшение его поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ нм}$) и появление интенсивной полосы поглощения с выраженной колебательной структурой ($\lambda_{\text{max}} = 342, 347.5$ и 354 нм) (рис. 4).⁹⁴ Эта полоса была отнесена к триплетному нитрену **13** на основании близости к спектру $^3(\text{CH}_3\text{N})$ и согласия с результатами расчета. При этом в ИК-спектре зарегистрировано появление ряда новых полос, одна из которых (1185 см^{-1}) отнесена к нитрену $^3(\text{13})$, а ряд других (929, 1015, 1379 и 1735 см^{-1}) — к перфторметиленимину (**14**) (рис. 5). Из сравнения экспериментального и расчетного ИК-спектров следует, что нитрен $^3(\text{13})$ и имин **14** образуются в сравнимых количествах. Образование $^3(\text{NCF}_3)$ при облучении азиды **12** свидетельствует о том, что в качестве промежуточной частицы образуется синглетный нитрен $^1(\text{13})$ и ему отвечает минимум на ППЭ.



Согласно расчетам методом CASSCF (8,8)/6-31G*, изомеризация $^1[\text{NCF}_3]$ в имин **14** является экзотермической реакцией ($\Delta H = -193 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁹⁴ Однако она существенно менее экзотермична, чем предполагаемая реакция изомеризации синглетного метилнитрена ($\Delta H = -348 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$),⁹³ что свидетельствует о существенно более высоком барьере изомеризации нитрена $^1(\text{13})$ по сравнению с метилнитреном.

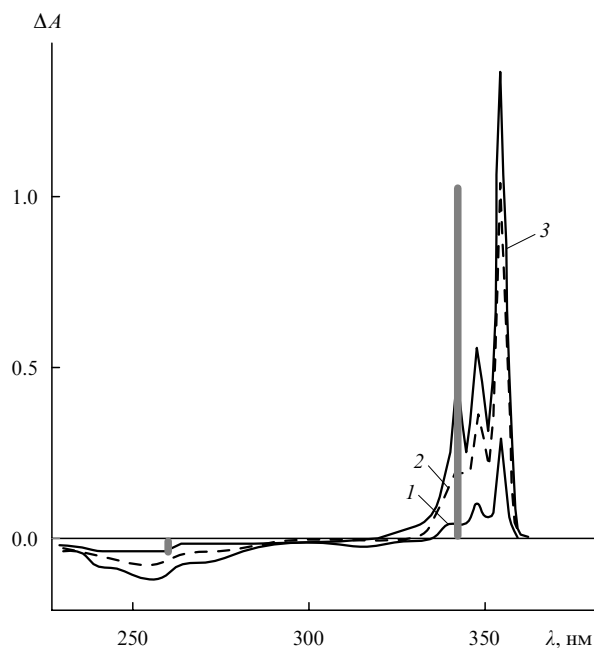


Рис. 4. Дифференциальные электронные спектры поглощения, зарегистрированные после облучения трифторметилазида в аргонной матрице при 12 К в течение 5 (1), 25 (2) и 45 мин (3).⁹⁴ Вертикальные линии показывают положение полос поглощения и их относительные интенсивности в ЭСП триплетного нитрена **13** (положительный пик) и азида **12** (отрицательный пик), рассчитанные методом TD-B3LYP/6-31G*.

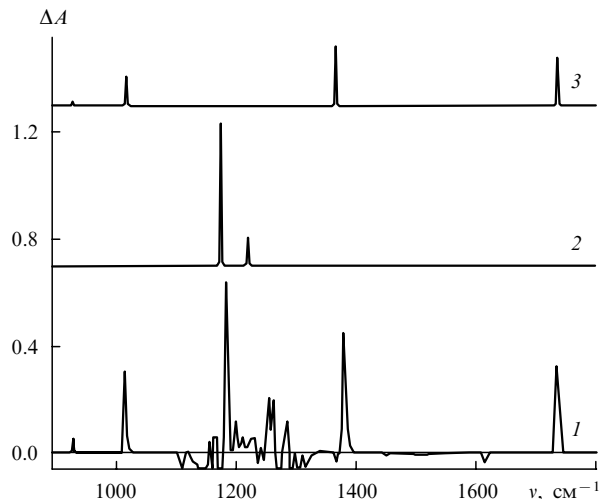
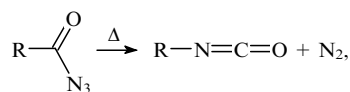


Рис. 5. Дифференциальный ИК-спектр, зарегистрированный после облучения азида **12** в аргонной матрице при 12 К в течение 25 мин (1). ИК-Спектры триплетного нитрена **13** (2) и имина **14** (3), рассчитанные методом B3LYP/6-31G* (калибровочный множитель 0.97) (данные автора).

IV. Фотохимические превращения ацилазидов

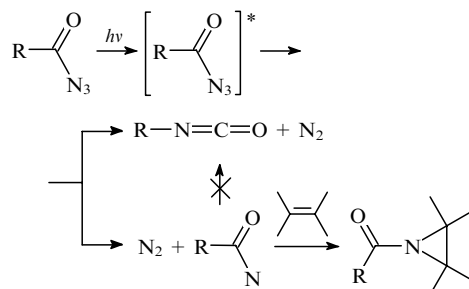
Давно известна и к настоящему времени достаточно хорошо изучена^{39, 96–99} термическая перегруппировка ацилазидов $RC(O)N_3$ в изоцианаты (перегруппировка Курциуса), которая протекает с количественным выходом при температурах 60–80°C.



$R = \text{Alk, Ar.}$

При фотолизе ацилазидов в растворах образуется два типа продуктов: изоцианаты (фотоперегруппировка Курциуса) и продукты реакции карбонилнитренов $RC(O)N$ с растворителем.⁹⁸ Например, при термоллизе пивалоилазида $(\text{Bu}^t\text{C}(\text{O})\text{N}_3)$ в циклогексане образуется соответствующий изоцианат с выходом 99.4%.^{100, 101} При фотолизе $\text{Bu}^t\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ выход изоцианата составляет всего 40% как в инертных растворителях, так и в алкенах, которые реагируют с ацилнитренами, давая соответствующие азиридины.^{100, 101} С близкими выходами (40–50%) образуются изоцианаты при фотолизе бензоилазида и ряда его производных как в инертных растворителях, так и в растворителях, дающих аддукты с ацилнитренами.^{102, 103}

На основании этих фактов был сделан вывод, что при фотолизе ацилазидов изоцианаты и ацилнитрены образуются независимо и ацилнитрены не изомеризуются в изоцианаты.^{98, 100–103}



$R = \text{Alk, Ar.}$

При фотолизе и термоллизе алкокси- и арилоксикарбонилазидов $ROC(O)N_3$ в основном образуются продукты, предшественниками которых являются соответствующие нитрены $ROC(O)N$.⁹⁸ Выход изоцианатов и продуктов их превращений обычно невелик.

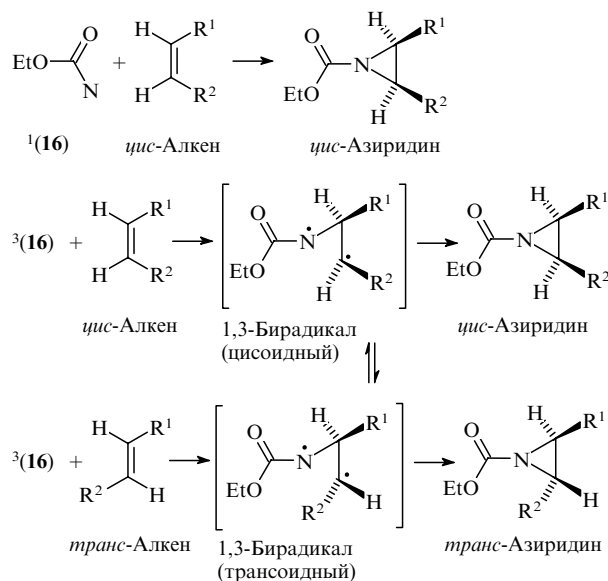
Наибольшее внимание в литературе уделено этоксикарбонилазиду **15**. На основании анализа продуктов был сделан вывод, что при его термоллизе образуется этоксикарбонилнитрен (**16**) в синглетном состоянии, который стереоспецифично реагирует с алкенами, давая соответствующие азиридины (схема 1), и релаксирует в основное триплетное состояние $^3(\mathbf{16})$.^{98, 104, 105} Триплетный нитрен $^3(\mathbf{16})$ также реагирует с алкенами, но уже не стереоспецифично (возможно, через образование промежуточного бирадикала) (см. схему 1).⁹⁸

При фотолизе азида **15** выход продуктов, образующихся в реакции нитренов, составил ~70%.^{104, 105} Анализ получающихся азиридинов свидетельствует о появлении в первичном процессе одновременно синглетного $^1(\mathbf{16})$ и триплетного $^3(\mathbf{16})$ нитренов в соотношении 2 : 1.^{98, 105} Синглетный нитрен $^1(\mathbf{16})$ также внедряется в связи C–H алканов, связи O–H спиртов, присоединяется к алкинам и бензолу с образованием азефина.⁹⁸

Триплетная природа основного состояния нитрена **16** подтверждена регистрацией спектра ЭПР в низкотемпературных стеклах ($|D/hc| = 1.603 \text{ см}^{-1}$, $|E/hc| = 0.0215 \text{ см}^{-1}$).⁶⁰ Аналогичный спектр ($|D/hc| = 1.65 \text{ см}^{-1}$, $|E/hc| = 0.024 \text{ см}^{-1}$) был зарегистрирован для триплетного (4-ацетилфеноксикарбонил)нитрена.^{106, 107}

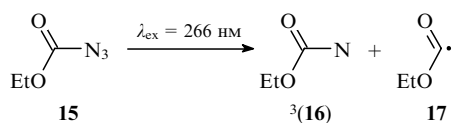
Недавно фотохимия азида **15** была изучена¹⁰⁸ методом лазерного импульсного фотолиза ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ нм}$) в фреоне $(\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2)$ при комнатной температуре. Зарегистриро-

Схема 1



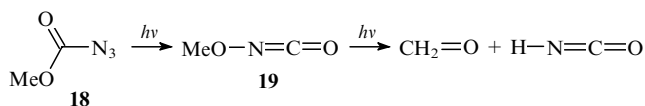
R = Alk, Ar.

вано образование по крайней мере двух интермедиатов: триплетного нитрена **16** ($\lambda_{\max} = 400$ нм, время жизни $\tau = 1.5$ мкс) и этоксикарбонильного радикала **17** ($\lambda_{\max} = 333$ нм, $\tau = 0.4$ мкс). Триплетный нитрен **16** реагировал с тетраметилэтиленом ($k = 3 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹) и триэтилсиланом ($k = 1 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹).¹⁰⁸



Исследован также фотолиз (4-ацетилфенокси)карбонил-азида.^{106, 107} В этом случае обнаружены только продукты реакции соответствующего нитрена, а изоцианат и продукты его превращений не зарегистрированы.¹⁰⁷

Фотохимия метоксикарбонил-азида (**18**) и его дейтеро-производного была изучена в матрицах инертных газов при 4 и 10 К.^{109, 110} В ИК-спектре продуктов наблюдались характерные линии, отнесенные к метоксиизоцианату (**19**) и продуктам его дальнейших превращений — формальдегиду и изоциановой кислоте.



Триплетный метоксикарбонилнитрен авторам зарегистрировать не удалось.¹¹⁰ Это могло быть связано с фотохимическим превращением последнего в изоцианат.

Таким образом, фотохимические реакции азидов ROC(O)N₃ (R = Alk, Ar) изучены недостаточно, необходимо более тщательное их исследование методом матричной изоляции. Однако анализ продуктов указывает на то, что при фотолизе и термоллизе таких азидов с высоким выходом образуются соответствующие нитрены.^{98, 101, 102, 104–108} имеющие основное триплетное состояние.^{60, 106–108}

Как отмечалось в начале данного раздела, фотолиз ацилазидов RC(O)N₃ (R = Alk, Ar) приводит к образованию изоцианатов с достаточно высоким выходом.⁹⁸ В отличие от фотолиза азидов ROC(O)N₃, при фотолизе азидов RC(O)N₃

не зарегистрированы спектры ЭПР ацилнитренов в триплетном состоянии. Понять особенности фотолиза карбонил-содержащих азидов и объяснить необычные свойства соответствующих нитренов удалось благодаря использованию метода матричной изоляции^{38, 40} в сочетании с результатами квантово-химических расчетов.^{38–40, 99, 111, 112}

Среди ацилазидов наиболее изучен бензоилазид (**20**).^{38–40, 102, 103, 113–116} В ранних работах^{102, 103, 113–116} было показано, что при его фотолизе наряду с продуктом фотоперегруппировки Курциуса — фенилизотиоанатом (**21**, выход ~40%) — образуются продукты реакций синглетного бензоилнитрена (**22**) с алкенами, сульфидами и т.д. При этом прямой и триплетно-сенсibilизированный фотолиз бензоилазида в алкенах приводит к одним и тем же продуктам, характерным для реакций нитрена **1(22)**.^{115, 116} Зарегистрировать спектр ЭПР триплетного бензоилнитрена при фотолизе бензоилазида в стеклообразующих растворителях не удалось.^{60, 70}

С целью выяснения мультиплетности основного состояния ароилнитренов предпринято^{106, 107, 117, 118} детальное исследование фотохимии 2-нафтоилазида (**23**) и ряда ацетил- и нитропроизводных бензоилазида, в том числе с привлечением метода лазерного импульсного фотолиза. Как и в случае бензоилазида, при облучении азида **23** зарегистрировано образование соответствующего изоцианата (~50%) и продуктов реакции синглетного 2-нафтоилнитрена (**24**) с алкенами и циклогексаном (~45%). При триплетной сенсibilизации также образуются продукты, характерные для реакций нитрена **1(24)**.¹⁰⁶ Спектр ЭПР триплетного нитрена **24** зарегистрировать не удалось. Аналогичные результаты получены при фотолизе ацетил- и нитропроизводных бензоилазида. Хотя авторам не удалось зарегистрировать синглетные ароилнитрены спектроскопическими методами, в целом полученные ими данные оставляют мало сомнений в синглетном характере основного состояния ароилнитренов.^{106, 107, 117, 118} Однако объяснения этого необычного факта не было дано.

Чтобы понять, почему ароилнитрены могут иметь основное синглетное состояние, мы провели расчеты величины синглет-триплетного расщепления ($\Delta E_{\text{СТ}}$) для нитренов **22** и **24** методом V3LYP.¹¹¹ Найдено, что величина $\Delta E_{\text{СТ}}$ мала (~21 кДж·моль⁻¹), однако, согласно расчетам, триплетное состояние является основным. Напомним, что для простейшего нитрена NH $\Delta E_{\text{СТ}} = 150.6$ кДж·моль⁻¹, а для CH₃N — 130.7 кДж·моль⁻¹. Причина значительной стабилизации синглетного состояния по отношению к триплетному в ароилнитренах состоит в особом характере связывания между атомами азота и кислорода, в результате чего структура синглетной нитреноидной частицы становится промежуточной между структурами нитрена и оксазина.¹¹¹

Поняв природу синглетной нитреноидной частицы, мы предприняли исследование фотолиза бензоилазида методом матричной изоляции с целью ее регистрации спектроскопическими методами.³⁸ После 2 мин облучения в аргонной матрице светом с длиной волны 254 нм ЭСП азида **20** исчезает и появляется новая полоса с максимумом около 300 нм (рис. 6, спектр 1). Одновременно в ИК-спектре практически полностью исчезают полосы поглощения азиды **20** и появляются новые полосы, среди которых заметно выделяется поглощение при ~2270 см⁻¹, принадлежащее фенилизотиоанату.³⁸ Последующее облучение светом с длиной волны 313 нм приводит к исчезновению полосы поглощения в УФ-спектре (см. рис. 6, спектр 2). В то же время в ИК-спектре интенсивность одних пиков значительно уменьшается, а других — растет (рис. 7, спектр 1).

Таким образом, в ходе фотолиза бензоилазида образуются как минимум два продукта, один из которых имеет

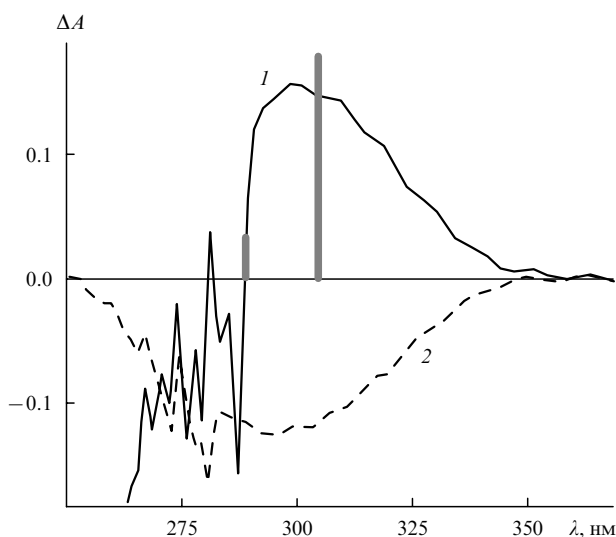


Рис. 6. Электронные спектры поглощения соединения **20** при облучении светом с $\lambda = 254$ нм в течение 2 мин в аргоновой матрице при 12 К (**1**) и того же образца после облучения в течение 8 мин светом с $\lambda = 313$ нм (**2**).³⁸

Вертикальные линии показывают положение и относительную интенсивность полос поглощения нитрена **1(22)**, рассчитанные методом CASSCF/CASPT2.

поглощение с максимумом при ~ 300 нм и после облучения светом с длиной волны 313 нм превращается в другой продукт. Большинство линий в экспериментальном ИК-спектре, зарегистрированном через 8 мин облучения, хорошо согласуются с расчетным спектром изоцианата (см. рис. 7, спектр **2**), за исключением одной достаточно интенсивной полосы при 1193 см^{-1} , которая отсутствует в расчетном спектре.³⁸ В работе¹¹⁹ воспроизведены наши результаты^{38, 40} и не иден-

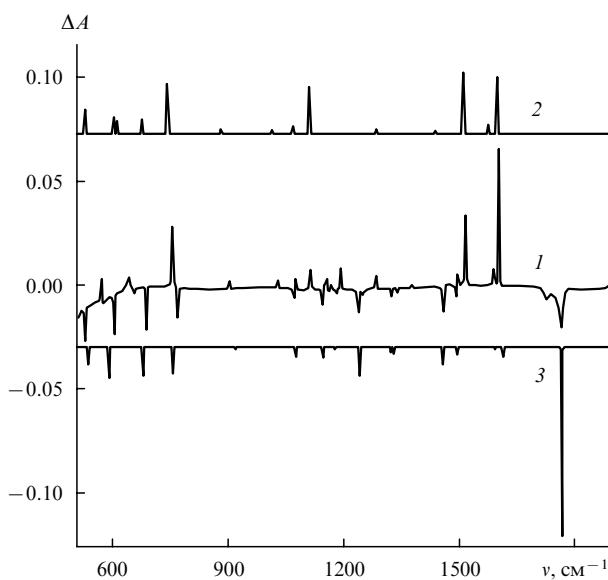
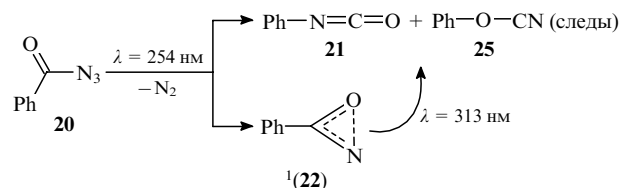


Рис. 7. Разностный ИК-спектр продуктов фотолиза бензоилазида светом с $\lambda = 254$ нм в течение 2 мин и последующего облучения в течение 8 мин светом с $\lambda = 313$ нм в аргоновой матрице при 12 К (**1**). Положение и относительная интенсивность полос ИК-спектра поглощения изоцианата **21** (**2**) и нитрена **1(22)** (**3**), рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) (корректирующий множитель 0.97).^{38, 40}

тифицированная нами полоса отнесена к фенилцианату (**25**), который образуется в небольшом количестве. Таким образом, конечными продуктами являются изоцианат **21** и следовые количества цианата **25**.^{40, 119}



Полоса в ЭСП при 300 нм (см. рис. 6, спектр **1**) принадлежит синглетной нитреноидной частице **1(22)**, которая на самом деле имеет структуру, промежуточную между структурами нитрена и оксазирина. Согласно расчету методом CASSCF/CASPT2, два наиболее интенсивных перехода в спектре оптического поглощения частицы **1(22)** имеют максимумы при 306 и 290 нм (см. рис. 6). Кроме того, в расчетном спектре присутствует полоса, отвечающая переходу в первое возбужденное состояние с максимумом при 513 нм и очень низкой интенсивностью. Она обусловлена возбуждением электрона с π -орбитали аллильного типа на σ^* -орбиталь очень слабой связи N—O.

Расчетный ИК-спектр частицы **1(22)** также прекрасно согласуется с экспериментальным ИК-спектром промежуточной частицы с максимумом поглощения при 300 нм (см. рис. 7, спектр **1**, отрицательные пики).

Из начального наклона кинетических кривых образования продуктов **21** и **1(22)** при облучении ($\lambda = 254$ нм) можно оценить соотношение их выходов в первичном процессе как 64 : 36.³⁸

Таким образом, использование метода матричной изоляции в сочетании с квантово-химическими расчетами позволило понять необычную природу синглетных ароилнитренов.

Отметим, что расчету свойств простейших ацилнитренов HC(O)N и HOC(O)N было посвящено большое число работ.^{38–40, 99, 111, 112, 120–127} В ранних работах^{120–124} были использованы квантово-химические методы недостаточного высокого уровня, поэтому полученные в них результаты не согласуются с современными представлениями об электронной и геометрической структуре ацилнитренов. В 1999 г. были проведены детальные исследования ППЭ модельных систем CHNO¹²⁵ и CH₂NO¹²⁶ высокоточными методами G2, CASSCF, CASPT2 и QCISD(T). Найдено большое число локальных минимумов и переходных состояний между этими минимумами, в том числе локализованы структуры триплетного формилнитрена и синглетного циклического оксазирина с очень длинной связью N—O (1.73 Å). Согласно расчетам методом G2, синглетная частица имеет энергию ниже, чем триплетная, на 12 кДж·моль^{–1} (см.¹²⁶). В свою очередь, согласно расчетам методами CASPT2/cc-pVTZ и QCISD(T)/cc-pVTZ (с геометрией CASSCF/cc-pVTZ), энергия триплетного состояния ниже энергии синглетного на 16 и 3 кДж·моль^{–1} соответственно.¹²⁶ Известно,^{127–129} что метод CASPT2 недооценивает энергию систем с «открытой» электронной конфигурацией (в данном случае триплетного состояния) по сравнению с «закрытыми» конфигурациями (в данном случае синглетной частицей) на 13–17 кДж·моль^{–1}. Проведенные нами расчеты методом CCSD(T) с экстраполяцией на бесконечный базис³⁸ предсказывают, что синглетное состояние по энергии лежит ниже триплетного на 3 кДж·моль^{–1}. Для ацетилнитрена (MeC(O)N), согласно недавним расчетам высокоточным методом CBS-QB3, синглетное состояние по энергии лежит ниже триплетного на ~ 17 кДж·моль^{–1} (см.³⁹).

Кроме того, было показано,^{38–40} что расчеты методом B3LYP существенно (на ~ 38 кДж·моль⁻¹) завышают энергию синглетной частицы по сравнению с триплетным нитреном. Поэтому синглетная нитреноидная частица ¹(22) должна иметь энергию на ~ 17 кДж·моль⁻¹ ниже, чем триплетная частица ³(22), что согласуется с ее регистрацией в аргонной матрице.

В случае простейшего нитрена HOC(O)N проведенные нами расчеты методом CCSD(T) с экстраполяцией на бесконечный базис⁴⁰ показали, что как для *син*-, так и для *анти*-ротамеров триплетное состояние является основным, а синглетная нитреноидная частица по энергии лежит выше на 26 и 16 кДж·моль⁻¹ соответственно. Для метоксикарбонилнитрена основным также является триплетное состояние, и, согласно данным метода CBS-QB3, синглетное состояние выше по энергии на 23.8 кДж·моль⁻¹ (см.³⁹).

Величины синглет-триплетного расщепления нитренов ROC(O)N и RC(O)N различаются вследствие меньшего связывания атомов азота и кислорода в ¹A'-состоянии первых, что проявляется в удлинении связи N—O. Маловероятно, что атом кислорода алкокси- или арилоксигруппы может препятствовать σ -связыванию атомов азота и кислорода CON-фрагмента. Мы полагаем, что происходит уменьшение π -связывания между этими атомами вследствие увеличения π -системы в присутствии OR-группы.

В литературе существует сложившееся представление, которое отражено во всех учебниках и многих обзорах,^{21, 22, 26–33} что для синглетных нитренов характерны реакции присоединения к двойным связям и внедрения по связям C—H, O—H и N—H. Однако на самом деле продукты этих реакций были зарегистрированы только для ацилнитренов и, как будет показано в следующем разделе, перфторзамещенных фенилнитренов. Но такие синглетные нитрены не относятся к «обычным» нитренам. По своей электронной структуре и геометрии эти нитреноидные частицы являются оксазиринами, хотя связь N—O в них (1.7–1.8 Å) существенно длиннее обычной (~ 1.5 Å).

Проведенные расчеты показали,^{39, 40} что рассмотренные реакции (присоединения по двойной связи, внедрения по связям) нитреноидных частиц необычной структуры проходят с малой или вообще нулевой энергией активации. Недавно экспериментально изучена³⁹ температурная зависимость константы скорости реакции нитрена ¹(22) с гекс-1-еном в фреоне. Оказалось, что скорость этой реакции практически не зависит от температуры, измерена даже небольшая отрицательная энергия активации ($E_a = -0.25$ кДж·моль⁻¹).

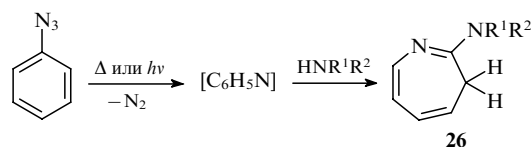
V. Фотохимические превращения арилазидов

Как отмечено во введении, в последние 10 лет был достигнут значительный прогресс в понимании фотохимических превращений арилазидов. Связано это в основном с тем, что удалось зарегистрировать первичные продукты их фотолиты — синглетные арилнитрены — и изучить их реакционную способность.^{34–37} Для анализа спектроскопических и кинетических данных были использованы квантово-химические расчеты высокого уровня (CASSCF/CASPT2).^{34–37} Взаимное дополнение теории и эксперимента в изучении свойств фенилнитрена и его простых производных проиллюстрировано в обзорах^{34, 36}. Детально рассмотрены кинетические и спектроскопические свойства короткоживущих (~ 100 пс–100 нс) синглетных арилнитренов.^{35, 37} В то же время исследованиям, выполненным с использованием метода матричной изоляции, не было уделено достаточного внимания. Кроме того, в самое последнее время был опубликован ряд работ^{130–133} по исследованию фотолиты арил-

гетероарилазидов методом матричной изоляции, которые позволили лучше понять особенности этих процессов.

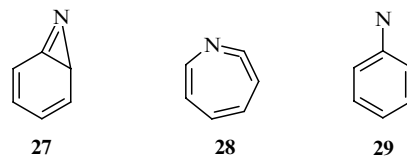
1. Фотохимия фенилазида

Фотохимии простейшего арилазида — фенилазида — в литературе уделено наибольшее внимание. Долгое время при его фотолитизе и термолитизе удавалось обнаружить только продукты осмоления.^{21, 27} Однако при термолитизе¹³⁴ и фотолитизе¹³⁵ фенилазида в присутствии анилина или диэтиламина (ДЭА) с высоким выходом (не менее 70%) образовывались соответствующие азепины **26**. Было постулировано, что термолитиз и фотолитиз фенилазида ведет к отщеплению молекулярного азота и образованию интермедиата [C₆H₅N].^{134, 135}



$R^1 = R^2 = \text{Et}$; $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$.

Предполагалось, что частицей, реагирующей с аминами, является бензацирин (**27**) либо циклический кетенимин (1-азациклогепта-1,2,4,6-тетраен или 1,2-дидегидроазепин, **28**).^{134, 135} Не исключалось, что их предшественником может быть синглетный фенилнитрен (**29**).



Анализ продуктов, полученных при фотолитизе фенилазида в различных условиях, свидетельствует об образовании всех перечисленных интермедиатов. При понижении концентрации растворов фенилазида осмоление уменьшается и образуется азобензол.^{136, 137} Это свидетельствует о том, что синглетные интермедиаты (соединения **27** и(или) **28**) служат «резервуаром» для триплетных нитренов ³(29), которые либо димеризуются, либо реагируют с исходным азидом, давая в качестве конечного продукта азобензол. К сожалению, прямыми методами, например с помощью лазерного импульсного фотолиты, процесс образования азобензола не изучен.

В 1962 г. был зарегистрирован спектр ЭПР триплетного нитрена ³(29) в стеклообразной матрице при 77 К ($|D/hc| = 0.998$ см⁻¹) и показано, что триплетное состояние этого нитрена является основным.⁶⁹ Вскоре был зарегистрирован низкотемпературный ЭСП нитрена ³(29) в стеклообразной матрице.¹³⁸ Более поздние исследования¹³⁹ показали, что этот нитрен при облучении легко изомеризуется в кетенимин **28**.

Считалось, что в ходе нуклеофильного присоединения аминов к бензацирину **27** предпочтительно образуются замещенные 3H-азепины **26**.^{134, 140–142} Наблюдаемый в экспериментах по импульсному фотолитизу спектр промежуточного поглощения также относили к соединению **27**.^{140–142}

Ситуация изменилась, когда при фотолитизе фенилазида в аргонной матрице был зарегистрирован¹⁴³ кетенимин **28**. Облучение фенилазида в аргонной матрице при 8 К светом с $\lambda > 360$ нм (или $\lambda > 216$ нм) приводило к образованию продукта с интенсивной полосой в ИК-спектре при 1895 см⁻¹, которая характерна для гетерокумуленовых структур ($-\text{N}=\text{C}=\text{C}-$).

Оказалось, что кетенимин **28** нестабилен при дальнейшем облучении ($\lambda > 360$ нм), однако образования бензацирина **27**

не происходило.¹⁴³ При более тщательном исследовании¹⁴⁴ фотолиза фенилазида и его ¹⁵N-меченого аналога в аргоновой и неоновой матрицах при 12 К было зарегистрировано появление в ИК-спектре по крайней мере 40 новых полос, 11 из которых отнесены к соединению **28**.¹⁴⁴ Отнесение остальных полос не было проведено, однако авторы предположили, что они принадлежат продуктам фотолиза кетенимина. Кроме того, при облучении ($\lambda > 216$ нм) фенилазида в аргоновой матрице при 12 К был зарегистрирован¹⁴⁵ спектр ЭПР, характерный для нитрена ³(**29**) ($|D/hc| = 1.027$ см⁻¹, $E = 0$ см⁻¹).

Тщательные исследования продуктов фотолиза фенилазида в органических растворителях в широком температурном интервале (77–293 К) совместно с регистрацией ЭСП, спектров ЭПР и люминесценции продуктов фотолиза позволили сделать вывод,¹³⁹ что при 77 К основным продуктом является триплетный нитрен **29**.

Методами времязрешенной ИК-спектроскопии и импульсного фотолиза было убедительно доказано,^{146, 147} что кетенимин **28** ($\lambda_{\max} \approx 350$ нм, $\nu_{\max} = 1889$ см⁻¹) является промежуточным продуктом фотолиза, регистрируемым в импульсных экспериментах при комнатной температуре. Именно этот кетенимин реагирует с ДЭА, давая промежуточный 1*H*-азепин, который затем превращается в конечный продукт — 3*H*-азепин (**26**).^{146, 147}

Таким образом, результаты, полученные для растворов и матриц инертных газов, с одной стороны, и для низкотемпературных стекол — с другой, существенно различаются. В стеклах основным продуктом являлся триплетный нитрен **29**, а в растворах при комнатной температуре и в матрицах инертных газов при ~ 10 К — кетенимин **28**. Для объяснения противоречия было выдвинуто две гипотезы.¹³⁹ Согласно первой гипотезе, в матрицах инертных газов происходит вторичный фотолиз нитрена ³(**29**), приводящий к кетенимину **28**. В соответствии со второй, первичный интермедиат — колебательно-возбужденный синглетный нитрен ¹(**29**) — не успевает релаксировать в основное колебательное состояние и быстро изомеризуется в кетенимин.

С целью выяснения причин данного противоречия были предприняты новые исследования фотолиза фенилазида в условиях матричной изоляции и в низкотемпературных стеклах.^{148, 149} Облучение в азотной или аргоновой матрицах при 12 К светом с длиной волны 334 нм приводило к появлению только небольшого количества соединения **28**, в основном происходило образование другой частицы, ИК-спектр которой был отнесен к нитрену ³(**29**).¹⁴⁸ Облучение нитрена ³(**29**) длинноволновым светом (485 нм или > 450 нм) вызывало его превращение в кетенимин **28**, который, в свою очередь, можно было превратить в нитрен ³(**29**) облучением светом с $\lambda = 334$ нм. Было установлено,¹⁴⁸ что соотношение концентраций нитрена и кетенимина на начальных временах облучения ($\lambda = 334$ нм) составляет $\sim 4:1$ во всех матрицах (азотной, аргоновой и в стеклообразном 2-метилбутане). Было сделано предположение,¹⁴⁸ что кетенимин **28** образуется из колебательно- или электронно-возбужденного состояния синглетного нитрена ¹(**29**).

В работе¹⁴⁹ также исследовано влияние природы матрицы (Ag, CH₄ и 3-метилпентан) на фотолиз фенилазида, но при облучении более коротковолновым светом ($\lambda = 280 \pm 5$ нм). Авторы пришли к заключению, что образование нитрена ³(**29**) предпочтительнее в матрицах CH₄ и 3-метилпентана, чем в аргоновой матрице. Этот эффект они объяснили более быстрой релаксацией колебательно-возбужденного синглетного нитрена ¹(**29**) в многоатомных растворителях по сравнению с одноатомной аргоновой матрицей.

Для примера на рис. 8 и 9 приведены спектры, зарегистрированные нами при облучении фенилазида в аргоновой

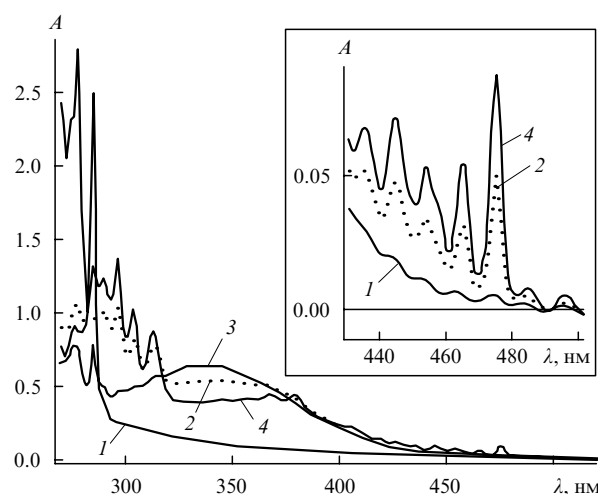


Рис. 8. Электронные спектры поглощения исходного фенилазида в аргоновой матрице (с 10% азота для улучшения оптических свойств) при 12 К (1) и образца после облучения: $\lambda = 254$ нм, 10 мин (2); видимый свет ($\lambda > 455$ нм), 15 мин (3); УФ-излучение ($\lambda = 334$ нм), 130 мин (4).

матрице. При коротковолновом облучении ($\lambda = 254$ нм) образуется смесь нитрена ³(**29**), имеющего хорошо разрешенный спектр в областях 290–320 и 430–480 нм, и кетенимина **28** с характерной широкой полосой с $\lambda_{\max} = 340$ нм (рис. 8, спектр 2). Дальнейшее облучение видимым светом ($\lambda > 455$ нм, 15 мин) приводит к практически полному исчезновению поглощения нитрена ³(**29**) и усилению поглощения кетенимина **28** (рис. 8, спектр 3). В результате последующего облучения светом с $\lambda = 334$ нм возрастает поглощение нитрена ³(**29**) (рис. 8, спектр 4).

Из рис. 9 видно, что все линии в экспериментальном ИК-спектре продуктов фотолиза могут быть отнесены к

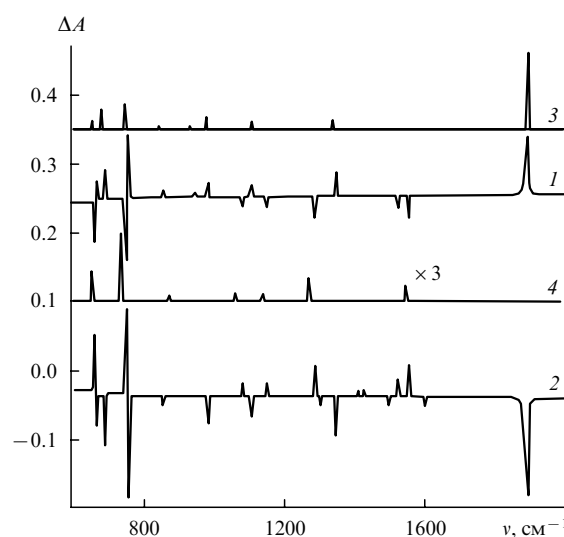


Рис. 9. ИК-Спектры предварительно облученного ($\lambda = 254$ нм, 10 мин) матрично-изолированного фенилазида (аргоновая матрица с 10% азота, 12 К) после облучения в течение 15 мин видимым светом ($\lambda > 455$ нм) (1) и после УФ-облучения ($\lambda = 334$ нм) в течение 130 мин (2).

ИК-Спектры кетенимина **28** (3) и триплетного нитрена **29** (4), рассчитанные методом B3LYP/6-31G* (корректирующий множитель 0.9614).

нитрену ³(**29**) и кетенимину **28**, причем наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных ИК-спектров обоих интермедиатов. Из этого рисунка также очевидно, что при облучении видимым светом (спектр 1) происходит превращение нитрена ³(**29**) в кетенимин, а при облучении УФ-светом кетенимин **28**, наоборот, переходит в нитрен ³(**29**).

В предположении, что при фотолизе образуются только продукты **27** и ³(**29**), что согласуется с наблюдаемым ИК-спектром, можно рассчитать индивидуальные ЭСП этих соединений (рис. 10). При этом расчетные ЭСП данных интермедиатов хорошо согласуются с экспериментом. Отметим, что в полосу поглощения триплетного фенилнитрена в области 270–320 нм существенный вклад вносят переходы электрона неподеленной пары на ОЗМО π-типа ($\lambda_{\text{calc}} = 289$ нм) и ОЗМО p_x-типа, лежащую в плоскости кольца ($\lambda_{\text{calc}} = 287$ нм). Аналогичными переходами обусловлены спектры простейших нитренов ³(NH) ($\lambda_{\text{max}} = 336$ нм)^{41,42} и ³(CH₃N) (316.9 нм).⁸⁰

В отличие от данных работы¹⁴⁸, согласно которым при фотолизе фенилазида светом с длиной волны 334 нм в качестве первичных продуктов образуются соединения ³(**29**) и **28** в соотношении 4:1, по нашим данным, при облучении более коротковолновым светом ($\lambda = 254$ нм) соотношение первичных продуктов составляет ~0.5:1, т.е. предпочтительным становится образование кетенимина **28**. Этот факт указывает на то, что последний действительно образуется в ходе изомеризации колебательно-возбужденного синглетного нитрена **29**, и согласуется с результатами недавних исследований фотолиза фенилазида и ряда его производных в растворе при комнатной температуре методами фемтосекундной электронной абсорбционной спектроскопии^{151–154} и фемтосекундной ИК-спектроскопии.¹⁵⁵ Было обнаружено, что диссоциация связи N–N во всех исследованных арил-азидах происходит в фемтосекундном временном диапазоне (порядка 100–500 фс).^{151–154} Например, при фотодиссоциации бифенил-4-илазида ($\lambda_{\text{ex}} = 266$ нм) время образования синглетного бифенил-4-илнитрена в ацетонитриле состав-

ляет ~100 фс, а в случае бифенил-2-илазида время образования соответствующего нитрена — 280 ± 150 фс.^{152,153} Получающиеся синглетные арилнитрены (в том числе и нитрен ¹(**29**)) являются колебательно-возбужденными, причем избыток колебательной энергии тем выше, чем более коротковолновое излучение используется для фотовозбуждения. Колебательная релаксация в ацетонитриле происходит за время порядка 10 пс (для синглетного бифенил-4-илнитрена^{152,153} и 3,5-дихлорбифенил-2-илнитрена в циклогексане¹⁵¹ время релаксации оказалось равным 11 пс).

Теоретический анализ¹⁵³ сечения ППЭ вдоль координаты реакции, отвечающей элиминированию молекулярного азота, в основном (S_0) и двух возбужденных синглетных состояниях (S_1 и S_2) арилазидов позволил предположить, что первое возбужденное состояние (S_1), вероятно, является диссоциативным. Второе возбужденное состояние (S_2) является связанным, и его геометрия близка к таковой для состояния S_0 . При этом при поглощении УФ-излучения возбуждение происходит в состояние S_2 , и время образования колебательно-возбужденного синглетного арилнитрена (< 500 фс) отвечает времени внутренней конверсии в диссоциативное состояние S_1 . Было также обнаружено,¹⁵³ что поверхности S_1 и S_0 пересекаются. Следовательно, S_1 -состояние арилнитренов может дезактивироваться в основное состояние. Это объясняет, почему при столь высокой скорости образования арилнитренов квантовый выход фотодиссоциации может быть существенно меньше единицы; например, для фенилнитрена он близок к 0.5 и не зависит от температуры (300 и 77 К).³¹

Образующийся при диссоциации арилазида синглетный арилнитрен (например, ¹(**29**)), имеющий значительный запас колебательной энергии, может легко преодолеть потенциальный барьер. Действительно, методом ИК-спектроскопии с фемтосекундным временным разрешением было установлено, что при комнатной температуре в ацетонитриле часть кетенимина **28** образуется очень быстро, причем также в колебательно-возбужденном состоянии.¹⁵⁵ Образование кетенимина и его колебательная релаксация происходят в диапазоне времен 10–50 пс. К сожалению, разделить эти два процесса и определить время образования кетенимина не удалось.¹⁵⁵

Предположения о возможности участия в процессе изомеризации колебательно-возбужденного синглетного фенилнитрена ¹(**29**)# высказывались^{139,148} уже давно, хотя подтвердить эту гипотезу удалось совсем недавно.¹⁵⁵ Однако с изомеризацией нитрена ¹(**29**)# в кетенимин **28** конкурирует его колебательная релаксация в основное колебательное состояние ¹(**29**), в котором также происходит термически активированная изомеризация этой частицы с образованием кетенимина **28**.^{34–37}

В 1997 г. впервые удалось зарегистрировать спектр синглетного нитрена ¹(**29**) ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм, рис. 11) с временем жизни ~1 нс при комнатной температуре.^{156,157} Кинетика его превращений была детально исследована в широком температурном интервале (170–270 К), что позволило найти одновременно константу скорости его интеркомбинационной конверсии в основное триплетное состояние и активационные параметры реакции изомеризации (A и E_a).¹⁵⁰ Величина наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) уменьшается с понижением температуры до ~170 К, а затем достигает постоянной величины ~ $3.2 \cdot 10^6$ с⁻¹, которая была отнесена¹⁵⁰ к константе скорости интеркомбинационной конверсии (k_{isc}) синглетного нитрена **29** в основное триплетное состояние. Зависимость константы скорости изомеризации $k_R = k_{\text{obs}} - k_{\text{isc}}$ от температуры описывается законом Аррениуса (рис. 12). Получены значения энергии активации ($E_a = 23.4 \pm 1.3$ кДж·моль⁻¹) и предэкспоненциального множителя ($A = 10^{13.1 \pm 0.3}$ с⁻¹).¹⁵⁰

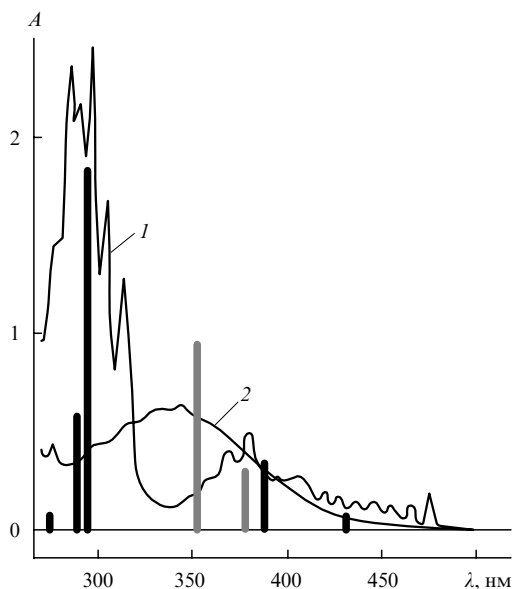


Рис. 10. Электронные спектры поглощения триплетного нитрена **29** (1) и кетенимина **28** (2). Вертикальные линии показывают расчетные положения и относительную интенсивность полос поглощения нитрена ³(**29**) (черные пики, расчет методом CASSCF(12,12)/CASPT2//CASSCF(8,8)/6-31G*)¹⁵⁰ и кетенимина **28** (серые пики, расчет методом B3LYP/6-31+G*).

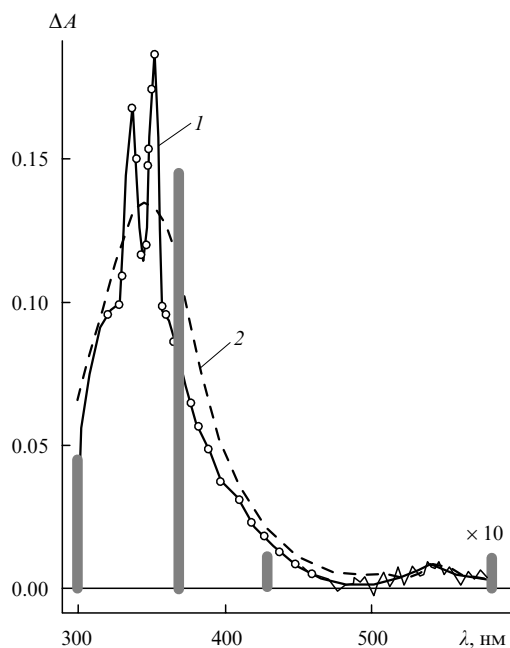


Рис. 11. Спектры поглощения, зарегистрированные после лазерного возбуждения (266 нм, 35 пс) фенилазида в пентане: через 2 нс при 233 К (1) и через 10 нс при 295 К (2).^{150, 156} Вертикальные линии показывают расчетные положения и относительные интенсивности переходов в нитрене $^1(29)$ (метод CASSCF(12,12)/CASPT2 с геометрией, рассчитанной методом CASSCF(8,8)/6-31G*).¹⁵⁰

Константы скорости интеркомбинационной конверсии, оцененные из данных в растворе $((3.2 \pm 0.3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1})$ ¹⁵⁰ и в стеклообразном метициклогексане при 77 К $((3.8 \pm 0.3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1})$,¹⁵⁸ совпадают, подтверждая предположение о независимости k_{isc} от температуры.¹⁵⁰

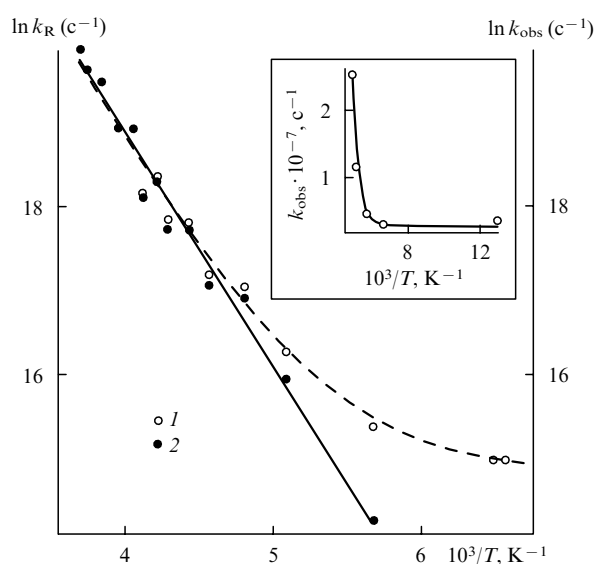


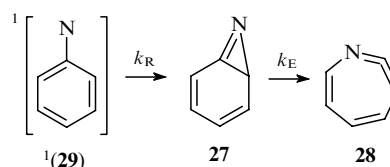
Рис. 12. Зависимости от температуры наблюдаемой константы скорости гибели синглетного нитрена $^1(29)$ (k_{obs}) (1) и константы скорости изомеризации k_R ($k_R = k_{obs} - k_{isc}$) (2) в арренiusовых координатах.¹⁵⁰

На врезке: температурная зависимость константы скорости k_{obs} .

Долгое время общепринятым было представление о том, что синглетный фенилнитрен, как и другие синглетные арилнитрены, имеет «закрытую» электронную конфигурацию (1A_1).^{21, 26–30} Однако сравнительно недавно было показано, что нижнее синглетное состояние нитрена 29 (1A_2) имеет «открытую» электронную конфигурацию, т.е. два электрона с противоположными спинами занимают две разные орбитали — орбиталь π -типа и орбиталь p_x , локализованную на атоме азота и лежащую в плоскости кольца.^{159–161} Возбужденное синглетное состояние 1A_1 лежит выше по энергии на $\sim 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁶²). Заполнение орбиталей и длины связей для трех нижних спиновых состояний нитрена 29 приведены на рис. 13.

Значения величины синглет-триплетного расщепления ($\Delta E_{ST} = 73–76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), полученные в расчетах высокого уровня,^{129, 160, 161, 163} хорошо согласуются с экспериментальными величинами, оцененными методами фотоэлектронной спектроскопии ($75 \pm 8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)¹⁶² и фотоионизационной спектроскопии ($77 \pm 3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹⁶⁴

В 1997 г. квантово-химическими расчетами методом CASSCF/CASPT2 было установлено, что процесс изомеризации нитрена $^1(29)$ в кетенимин 28 является двустадийным.¹²⁹ На первой, лимитирующей, стадии происходит циклизация нитрена в азириин 27 . Второй стадией является раскрытие трехчленного цикла с образованием соединения 28 .



Барьер реакции циклизации, согласно расчетам методом CASPT2, составляет $39 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹²⁹). Однако известно, что этот метод, как правило, переоценивает стабилизацию систем с «открытой» электронной конфигурацией по сравнению с частицами со спаренными электронами¹²⁷ (для аналогичной системы ошибка составила $14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹²⁹)). С учетом этой ошибки получим оценку для барьера реакции циклизации нитрена $^1(29)$ $25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что прекрасно согласуется с измеренной энергией активации процесса изомеризации ($23.4 \pm 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹⁵⁰

Согласно расчетам,¹²⁹ барьер второй стадии ($27 \rightarrow 28$) составляет всего $13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 14). Этот результат согласуется с тем, что азириин 27 не удается зарегистрировать

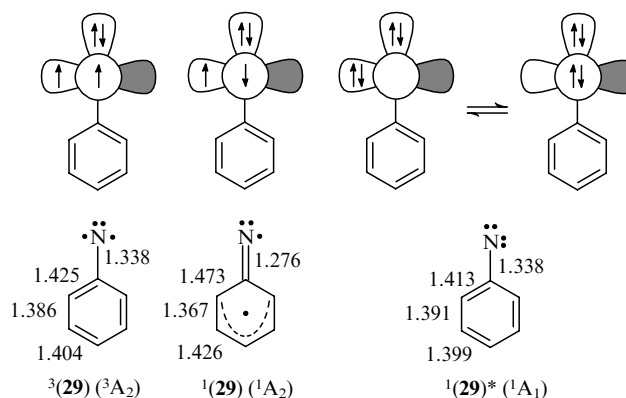


Рис. 13. Заполнение орбиталей нитрена 29 несвязанными электронами и длины связей (в Å) для нижних состояний, рассчитанные методом CASSCF/6-31G*.¹²⁹

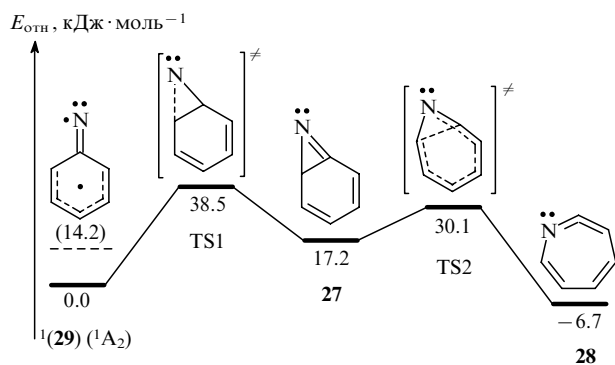
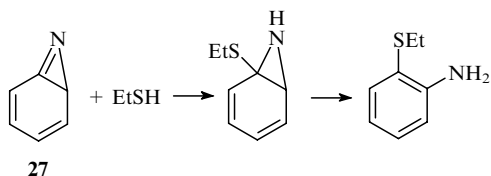


Рис. 14. Энергетика процесса изомеризации синглетного фенилнитрена $^1(29)$, рассчитанная методом CASPT2(8,8)/6-311G(2d,p)//CASSCF/6-31G(d).¹²⁹

TS — переходное состояние.

в импульсных экспериментах.^{139, 146, 147, 150, 156, 157} Хотя время жизни этого интермедиата очень мало, в литературе есть сообщение об образовании продукта его реакции с этантиолом — соответствующего *орто*-замещенного анилина (с выходом 39%) — при фотолизе фенилазида в этантиоле.¹⁶⁵



Механизм фотолиза фенилазида с учетом результатов самых последних исследований^{150, 155–158} представлен на схеме 2.

Изложенные выше данные можно кратко обобщить следующим образом. Фотодиссоциация фенилазида происходит в фемтосекундном временном диапазоне (< 500 фс) с образованием синглетного фенилнитрена в колебательно-возбужденном состоянии $^1(29)^\#$, причем его колебательная релаксация конкурирует с изомеризацией в азепин, который также образуется в колебательно-возбужденном состоянии. Синглетный фенилнитрен в основном колебательном состоянии $^1(29)$ может перейти в основное триплетное состояние

$^3(29)$ (интеркомбинационная конверсия, ISC) или, преодолев барьер, превратиться в бициклический бензазирин **27**, который, в свою очередь, превращается в азепин **28**. При комнатной температуре преобладает реакция изомеризации. При понижении температуры вклад интеркомбинационной конверсии возрастает и становится преобладающим при температурах < 170 K.

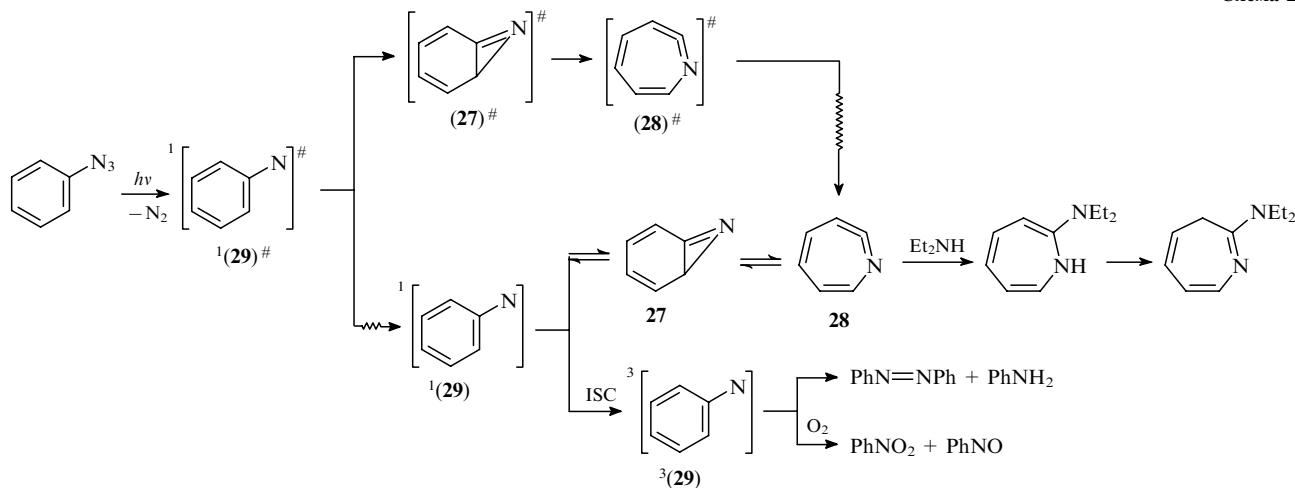
2. Фотохимия производных фенилазида

Достаточное внимание было уделено также исследованию фотохимии простых производных фенилазида, в том числе методом матричной изоляции.^{144, 166–170} В недавних работах^{151, 158, 171–178} были изучены спектроскопия и кинетика реакций замещенных синглетных фенилнитренов в растворах в широком температурном интервале (150–300 K), влияние заместителей детально рассмотрено в обзорах^{35, 37}. Отметим, что влияние заместителей на константу скорости циклизации фенилнитрена в азириин не очень значительно. Например, наличие двух метильных заместителей в *орто*-положении к атому азота приводит к росту барьера реакции за счет стерического эффекта и увеличивает время жизни нитрена при комнатной температуре приблизительно на порядок.¹⁷³ Такие заместители, как циано- и фенильная группа в *пара*-положении, также увеличивают время жизни нитрена.^{176, 178}

Наибольшее влияние на константу скорости циклизации оказывает введение в *орто*-положение к атому азота двух атомов фтора.^{175, 177} Так, время жизни синглетного 2,6-дифторфенилнитрена при комнатной температуре возрастает уже на два порядка. Эффект обусловлен высокой электроотрицательностью атома фтора.^{37, 177} Благодаря достаточно большому времени жизни полифторированные синглетные арилнитрены имеют возможность вступать в бимолекулярные реакции, в том числе внедряться по C–H-связи и присоединяться по двойной связи.^{179–185} Поэтому именно полифторированные арилазиды оказались наиболее перспективными реагентами для фотоаффинной модификации биополимеров^{186–192} и для ковалентной модификации поверхностей полимерных покрытий.^{23–25}

Введение заместителей может привести также к изменению относительных скоростей реакций двустадийного процесса изомеризации синглетного нитрена в соответствующий кетенимин. Например, для бифенил-2-илнитрена и 2,4,6-три(*трет*-бутил)фенилнитрена лимитирующей становится вторая стадия — раскрытие цикла, и удастся зарегистрировать

Схема 2

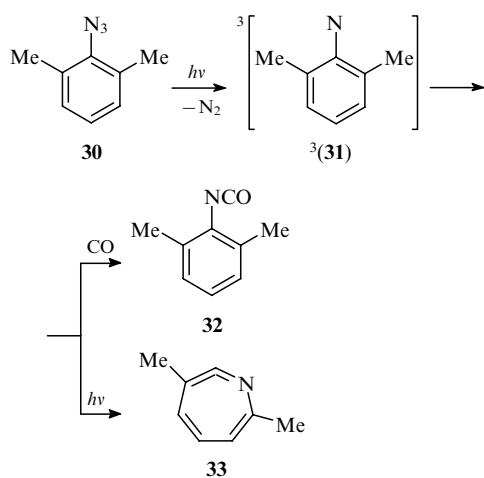


ISC — интеркомбинационная конверсия, $\rightsquigarrow$ — колебательная релаксация.

промежуточное производное азирина **27**.^{158, 178} Все эти эффекты детально проанализированы ранее³⁷ и в данном обзоре не рассматриваются.

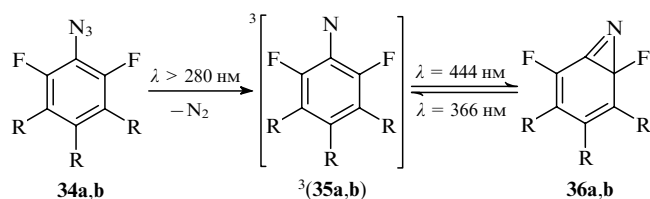
В работе¹⁴⁴ наряду с фотолизом фенилазида исследован фотолиз в азотной и аргоновой матрицах десяти его *para*- и *meta*-производных с заместителями F, Cl, CN, Me, MeO. Во всех случаях в спектре продуктов фотолиза в матрицах при 12 К самой интенсивной является ИК-полоса (или ряд полос) в области 1890–1906 см⁻¹, поэтому сделан вывод, что основными продуктами всегда являются соответствующие производные кетенимина **28**.

В отличие от фотолиза *para*- и *meta*-метилпроизводных фенилазида¹⁴⁴ фотолиз 2,6-диметилфенилазида (**30**) в азотной матрице при 12 К приводит в основном к соответствующему триплетному нитрену ³(**31**), который в присутствии СО образует 2,6-диметилфенилизотиоцианат (**32**).¹⁶⁷ Было зарегистрировано также образование незначительного количества соответствующего кетенимина **33** при УФ-облучении триплетного нитрена.



Аналогичные результаты были получены¹⁶⁶ при фотолизе в азотной матрице перфторфенилазида (**34a**). Основной первичный продукт — перфторфенилнитрен (**35a**) в триплетном состоянии — вступал в фотохимическую реакцию с СО с образованием соответствующего изоцианата. Азирин и кетенимин не были зарегистрированы.¹⁶⁶

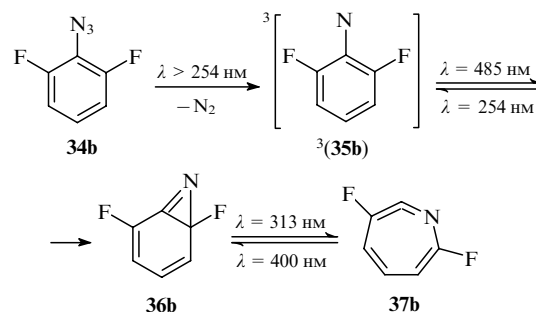
Позднее было подтверждено,¹⁶⁸ что в аргоновой матрице основными продуктами фотолиза перфторфенилазида (**34a**) и 2,6-дифторфенилазида (**34b**) являются соответствующие триплетные нитрены ³(**35a,b**). Однако, в отличие от предыдущего исследования¹⁶⁶, обнаружено, что облучение нитренов ³(**35a,b**) видимым светом ($\lambda = 444$ нм) приводит к образованию соответствующих азиринов **36a,b**. Процесс этот обратим, и при облучении образцов светом с $\lambda = 366$ нм азирины **36** превращаются в соответствующие триплетные нитрены **35**.¹⁶⁸



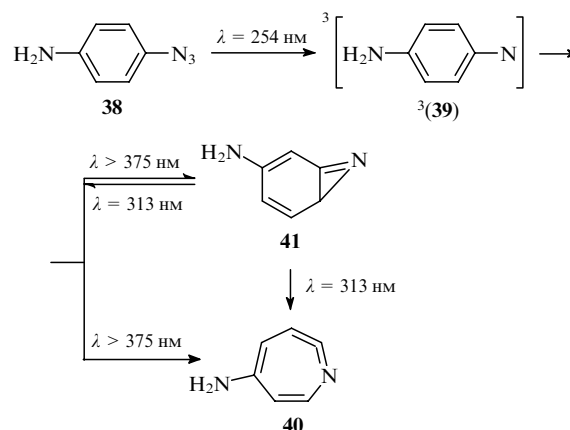
R = F (a), H (b).

Совсем недавно было проведено¹⁶⁹ еще более тщательное исследование фотолиза азида **34b** в аргоновой матрице при 12 К с использованием ИК- и электронной абсорбцион-

ной спектроскопии в сочетании с методами квантовой химии. В отличие от предыдущих работ^{166, 168} обнаружены также взаимные превращения бензазирина **36b** и кетенимина **37b**. Полная схема фотопревращений азида **34b** выглядит следующим образом.



Появление не только соответствующего триплетного нитрена и кетенимина, но и азирина было зарегистрировано¹⁷⁰ при фотолизе *n*-азидоанилина (**38**) в аргоновой матрице при 12 К. Установлено, что облучение триплетного нитрена **39** приводит к образованию не только кетенимина **40**, но также и азирина **41**, который, в свою очередь, исчезает при облучении светом с длиной волны 313 нм.



Таким образом, при фотолизе фенилазида и ряда его *meta*- и *para*-производных в азотной и аргоновой матрицах при ~ 10 К с высоким выходом получаются соответствующие кетенимины, которые, скорее всего, образуются из колебательно-возбужденного синглетного нитрена, а также в ходе вторичного фотолиза соответствующих триплетных нитренов.

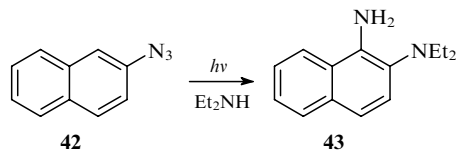
В случае производных фенилазида с двумя заместителями в *ortho*-положении (азиды **30** и **34a,b**) или с сильным электронодонорным заместителем в *para*-положении (азид **38**) единственным первичным продуктом фотолиза становится соответствующий триплетный нитрен — ³(**31**), ³(**35**) или ³(**39**).^{166–170, 193} Этот результат коррелирует с заметным увеличением барьера циклизации соответствующих синглетных нитренов (¹(**31**), ¹(**35**) или ¹(**39**)) в азирины.^{37, 194} В ряде случаев удалось зарегистрировать образование азиринов (**36a,b** и **41**). Согласно расчетам,^{37, 177, 194} именно для этих азиринов барьеры изомеризации в соответствующие кетенимины (**37a,b** и **40**) достаточно высоки.

3. Фотохимия полициклических арилазидов

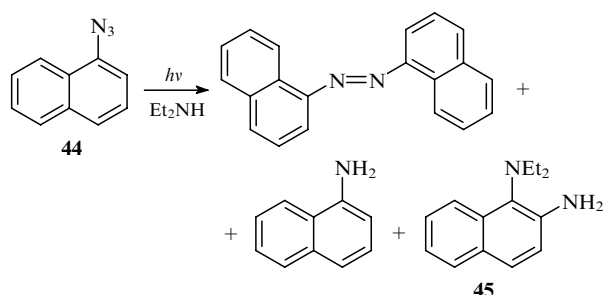
Как и в случае фенилазида и его производных, при облучении полициклических арилазидов в стеклообразующих растворителях при 77 К было зарегистрировано образование поли-

циклических арилнитренов в основном триплетном состоянии, имеющих характерные спектры ЭПР.^{60, 195–198} Наибольшее количество работ посвящено изучению фотохимии 1- и 2-нафтилазида, в том числе и методом матричной изоляции.^{131, 198, 199}

Известно, что при фотолизе 2-нафтилазида (**42**) в растворе в присутствии диэтиламина с высоким выходом получается соответствующее диаминопроизводное **43**.²⁰⁰



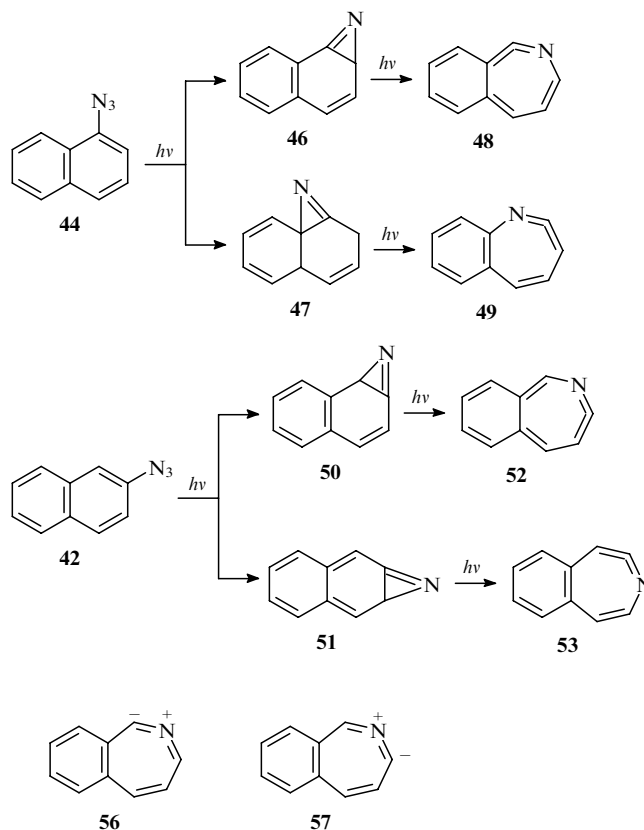
Однако при фотолизе 1-нафтилазида (**44**) в присутствии ДЭА образуется в основном азаафталин²⁰⁰ и с небольшими выходами получаются 1-аминоафталин²⁰⁰ и диаминопроизводное **45**.²⁰¹ При понижении температуры выход соединения **45** увеличивается.²⁰¹



Образование продуктов **43** и **45** предполагает участие в качестве интермедиатов фотолиза азидов **42** и **44** соответствующих трициклических азиринов. В 1980 г. при изучении фотолиза ($\lambda > 330$ нм) этих азидов в азотной и аргоновой матрицах при 12 К в спектре продуктов были зарегистрированы характерные полосы, которые можно отнести к соответствующим азиринам и кетениминам.¹⁹⁹ В случае азида **44** наблюдалось появление полосы при 1730 см^{-1} , которую авторы работы отнесли к трициклическим азиринам **46** и(или) **47**. При длительном фотолизе появлялись полосы при 1926 и 1912 см^{-1} , которые были отнесены к соответствующим дидегидроазепинам **48** и(или) **49**. Аналогично при фотолизе азида **42** сначала в ИК-спектре появлялись полосы с максимумами при 1708 , 1723 и 1736 см^{-1} , которые можно отнести к азиринам **50** и(или) **51**. В ходе вторичного фотолиза возникали полосы при 1911 и 1923 см^{-1} , которые отнесли к дидегидроазепинам **52** и(или) **53** (схема 3). К сожалению, провести более точное отнесение в то время не представлялось возможным.

Как уже отмечалось, с появлением достаточно точных методов расчета ИК-спектров и ЭСП предполагаемых продуктов появилась возможность более надежного и детального анализа результатов, полученных методом матричной изоляции. Недавно фотолиз азидов **42** и **44** в аргоновой матрице был исследован вновь,¹³² и новое отнесение полос в экспериментальных ЭСП и ИК-спектрах продуктов было проведено на основании детальных теоретических расчетов. В экспериментальных ИК-спектрах и ЭСП были идентифицированы полосы триплетных нитренов **54** и **55**, азиринов **46** и **50**, кетениминов **49** и **53** (рис. 15 и 16), а также циклических илидов **56** и **57**.

Схема 3



Авторы работы¹³² провели детальные расчеты ППЭ, на которой происходят взаимопревращения рассмотренных частиц (см. рис. 15, 16). Согласно расчетам, синглетный нитрен ¹(**55**) циклизуется исключительно с образованием азирина **46**, а нитрен ¹(**54**) — с образованием азирина **50**. Азирины **47** и **51** имеют очень высокую энергию и поэтому не образуются.

При фотолизе 1- и 2-нафтилазидов светом с $\lambda = 313$ нм сначала получают синглетные нитрены ¹(**55**) и ¹(**54**), релаксация которых в основное триплетное состояние конкурирует с циклизацией в азирины **46** и **50**. Последние образуются также при вторичном фотолизе триплетных нитренов ³(**55**) и ³(**54**).¹³⁴ При длительном облучении триплетные нитрены могут превращаться в циклические кетенимины **49** и **53** соответственно, которые были зарегистрированы ранее.¹⁹⁹

При фотолизе азиринов **46** и **50** вместо ожидаемых кетениминов **48** и **52** образуются новые не известные ранее изомеры **56** и **57**. Формально их можно отнести к циклическим нитрилидами, существование которых было предсказано в работе²⁰².

Недавно были проведены²⁰³ исследования фотолиза нафтилазидов в растворе при комнатной температуре методом ИК-спектроскопии с временным разрешением ~ 200 нс и методом импульсного фотолиза в стеклообразном 3-метилпентане при 77 К. При импульсном возбуждении азида **44** при 77 К был зарегистрирован синглетный нитрен ¹(**55**), который релаксирует в основное триплетное состояние ³(**55**) с константой скорости $k_{isc} = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^7\text{ с}^{-1}$. В свою очередь, азиринов **46**, имеющий время жизни 3.2 ± 0.6 мкс в ацетонитриле при комнатной температуре, был зарегистрирован методом ИК-спектроскопии с временным разрешением.²⁰³ Константа скорости его реакции с ДЭА оценена в $\sim 1.4 \cdot 10^5\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Низкая константа скорости согла-

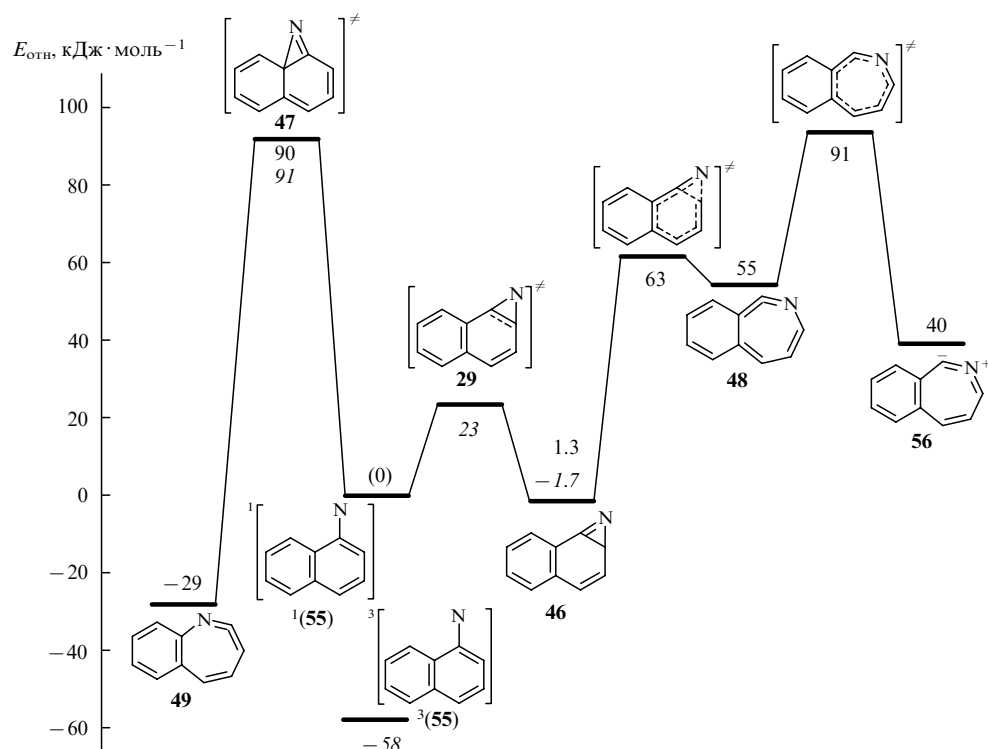


Рис. 15. Относительные энергии изомеров 1-нафтилнитрена и переходных состояний их превращений.¹³²

Расчет методом CASPT2//CASSCF(12,12)/6-31G* относительно энергии $^1(55)$ (курсив) и методом B3LYP/6-311 + G(2d,p)//B3LYP/6-31G* с учетом энергии синглет-триплетного расщепления для нитрена **55**, рассчитанной методом CASPT2, относительно энергии $^3(55)$ (прямой шрифт). Во всех случаях учтена энергия нулевых колебаний. Структура **47** соответствует переходному состоянию в расчетах методом ТФП и неглубокому минимуму при расчетах методом CASSCF.

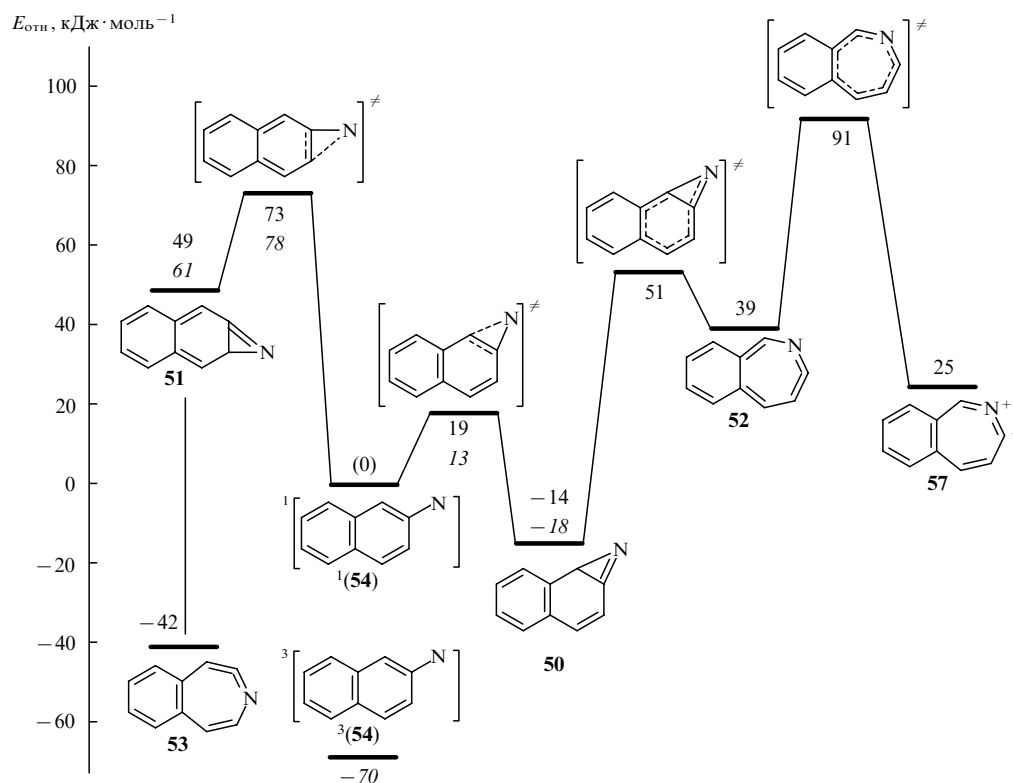


Рис. 16. Относительные энергии изомеров 2-нафтилнитрена и переходных состояний их превращений.¹³²

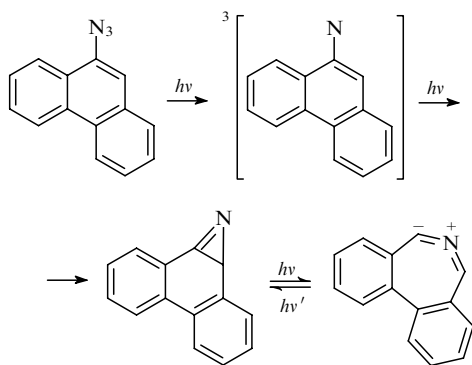
Расчет методом CASPT2//CASSCF(12,12)/6-31G* относительно энергии $^1(54)$ (курсив) и методом B3LYP/6-311 + G(2d,p)//B3LYP/6-31G* с учетом энергии синглет-триплетного расщепления для нитрена **54**, рассчитанной методом CASPT2, относительно энергии $^3(54)$ (прямой шрифт). Во всех случаях учтена энергия нулевых колебаний.

суется с низким выходом диамина **45** в стационарных экспериментах.

В отличие от фотолиза азида **44** при импульсом возбуждении азида **42** в стекле при 77 К не удалось зарегистрировать интермедиатов, поглощающих в области > 320 нм. В стационарных условиях также не удалось зарегистрировать образования триплетного нитрена **54**. Эти данные противоречат тому, что в аргоновой матрице основным первичным продуктом фотолиза азида **42** был именно триплетный нитрен **54** (см. ¹³²). Такому разногласию было дано два объяснения.²⁰³ Первое состоит в том, что в аргоновой матрице нитрен ³(**54**) мог быть продуктом вторичного фотолиза азирина **50**. Согласно второму предположению, для синглетного нитрена ¹(**54**) $k_R \gg k_{isc}$ при 77 К, но $k_{isc} \gg k_R$ при 12 К (k_R — константа скорости циклизации синглетного нитрена, а k_{isc} — константа скорости интеркомбинационной конверсии в основное триплетное состояние). Чтобы выполнялись эти условия, барьер реакции циклизации нитрена ¹(**54**) (E_a) должен быть в пределах $1.26 < E_a < 8.80$ кДж·моль⁻¹, что согласуется с расчетными данными (см. рис. 16).¹³²

Азирин **50** также был зарегистрирован при фотолизе 2-нафтилазида в ацетонитриле при комнатной температуре методом ИК-спектроскопии с временным разрешением. Его время жизни оказалось существенно больше (150 ± 10 мкс), чем для азирина **46**, что согласуется с теоретическими расчетами (см. рис. 15 и 16).²⁰³ Константа скорости реакции азирина **50** с ДЭА ($\sim 2.5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹) почти в два раза выше, чем для азирина **46** ($\sim 1.4 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹). Существенно больший выход диамина **43** обусловлен заметно большим временем жизни азирина **50** по сравнению с азирином **46**.

Недавно был исследован¹⁹⁸ фотолиз ($\lambda = 308$ и 313 нм) фенантрен-9-илазида в аргоновой матрице и зарегистрировано образование соответствующего азирина, который (аналогично 1- и 2-нафтилазидам, см. рис. 15, 16) при облучении превращался в соответствующий циклический илид. Был получен также спектр ЭПР триплетного фенантрен-9-илнитрена. Авторами работы предложена следующая схема фотопревращений исходного азида.



Таким образом, различие в фотохимии фенилазида (и его простых производных) и полициклических арилазидов (1- и 2-нафтилазидов, фенантрен-9-илазида и др.) связано в основном с различиями в термодинамике процессов изомеризации соответствующих синглетных арилнитренов. На ППЭ превращений синглетного фенилнитрена ¹(**29**) (и ряда его производных)^{35,37} кетенимин термодинамически более выгоден, чем азирин (см. рис. 14, $\Delta H = -10.5$ кДж·моль⁻¹), поэтому в реакцию с нуклеофилами вступает именно кетенимин. При введении в молекулу еще одного фенильного кольца происходит существенная стабилизация одного из изомерных азиринов и дестабилизация другого (см. рис. 15, 16). По энергетическим соображениям образоваться может только один азирин, для которого изомеризация в соответствующий

кетенимин термодинамически невозможна. Поэтому при фотолизе нафтилазидов и некоторых других полициклических азидов в присутствии аминов получают соответствующие диамины.^{200,201}

VI. Реакции триплетных нитренов с кислородом

В разделе V.2 упоминалось, что триплетные арилнитрены могут вступать в реакцию с молекулой СО либо при небольшом разогреве матрицы, либо фотохимически.^{166,167} В данном разделе рассмотрено взаимодействие нитренов в основном триплетном состоянии с молекулярным кислородом. Для арилнитренов эта реакция изучалась главным образом в стеклах при 77 К (см.^{159,204–207}) и в растворе при комнатной температуре методом импульсного фотолиза.^{159,206–212} Проведено исследование¹⁷⁰ реакции триплетного *n*-аминофенилнитрена ³(**39**) с кислородом методом матричной изоляции. Эта реакция изучена также для простейшего триплетного нитрена ³(NH) в газовой фазе^{213,214} и в ксеноновой и аргоновой матрицах.²¹⁵

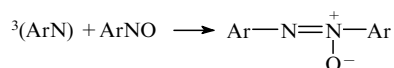
Основными продуктами реакции частицы ³(NH) с молекулярным кислородом в газовой фазе являются радикалы NO· и HO· (см.^{213,214}). На основании результатов квантово-химических расчетов^{214,216} выдвинуто предположение, что в первичном акте происходит образование иминопероксида HNOO; его изомеризация (1,3-сдвиг атома Н) приводит к гидропероксинитрену HOON, который быстро распадается на радикалы.



ИК-Спектр иминопероксида и его ¹⁸O-изотопозамещенного аналога был зарегистрирован в ходе фотолиза HN₃ и последующего нагревания ксеноновой матрицы, содержащей кислород.²¹⁵ После облучения смеси HN₃–O₂–Xe (соотношение 1 : 5 : 550) образовывались *cis*- и *trans*-HONO, NH₂OH, N₂H₂ и ³(NH). После нагревания облученного образца до 50 К и последующего охлаждения до 12 К в ИК-спектре группа линий (3132.2, 3120.5 и 3109.8 см⁻¹), отнесенных к нитрену ³(NH), исчезала полностью и появлялись пять новых интенсивных линий, отнесенных авторами к иминопероксиду HNOO.

Аналогичные результаты были получены при облучении HN₃ в аргоновой матрице с добавкой O₂. Однако в этом случае образование HNOO происходило и без нагрева, уже при выдерживании образца при 12 К в течение нескольких часов. На основании сравнения расчетного и экспериментального ИК-спектров был сделан вывод, что образуется только один изомер, скорее всего *trans*-HNOO.²¹⁵ К сожалению, в работе²¹⁵ не проводили регистрацию ЭСП. Однако ясно, что HNOO поглощает в видимой области спектра, так как облучение светом 400–600 нм приводило к исчезновению пероксида и появлению дополнительного количества азотистой кислоты (HONO).

Гораздо больше внимания в литературе уделено реакции триплетных арилнитренов с кислородом. Долгое время считалось, что основными кислородсодержащими продуктами фотолиза арилазидов (ArN₃) в присутствии кислорода являются соответствующие нитросоединения (ArNO₂).^{193,204,217–219} Позднее было зарегистрировано также образование небольших количеств нитрозосоединений (ArNO)^{220,221} и азоксисоединений, возможно, по реакции триплетных арилнитренов с ArNO.^{137,218}

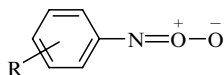


Авторы работы²²² утверждали, что первичным продуктом фотолиза фенилазида в ацетонитриле в присутствии кислорода является PhNO и только он образуется при низкой концентрации (10^{-4} моль·л⁻¹) облучаемого раствора. Нитробензол становится основным конечным продуктом при облучении концентрированного ($\sim 10^{-2}$ моль·л⁻¹) раствора фенилазида.²²²

Позднее было показано,^{159, 206, 207} что первичными продуктами фотолиза *n*-амино-, *n*-нитро- и *n*-метилфенилазидов являются соответствующие нитро- и нитрозосоединения. Отметим, что в этих работах проводили облучение малых объемов растворов с низкой концентрацией азидов ($\sim 10^{-4}$ моль·л⁻¹), исключая вторичные фотопревращения первоначально образующихся продуктов. При фотолизе всех исследованных азидов в алканах выход нитросоединений был больше.

В случае *n*-азидоанилина изучено влияние среды на отношение выходов *n*-нитро- и *n*-нитрозоанилинов и установлено, что оно существенно снижается при переходе от гексана (2.4) к ацетонитрилу (0.53).^{205, 206} Недавно была исследована²¹⁰ кинетика расходования фенилазида и накопления продуктов фотолиза в ацетонитриле ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹). Показано, что при облучении фенилазида концентрация PhNO₂ монотонно возрастала, а концентрация PhNO сначала увеличивалась, а затем снижалась практически до нуля, причем на начальной стадии облучения выход PhNO был существенно выше, чем выход PhNO₂, как и при облучении *n*-азидоанилина.^{206, 207}

Известно, что при нагревании стеклообразных матриц, содержащих триплетные арилнитрены и растворенный O₂, до температур, при которых существенно увеличивается подвижность последнего (90–110 К), образуются диамагнитные аддукты, имеющие интенсивную полосу поглощения в ближней УФ- или видимой области спектра.^{159, 204–207} Этим аддуктам приписана структура арилнитрозооксидов.



В пионерской работе²⁰⁴ основным объектом исследования был выбран диазид **58**, при фотолизе которого возможно образование триплетного нитрена ³(**59**) и динитрена ³(**60**). При длительном выдерживании облученного образца получались как диамагнитный, так и парамагнитный продукты, и оба они были отнесены к аддуктам мононитрена ³(**59**) с кислородом. В работе²⁰⁴ на основании неизменности интенсивности спектра ЭПР, отнесенного к динитрену **60**, утверждалось, что динитрен не вступает в реакцию с O₂. Однако точность метода ЭПР невелика, поэтому нельзя полностью исключить образование аддуктов **61** и **62**, среди которых могут быть и парамагнитные соединения (схема 4).

Схема 4

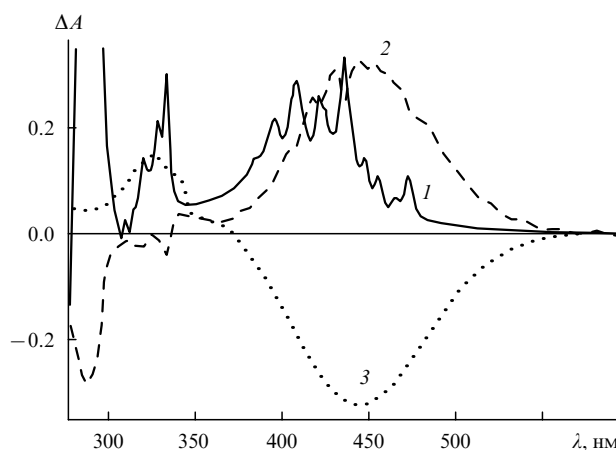
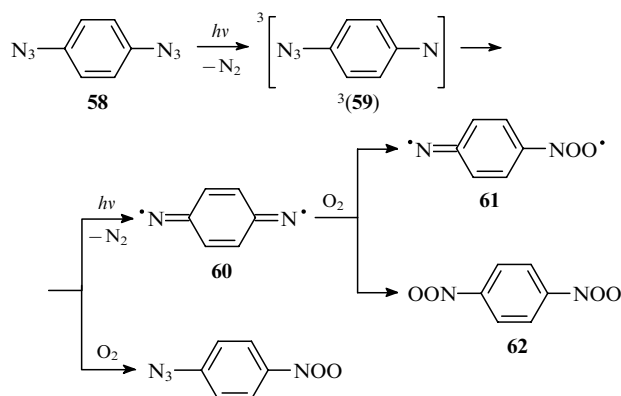


Рис. 17. Дифференциальные электронные спектры поглощения, зарегистрированные в аргонной матрице, содержащей 4% O₂, при 12 К после облучения азида **38** светом с $\lambda = 254$ нм (1), после отжига образца при 30 К (2) и после 5 мин облучения светом с $\lambda > 515$ нм (3).¹⁷⁰

Хотя отнесение парамагнитной частицы к аддукту мононитрена **59** с кислородом было ошибочным,²⁰⁴ долгое время в литературе существовало мнение, что в ходе реакции триплетных арилнитренов образуются как диамагнитные арилнитрозооксиды, так и парамагнитные арилиминодиоксибирадикалы.

Недавно реакция триплетного *n*-аминофенилнитрена ³(**39**) с кислородом была изучена¹⁷⁰ в матрице, состоящей из 86% аргона, 10% N₂ и 4% O₂. При облучении в данной матрице азида **38** светом с $\lambda = 254$ нм, как и в отсутствие O₂, образовывался триплетный нитрен **39** (рис. 17, спектр 1). После медленного нагревания матрицы до 30 К, выдерживания ее при этой температуре в течение 5 мин и последующего охлаждения до 12 К обнаружено небольшое уменьшение полос нитрена ³(**39**) в ЭСП и появление характерной для арилнитрозооксидов полосы в видимой области с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм (рис. 17, спектр 2) и серии новых полос в ИК-спектре (рис. 18, спектр 1). Отметим, что реакция нитрена ³(**39**) с кислородом была ранее изучена в стеклообразующей смеси тетрагидрофурана с толуолом (1:1) при 95 К; было зарегистрировано образование аддукта с $\lambda_{\text{max}} = 495$ нм.^{207, 208}

Облучение образца видимым светом ($\lambda > 515$ нм) приводит к исчезновению полосы поглощения нитрозооксида **63** и появлению новой полосы в ближней УФ-области с $\lambda_{\text{max}} = 326$ нм (рис. 17, спектр 3) и серии полос в ИК-спектре (рис. 18, спектр 2), которые совпадают с полосами в ИК-спектре *n*-нитроанилина (**64**) (на рис. 18 отмечены звездочками).

Оказалось,¹⁷⁰ что на самом деле образуются два изомера нитрозооксида — *cis*- и *trans*-**63**. Один из них исчезает через 30 с облучения ($\lambda > 515$ нм), превращаясь в *n*-нитроанилин, и характеризуется длинноволновой полосой с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм (рис. 19, спектр 1) и серией полос в ИК-спектре (рис. 20, спектр 1, отрицательное дифференциальное поглощение). Второй изомер, спектр поглощения которого сдвинут в коротковолновую область ($\lambda_{\text{max}} = 425$ нм), также превращается при дальнейшем облучении в *n*-нитроанилин (см. рис. 19, 20, дифференциальные спектры 2).¹⁷⁰

Правильность отнесения аддуктов нитрена ³(**39**) с кислородом к *cis*- и *trans*-формам нитрозооксида **63** подтверждена неплохим согласием экспериментальных и расчетных ЭСП (см. рис. 19) и ИК-спектров (см. рис. 20). Причем

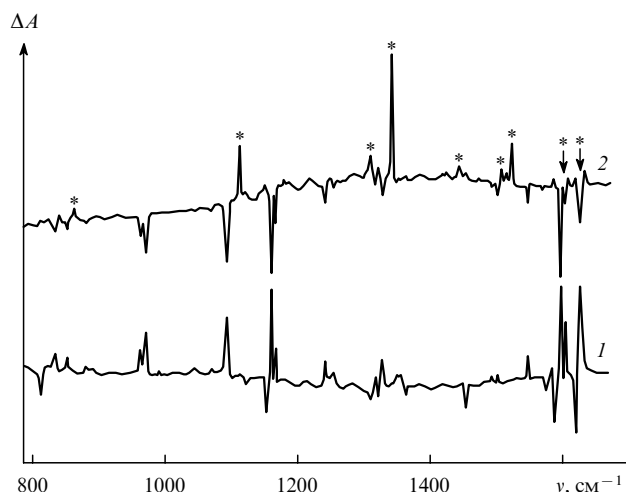


Рис. 18. Дифференциальные ИК-спектры, зарегистрированные после отжига предварительно облученного образца азида **38** при 30 К (1) и после 5 мин облучения светом с $\lambda > 515$ нм (2).¹⁷⁰ Звездочками отмечены сигналы *p*-нитроанилина.

согласие расчетных и экспериментальных ЭСП заметно хуже, если использовать геометрию, рассчитанную методом теории функционала плотности.¹⁷⁰ Согласно ИК-спектров, рассчитанных методом ТФП, с экспериментальными спектрами *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксида **63**, являясь удовлетворительным (см. рис. 20), заметно хуже, чем для триплетного нитрена **39**. Это отражает невозможность корректного описания волновой функции нитрозооксидов в однодетерминантном приближении. Например, в методе CASSCF вклад конфигурации основного состояния в волновую функцию *цис*- и *транс*-форм нитрозооксида **63** составляет $\sim 82\%$, а вклад дважды возбужденных конфигураций $\sim 18\%$.¹⁷⁰

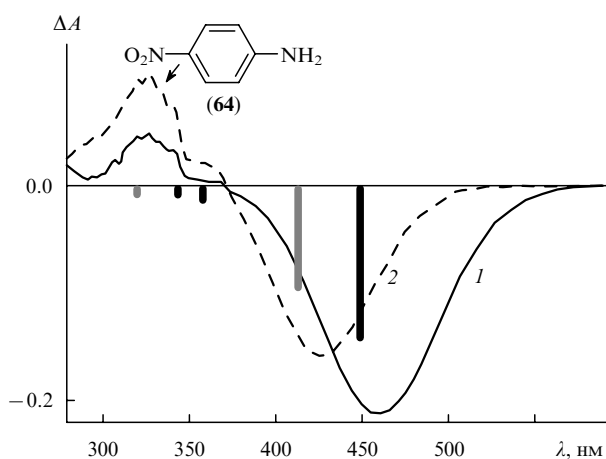


Рис. 19. Дифференциальные электронные спектры поглощения, зарегистрированные в аргонной матрице при 12 К после 30 с облучения аддукта триплетного нитрена **39** с O_2 светом с $\lambda > 515$ нм (1) и после дополнительных 5 мин облучения (2).

Вертикальными линиями указаны положения и относительные интенсивности электронных переходов в ЭСП *транс*-изомера нитрозооксида **63** (черные линии) и его *цис*-изомера (светлые линии), рассчитанные методом CASSCF/CASPT2 с геометрией, оптимизированной методом CASSCF.¹⁷⁰

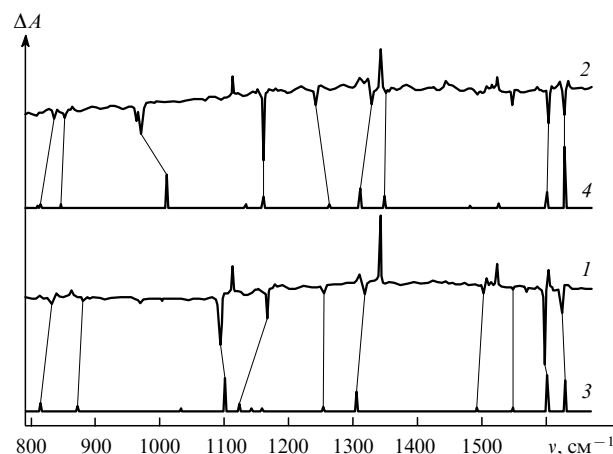
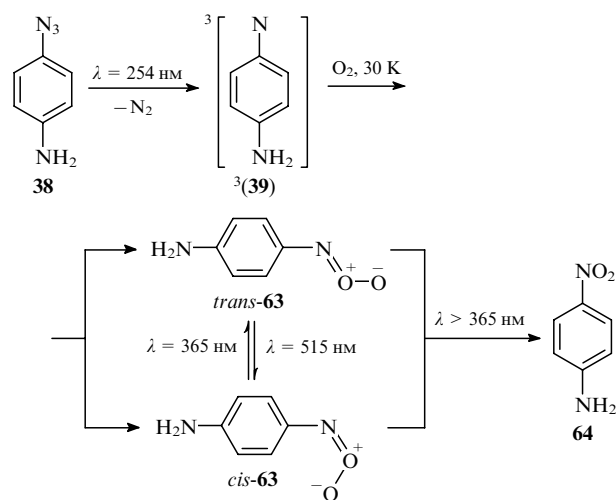


Рис. 20. Дифференциальные ИК-спектры, зарегистрированные в аргонной матрице при 12 К после 30 с облучения аддукта триплетного нитрена **39** с O_2 светом с $\lambda > 515$ нм (1) и после дополнительных 5 мин облучения (2). Рассчитанные методом B3LYP/6-31G* (корректирующий множитель 0.9614) ИК-спектры *цис*-изомера нитрозооксида **63** (3) и его *транс*-изомера (4).¹⁷⁰

Однако числа заполнения CASSCF натуральных орбиталей незначительно отличаются от 0 и 2 (самое большое отклонение 0.13 для ВЗМО и НСМО), и это противоречит утверждению,^{220, 221, 223} что арилнитрозооксиды имеют существенно бирадикальный характер.

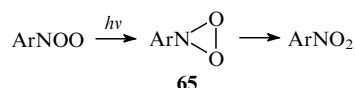
При использовании монохроматического излучения низкой интенсивности удалось зарегистрировать взаимные превращения *транс*- и *цис*-форм соединения **63** наряду с их превращением в *p*-нитроанилин (схема 5).

Схема 5



Считается,^{204, 210, 212, 220, 221, 224, 225} что фотолиз арилнитрозооксидов ($ArNOO$) приводит к образованию циклических диоксазиринов **65**, которые в ходе раскрытия цикла превращаются в нитросоединения. Действительно, при фотолизе ряда нитрозооксидов стилибена и *p*-бифенила в стеклообразном тетрагидрофуране при 77 К были зарегистрированы²²⁴ промежуточные частицы, которые в темновых условиях с константой скорости $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ превращались в соответствующие нитропроизводные. Авторы работы предположили, что этими частицами являются соответствующие диоксазириды **65**. К сожалению, нам не

удалось зарегистрировать никаких промежуточных частиц при фотолизе нитрозооксида **63**.¹⁷⁰

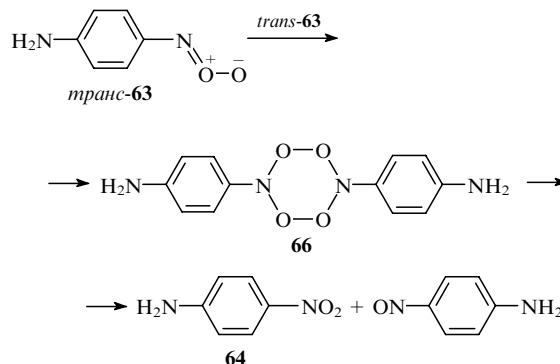


Образование нитрозооксидов в криогенных матрицах свидетельствует о низкой энергии активации реакции триплетных нитренов с молекулярным кислородом. Константа скорости этой реакции была измерена для триплетного фенилнитрена,²¹⁰ ряда его производных^{159, 206, 207} и пирен-1-илнитрена.¹⁹³ Оказалось, что величина константы скорости существенно ниже диффузионного предела и для всех исследованных арилнитренов лежит в интервале $(0.8-8) \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В случае фенилнитрена изучена также температурная зависимость константы скорости и найдены активационные параметры ($A = 10^{9.6 \pm 0.4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_a = 18 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).²¹⁰

Неоднократно предпринимались попытки расчета термодинамики реакции триплетных нитренов с кислородом.^{170, 207, 216, 224-226} Результаты, полученные^{170, 226} при использовании одной из наиболее точных многоуровневых методик CBS-QB3, приведены на рис. 21. Согласно правилу Вигнера, в реакции триплетного нитрена и триплетной молекулы кислорода, вообще говоря, может образоваться нитрозооксид как в синглетном, так и в триплетном состоянии. Реакция образования нитрозооксидов в триплетном состоянии практически термонеutralна, ее энергия активации, согласно расчетам,²²⁶ достаточно велика ($45-55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Реакция, приводящая к арилнитрозооксидам в основном синглетном состоянии, является экзотермической ($\Delta H \approx -80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако локализовать переходное состояние на синглетной ППЭ не удалось.²²⁶

По-прежнему не ясен вопрос о механизме превращения арилнитрозооксидов в конечные нитрозо- и нитросоединения. Только в случае арилнитрозооксида **63** методом импульсного фотолиза показано, что кинетика его гибели описывается реакцией второго порядка с константой скорости, близкой к диффузионному пределу.^{206, 208} Был заре-

гистрирован также ЭСП интермедиата — предшественника конечных продуктов (ArNO и ArNO_2), которому приписана структура димерного пероксида **66**. Легко представить образование конечных нитро- и нитрозосоединений из этого интермедиата.



Кинетика гибели всех остальных исследованных нитрозооксидов (PhNOO и его *p*-Me-, *p*-NO₂-, *p*-Br-, *p*-OMe- и *p*-NMe₂-производных) не описывается реакцией второго порядка, а является экспоненциальной или биэкспоненциальной.^{159, 207, 209-212} Биэкспоненциальность кинетических кривых гибели связана с образованием *цис*- и *транс*-форм арилнитрозооксидов, обладающих различной реакционной способностью.^{211, 212}

Предполагается, что темновые превращения арилнитрозооксидов (как и фотохимические превращения) проходят через образование промежуточного диоксазиридина **65**.^{209-214, 225} Однако эта реакция не может объяснить появление ArNO . Предположение о возможности образования ArNO в реакции арилизидов в триплетном возбужденном состоянии $^3(\text{ArN}_3)^*$ с кислородом неправомерно, так как диссоциация азидогруппы в синглетном возбужденном состоянии арилизидов происходит за время порядка сотен фемтосекунд.¹⁵²⁻¹⁵⁵ Интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние не успевает произойти за столь короткое время.

Нельзя исключить возможность образования ArNO в реакции с растворителями. Например, обнаружено,^{220, 221} что при облучении фенилазида в присутствии O₂ в ацетонитриле с добавкой 10% бензола получается фенол с выходом 15%. При облучении фенилазида в ацетонитриле в присутствии 10% толуола были выделены крезол (выход 12%) и бензальдегид (5%). При добавлении в раствор циклогексана удалось выделить циклогексанон (5%) и циклогексанол (17%).

Таким образом, как простейший триплетный нитрен $^3(\text{NH})$, так и триплетные арилнитрены вступают в реакцию с молекулярным кислородом в криогенных матрицах с образованием соответствующих нитрозооксидов. В случае иминопероксида HNOO зарегистрирован только *транс*-изомер, а для арилнитрозооксидов — и *цис*-, и *транс*-изомеры. В ходе фотолиза иминопероксида HNOO образуется азотистая кислота (HONO). При облучении арилнитрозооксидов (ArNOO) происходит обратимая *цис*–*транс*-изомеризация и необратимое превращение в нитросоединения (ArNO_2). Образование при фотолизе промежуточных продуктов — диоксазиридинов — достоверно не зарегистрировано. Не установлен также окончательно механизм темновых превращений арилнитрозооксидов в конечные нитро- и нитрозосоединения.

$\Delta H^\circ(0 \text{ K})$, ккал · моль⁻¹

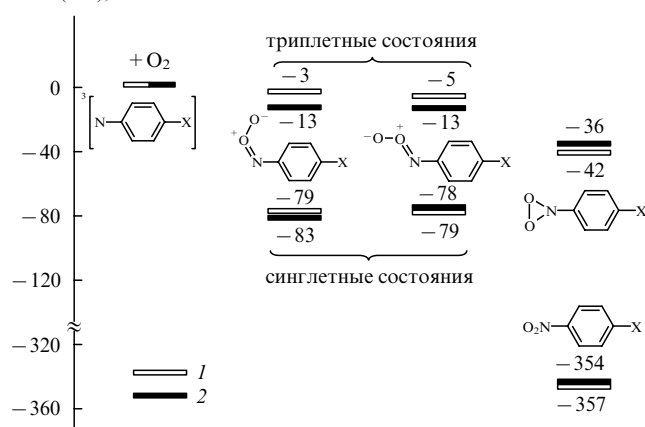


Рис. 21. Относительные энтальпии при 0 K частиц, участвующих в образовании и превращениях фенил- (**1**, X = H) и *p*-аминофенилнитрозооксидов (**2**, X = NH₂), рассчитанные методом CBS-QB3.^{170, 226}

VII. Заключение

До создания современных физико-химических методов исследования узнать что-либо о промежуточных частицах можно было лишь на основании анализа продуктов реакций. Только в середине прошлого века, когда были разработаны два мощных метода исследования — импульсный фотолиз и матричная изоляция, появилась возможность прямой регистрации и изучения свойств реакционных интермедиатов. С момента своего создания техника импульсного фотолиза шагнула далеко вперед, временное разрешение достигло уже фемто- и даже аттосекундного диапазона. Хотя прогресс метода матричной изоляции не столь впечатляющ, метод по-прежнему остается одним из основных путей получения наиболее полной спектроскопической информации о реакционных интермедиатах, что позволяет проводить их надежную идентификацию. Особенно перспективно использование метода матричной изоляции в сочетании с регистрацией ИК-спектров интермедиатов, так как в матрицах инертных газов при очень низких температурах (~ 10 К) удается зарегистрировать хорошо разрешенные ИК-спектры с шириной линий $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ в очень широком спектральном диапазоне. В последнее десятилетие удалось заметно упростить процедуру отнесения полос в экспериментальных ЭСП и ИК-спектрах интермедиатов и сделать ее более надежной благодаря созданию достаточно точных теоретических методов расчета.

Исследования фотолиза азидов методом матричной изоляции внесли заметный вклад в установление достаточно сложного механизма этой важной фотохимической реакции. Например, обнаружение кетенимина в ходе фотолиза фенилазида в аргоновой матрице существенно повлияло на интерпретацию результатов, полученных другими методами, в том числе и методом импульсного фотолиза. Гипотеза о возможности образования и изомеризации синглетных арилнитренов в колебательно-возбужденном состоянии, высказанная впервые для интерпретации результатов, полученных в криогенных матрицах, была подтверждена только совсем недавно при использовании методов с фемтосекундным временным разрешением.^{151–155} В самые последние годы благодаря применению метода матричной изоляции в сочетании с квантово-химическими расчетами высокого уровня удалось установить необычную природу синглетных ацилнитренов,^{38–40} которые перспективны с точки зрения использования в фотоаффинной модификации биополимеров, и понять детали механизма фотолиза полициклических арилизидов.¹³²

Работы автора, вошедшие в данный обзор, были выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 95-03-08920, 98-03-32021, 01-03-32864), Министерства образования Российской Федерации (грант Е02-5.0-27), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН, Американского (СНЕ-8814950, СНЕ-9613861) и Швейцарского (SCOPES2000, грант № 7SUPJ062336) национальных научных фондов.

Литература

1. E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1943 (1954)
2. E. D. Becker, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **25**, 224 (1956)
3. I. Norman, G. Porter. *Nature (London)*, **174**, 58 (1954)
4. M. Moskovits, G. A. Ozin. *Cryochemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1976
5. *Matrix Isolation Spectroscopy*. (NATO Advanced Study Institute. Ser. C. Vol. 76). (Eds J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Gaudres). Reidel, Dordrecht, 1981

6. *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*. (Eds L. Andrews, M. Moskovits). North-Holland, Amsterdam, 1988
7. M. J. Almond, A. J. Downs. *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*. Wiley, Chichester, 1989
8. R. Dunkin. *Matrix Isolation Techniques: a Practical Approach*. Oxford University Press, Oxford, 1998
9. V. E. Bondybey, A. M. Smith, J. Agreiter. *Chem. Rev.*, **96**, 2113 (1996)
10. T. Bally. In *Reactive Intermediate Chemistry*. (Eds R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones). Wiley, Hoboken, NJ, 2004. P. 797
11. A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
12. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
13. C. Cramer. In *Essentials of Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, 2002. P. 305
14. B. O. Roos. *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399 (1987)
15. K. Andersson, B. O. Roos. In *Modern Electronic Structure Theory*. World Scientific Publ., Singapore, 1995. Pt 2, P. 55
16. K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, V. Kellö, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Noga, J. Olson, B. O. Roos, A. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P.-O. Widmark. *MOLCAS. Version 5*, University of Lund, Lund, 2002
17. E. K. U. Gross, W. Kohn. *Adv. Quantum Chem.*, **21**, 255 (1990)
18. K. B. Wiberg, R. E. Stratmann, M. J. Frisch. *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 60 (1998)
19. D. S. Breslow. In *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*. (Ed. E. F. V. Scriven). Academic Press, New York, 1984. P. 491
20. E. W. Meijer, S. Nijhuis, F. C. B. M. Von Vroonhoven. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7209 (1988)
21. P. A. S. Smith. In *Nitrenes*. (Ed. W. Lwowski). Wiley-Interscience, New York, 1970
22. H. Bayley. *Photogenerated Reagents in Biochemistry and Molecular Biology*. Elsevier, New York, 1983
23. S. X. Cai, D. J. Glenn, J. F. W. Keana. *J. Org. Chem.*, **57**, 1299 (1992)
24. H. Niino, Y. Koga, A. Yabe. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **106**, 9 (1997)
25. H. Niino, T. Sato, A. Yabe. *Appl. Phys. A*, **69**, 605 (1999)
26. E. F. V. Scriven. In *Reactive Intermediates. Vol. 2*. (Ed. R. A. Abramovitch). Plenum, New York, 1982
27. P. A. S. Smith. In *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*. (Ed. E. F. V. Scriven). Academic Press, New York, 1984. P. 95
28. M. S. Platz, V. M. Maloney. In *Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals*. (Ed. M. S. Platz). Plenum, New York, 1990
29. G. B. Schuster, M. S. Platz. *Adv. Photochem.*, **17**, 69 (1992)
30. М. Ф. Будыка, М. М. Кантор, М. В. Алфимов. *Успехи химии*, **61**, 48 (1992)
31. Н. П. Грицан, Е. А. Притчина. *Успехи химии*, **61**, 910 (1992)
32. C. Wentrup. *Reactive Molecules. The Neutral Reactive Intermediates in Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1984
33. C. Wentrup. In *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*. (Ed. E. F. V. Scriven). Academic Press, New York, 1984. P. 395
34. W. T. Borden, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, W. L. Karney, C. R. Kemnitz, M. S. Platz. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 765 (2000)
35. N. P. Gritsan, M. S. Platz. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **36**, 255 (2001)
36. N. P. Gritsan, M. S. Platz, W. T. Borden. In *Computational Methods in Photochemistry*. (Ed. A. G. Kutateladze). CRC, Boca Raton, FL, 2005. P. 235
37. N. P. Gritsan, M. S. Platz. *Chem. Rev.*, **106**, 3844 (2006)
38. E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, A. Maltsev, T. Bally, T. Autrey, Y. Liu, Y. H. Wang, J. P. Toscano. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1010 (2003)
39. J. Liu, S. Mandel, C. M. Hadad, M. S. Platz. *J. Org. Chem.*, **69**, 8583 (2004)
40. Е. А. Притчина, Н. П. Грицан, Т. Балли. *Изв. АН. Сер. хим.*, 519 (2005)
41. H. Okabe. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2726 (1968)
42. Х. Окабе. *Фотохимия малых молекул*. Мир, Москва, 1981
43. J. R. McDonald, R. G. Miller, A. P. Baranavski. *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 57 (1977)
44. A. P. Baranavski, R. G. Miller, J. R. McDonald. *Chem. Phys.*, **30**, 119 (1978)
45. F. Rohrer, F. Stuhl. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4788 (1988)
46. J. Masanet, A. Gilles, C. Vermeil. *J. Photochem.*, **3**, 417 (1974/75)
47. O. Kajimoto, T. Yamamoto, T. Fueno. *J. Phys. Chem.*, **83**, 429 (1979)

48. J.C.Stephenson, M.P.Casassa, D.S.King. *J. Phys. Chem.*, **89**, 1378 (1988)
49. M.H.Alexander, H.-J.Werner, P.J.Dagdigian. *J. Chem. Phys.*, **89**, 1388 (1988)
50. E.D.Becker, G.C.Pimentel, M.Van Thiel. *J. Chem. Phys.*, **26**, 145 (1957)
51. M.McCarty, G.W.Robinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4472 (1959)
52. V.E.Bondybey, L.E.Brus. *J. Chem. Phys.*, **63**, 794 (1975)
53. H.Esser, J.Langen, U.Schurath. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **87**, 636 (1983)
54. A.Ramsthaler-Sommer, K.E.Eberhardt, U.Schurath. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3760 (1986)
55. C.Blindauer, N.van Riesenbeck, K.Seranski, M.Winter, A.C.Backer, U.Schurath. *Chem. Phys.*, **150**, 93 (1991)
56. E.P.Kyba, R.A.Abramovitch. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 735 (1980)
57. E.P.Kyba. In *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*. (Ed. E.F.V.Scriven). Academic Press, New York, 1984. P. 2
58. L.Barash, E.Wasserman, W.A.Jager. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3931 (1967)
59. J.H.Glowina, J.Misewich, P.P.Sorokin. In *Supercontinuum Laser Sources*. (Ed. R.R.Alfano). Springer-Verlag, New York, 1989
60. E.Wasserman. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **8**, 319 (1971)
61. D.E.Milligan. *J. Chem. Phys.*, **35**, 1491 (1961)
62. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Mol. Spectrosc.*, **56**, 333 (1975)
63. I.R.Dunkin, P.C.P.Thomson. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3813 (1980)
64. J.Michl, J.G.Radziszewski, J.W.Downing, K.B.Wiberg, F.H.Walker, R.D.Miller, P.Kovacic, M.Jawdoskiuk, V.Bonacic-Koutecky. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 315 (1983)
65. I.R.Dunkin, C.J.Shields, H.Quasi, B.Seiferling. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3887 (1983)
66. R.S.Sheridan, G.A.Ganzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6158 (1983)
67. J.G.Radziszewski, J.W.Downing, M.Jawdoskiuk, P.Kovacic, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 594 (1985)
68. J.G.Radziszewski, J.W.Downing, C.Wentrup, P.Kaszynski, M.Jawdoskiuk, P.Kovacic, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2799 (1985)
69. G.Smolinsky, E.Wasserman, W.A.Yager. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3220 (1962)
70. E.Wasserman, E.Smolinsky, W.A.Yager. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3166 (1964)
71. P.J.Wagner, B.J.Scheve. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 378 (1979)
72. S.M.Mandel, J.A.K.Bauer, A.D.Gudmundsdóttir. *Org. Lett.*, **3**, 523 (2001)
73. P.N.D.Singh, S.M.Mandel, R.M.Robinson, Z.Zhu, R.Franz, B.S.Ault, A.D.Gudmundsdóttir. *J. Org. Chem.*, **68**, 7951 (2003)
74. P.G.Carrick, P.C.Engelking. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1661 (1984)
75. P.G.Carrick, C.R.Brazier, P.F.Bernath, P.C.Engelking. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5100 (1987)
76. E.L.Chappell, P.C.Engelking. *J. Chem. Phys.*, **89**, 6007 (1988)
77. C.R.Brazier, P.G.Carrick, P.F.Bernath. *J. Chem. Phys.*, **96**, 919 (1992)
78. R.F.Ferrante. *J. Chem. Phys.*, **86**, 25 (1987)
79. T.Franken, D.Perner, M.W.Bosnali. *Z. Naturforsch., A*, **25**, 151 (1970)
80. R.F.Ferrante. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4678 (1991)
81. H.Shang, C.Yu, L.Ying, X.Zhao. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4418 (1995)
82. L.Ying, Y.Xia, H.Shang, X.Zhao, Y.Tang. *J. Chem. Phys.*, **105**, 5798 (1996)
83. M.J.Travers, D.C.Cowles, E.P.Clifford, G.B.Ellison, P.C.Engelking. *J. Phys. Chem.*, **111**, 5349 (1999)
84. D.R.Yarkony, H.F.Schaefer, S.Rothenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5974 (1974)
85. J.Demuyck, D.J.Fox, Y.Yamaguchi, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6204 (1980)
86. J.A.Pople, K.Raghavachari, M.J.Frisch, J.S.Binkley, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6389 (1983)
87. M.T.Nguyen. *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 290 (1985)
88. Y.Xie, G.E.Scuseria, B.F.Yates, Y.Yamaguchi, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5181 (1989)
89. C.Richards Jr., C.Meredith, S.-J.Kim, G.E.Quelch, H.F.Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, **100**, 481 (1994)
90. M.T.Nguyen, D.Sengupta, T.-K.Ha. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6499 (1996)
91. J.F.Arenas, J.C.Otero, A.Sánchez-Gálvez, J.Soto, P.Viruela. *J. Phys. Chem.*, **102**, 1146 (1998)
92. J.F.Arenas, J.I.Marcos, J.C.Otero, A.Sánchez-Gálvez, J.Soto. *J. Chem. Phys.*, **111**, 551 (1999)
93. C.R.Kemnitz, G.B.Ellison, W.L.Karney, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1098 (2000)
94. N.P.Gritsan, I.Likhotvorik, Z.D.Zhu, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3039 (2001)
95. F.D.Wayne, H.E.Radford. *Mol. Phys.*, **32**, 1407 (1976)
96. W.Lwowski, G.T.Tisue. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4022 (1965)
97. Г.М.Назин. *Успехи химии*, **41**, 1537 (1972)
98. W.Lwowski. In *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*. (Ed. E.F.V.Scriven). Academic Press, New York, 1984. P. 205
99. М.В.Забалов, Р.П.Тигер. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2200 (2005)
100. G.T.Tisue, S.Linke, W.Lwowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6303 (1967)
101. S.Linke, G.T.Tisue, W.Lwowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6308 (1967)
102. E.Eibler, J.Sauer. *Tetrahedron Lett.*, 2569 (1974)
103. В.П.Семенов, А.Н.Студеников, А.Д. Беспалов, К.А.Оглоблин. *Журн. орг. химии*, **13**, 2202 (1977)
104. W.Lwowski, F.P.Woerner. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5491 (1965)
105. J.S.McConaghy, W.Lwowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4450 (1967)
106. T.Autrey, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5814 (1987)
107. M.E.Sigman, T.Autrey, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4297 (1988)
108. C.Buron, M.S.Platz. *Org. Lett.*, **5**, 3383 (2003)
109. R.E.Wilde, T.K.K.Srinivasan, W.Lwowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 860 (1971)
110. J.H.Teles, G.Maier. *Chem. Ber.*, **122**, 745 (1989)
111. N.P.Gritsan, E.A.Pritchina. *Mendeleev Commun.*, 94 (2001)
112. В.И.Фаустов, Э.Г.Баскир, А.А.Бирюков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2203 (2003)
113. R.Puttner, K.Hafner. *Tetrahedron Lett.*, 3119 (1964)
114. Y.Hayashi, D.Swern. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5205 (1973)
115. M.Inagaki, T.Shingaki, T.Nagai. *Chem. Lett.*, **10**, 1419 (1981)
116. M.Inagaki, T.Shingaki, T.Nagai. *Chem. Lett.*, **11**, 9 (1982)
117. I.Woelfle, B.Sauerwein, T.Autrey, G.B.Schuster. *Photochem. Photobiol.*, **47**, 497 (1988)
118. T.Melvin, G.B.Schuster. *Photochem. Photobiol.*, **51**, 155 (1990)
119. C.Wentrup, H.Bornemann. *Eur. J. Org. Chem.*, 4521 (2005)
120. P.F.Alewood, P.M.Kazmaier, A.Rauk. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5466 (1973)
121. J.F.Harrison, G.Shalhoub. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4172 (1975)
122. A.Rauk, P.F.Alewood. *Can. J. Chem.*, **55**, 1498 (1977)
123. D.Poppinger, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3674 (1978)
124. A.Mavridis, J.F.Harrison. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7651 (1980)
125. W.A.Shapley, G.B.Bacskay. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4514 (1999)
126. W.A.Shapley, G.B.Bacskay. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6624 (1999)
127. K.Anderson. *Theor. Chim. Acta*, **91**, 31 (1995)
128. V.Parasuk, C.J.Cramer. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 7 (1996)
129. W.L.Karney, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1378 (1997)
130. C.Addicott, M.W.Wong, C.Wentrup. *J. Org. Chem.*, **67**, 8538 (2002)
131. B.T.Hill, M.S.Platz. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1051 (2003)
132. A.Maltsev, T.Bally, M.-L.Tsao, M.S.Platz, A.Kuhn, M.Vosswinkel, C.Wentrup. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 237 (2004)
133. C.Carra, R.Nussbaum, T.Bally. *ChemPhysChem*, **7**, 1268 (2006)
134. R.Huisgen. *Angew. Chem.*, **67**, 756 (1955)
135. W.E.Doering, R.A.Odum. *Tetrahedron*, **22**, 93 (1966)
136. A.K.Schrock, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5228 (1984)
137. T.Y.Liang, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7803 (1987)
138. A.Reiser, G.Bowes, R.Horne. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3162 (1966)
139. E.Leyva, M.S.Platz, G.Persy, J.Wirz. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3783 (1986)
140. B.A.DeGraff, D.W.Gillespie, R.J.Sundberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7491 (1974)
141. R.J.Sundberg, M.Brenner, S.R.Suter, B.P.Das. *Tetrahedron Lett.*, 2715 (1970)
142. R.J.Sundberg, S.R.Suter, M.Brenner. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 513 (1972)

143. O.L.Chapman, J.P.Le Roux. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 282 (1978)
144. T.Donnelly, I.R.Dunkin, D.S.D.Norwood, A.Prentice, C.J.Shields, P.C.P.Thomson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 305 (1985)
145. O.L.Chapman, R.S.Sheridan, J.P.Le Roux. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6245 (1978)
146. C.J.Shields, D.R.Chrisope, G.B.Schuster, A.J.Dixon, M.Popiakoff, J.J.Turner. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4723 (1987)
147. Y.Z.Li, J.P.Kirby, M.W.George, M.Poliakoff, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8092 (1988)
148. J.C.Hayes, R.S.Sheridan. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5879 (1990)
149. I.R.Dunkin, M.A.Lynch, F.McAlpine, D.Sweeney. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **102**, 207 (1997)
150. N.P.Gritsan, Z.Zhu, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1202 (1999)
151. N.P.Gritsan, D.Polshakov, M.-L.Tsao, M.S.Platz. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**, 23 (2005)
152. G.T.Burdzinski, T.L.Gustafson, J.C.Hackett, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13764 (2005)
153. G.T.Burdzinski, J.C.Hackett, J.Wang, T.L.Gustafson, M.C.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13402 (2006)
154. R.D.McCulla, G.T.Burdzinski, M.S.Platz. *Org. Lett.*, **8**, 1637 (2006)
155. G.T.Burdzinski, C.T.Middleton, T.L.Gustafson, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14804 (2006)
156. N.P.Gritsan, T.Yuzawa, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5059 (1997)
157. R.Born, C.Burda, P.Senn, J.Wirz. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5061 (1997)
158. M.-L.Tsao, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12014 (2003)
159. N.P.Gritsan, E.A. Pritchina. *J. Inform. Rec. Mater.*, **17**, 391 (1989)
160. S.J.I.Kim, T.P.Hamilton, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5349 (1992)
161. D.A.Hrovat, E.E.Waali, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8698 (1992)
162. M.J.Travers, D.C.Cowles, E.P.Clifford, G.B.Ellison. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8699 (1992)
163. O.Castell, V.M.Carefa, C.Bo, R.Caballol. *J. Comput. Chem.*, **17**, 42 (1996)
164. R.N.McDonald, S.J.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10857 (1993)
165. S.E.Carroll, B.Nay, E.F.V.Scriven, H.Suschitzky, D.R.Thomas. *Tetrahedron Lett.*, 3175 (1977)
166. I.R.Dunkin, P.C.P.Thomson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1192 (1982)
167. I.R.Dunkin, T.Donnelly, T.S.Lockhart. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 359 (1985)
168. J.Morawietz, W.Sander. *J. Org. Chem.*, **61**, 4351 (1996)
169. C.Carra, R.Nussbaum, T.Bally. *ChemPhysChem.*, **7**, 1268 (2006)
170. E.A.Pritchina, N.P.Gritsan, T.Bally. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 719 (2006)
171. N.P.Gritsan, H.B.Zhai, T.Yuzawa, D.Karweik, J.Brooke, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 2833 (1997)
172. N.P.Gritsan, D.Tigelaar, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4465 (1999).
173. N.P.Gritsan, A.D.Gudmundsdóttir, D.Tigelaar, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3458 (1999)
174. M.Cerro-Lopez, N.P.Gritsan, Z.Zhu, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9681 (2000)
175. Д.А.Польшаков, Ю.П.Центалович, Н.П.Грицан. *Кинетика и катализ*, **42**, 664 (2001)
176. N.P.Gritsan, I.Likhotvorik, M.-L.Tsao, N.Çelebi, M.S.Platz, W.L.Karney, C.R.Kemnitz, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1425 (2001)
177. N.P.Gritsan, A.D.Gudmundsdóttir, D.Tigelaar, Z.Zhu, W.L.Karney, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1951 (2001)
178. M.-L.Tsao, N.P.Gritsan, T.R.James, M.S.Platz, D.A.Hrovat, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9343 (2003)
179. R.A.Abramovitch, S.R.Challand, E.F.V.Scriven. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1374 (1972)
180. R.A.Abramovitch, S.R.Challand, Y.Yamada. *J. Org. Chem.*, **40**, 1541 (1975)
181. R.E.Banks, G.R.Sparks. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1964 (1972)
182. R.E.Banks, A.Prakash. *Tetrahedron Lett.*, 99 (1973)
183. R.E.Banks, A.Prakash. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1365 (1974)
184. R.E.Banks, N.D.Venayak. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 900 (1980)
185. R.E.Banks, I.M.Madany. *J. Fluorine Chem.*, **30**, 211 (1985)
186. P.J.Crocker, N.Imai, K.Rajagopalan, M.A.Boggess, S.Kwiatkowski, L.D.Dwyer, T.C.Vanaman, D.C.Watt. *Bioconjugate Chem.*, **1**, 419 (1990)
187. R.R.Drake, J.T.Slama, K.A.Wall, M.Abramova, C.D'Souza, A.D.Elbein, P.J.Crocker, D.S.Watt. *Bioconjugate Chem.*, **3**, 69 (1992)
188. K.C.Pinney, J.A.Katzenellenbogen. *J. Org. Chem.*, **56**, 3125 (1991)
189. K.C.Pinney, K.E.Carlson, S.B.Katzenellenbogen, J.A.Katzenellenbogen. *Biochemistry*, **30**, 2421 (1991)
190. M.W.Reed, D.Fraga, D.E.Schwartz, J.Scholler, R.D.Hinrichsen. *Bioconjugate Chem.*, **6**, 101 (1995)
191. I.Kapfer, J.E.Hawkinson, J.E.Casida, M.P.Goeldner. *J. Med. Chem.*, **37**, 133 (1994)
192. I.Kapfer, P.Jacques, H.Toubal, M.P.Goeldner. *Bioconjugate Chem.*, **6**, 109 (1995)
193. T.Yamaoka, H.Kashiwagi, S.Nagakura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 361 (1972)
194. W.T.G.Johnson, M.B.Sullivan, C.J.Cramer. *Int. J. Quantum Chem.*, **85**, 492 (2001)
195. J.A.R.Coope, J.B.Farmer, C.L.Gardner, C.A.McDowell. *J. Chem. Phys.*, **42**, 54 (1965).
196. M.Kazaj, H.Luerssen, C.Wentrup. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 480 (1986)
197. R.Alvarado, J.-P.Grivet, C.Igier, J.Barcelo, J.Rigaudy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 844 (1977)
198. D.Kvaskoff, P.Bednarek, L.George, S.Pankajakshan, C.Wentrup. *J. Org. Chem.*, **70**, 7947 (2005)
199. I.R.Dunkin, P.C.P.Thomson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 499 (1980)
200. S.E.Hilton, E.F.V.Scriven, H.Suschitzky. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 853 (1974)
201. E.Leyva, M.S.Platz. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 11 (1987)
202. A.Kuhn, M.Vosswinkel, C.Wentrup. *J. Org. Chem.*, **67**, 9023 (2002)
203. M.-L.Tsao, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1169 (2004)
204. J.C.Brinen, B.Singh. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6623 (1971)
205. Е.А.Притчина, Н.П.Грицан, Н.М.Бажин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1749 (1986)
206. Е.А.Притчина, N.P.Gritsan. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **43**, 165 (1988)
207. Е.А.Куклина (Е.А.Притчина). Дис. канд. хим. наук. Ин-т химической кинетики и горения, СО АН СССР, Новосибирск, 1989
208. Е.А.Притчина, Н.П.Грицан. *Кинетика и катализ*, **82**, 1044 (1987)
209. Е.М.Чайникова, С.Л.Хурсан, Р.Л.Сафиуллин. *Докл. АН*, **396**, 793 (2004)
210. Р.Л.Сафиуллин, С.Л.Хурсан, Е.М.Чайникова. *Кинетика и катализ*, **45**, 680 (2004)
211. Е.М.Чайникова, С.Л.Хурсан, Р.Л.Сафиуллин. *Докл. АН*, **403**, 358 (2005)
212. Е.М.Чайникова, С.Л.Хурсан, Р.Л.Сафиуллин. *Кинетика и катализ*, **47**, 566 (2006)
213. C.Zetzsch, I.Hansen. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **82**, 830 (1978)
214. W.Hack, H.Kurzke, H.G.Wagner. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 949 (1985)
215. S.L.Laursen, J.E.Grace Jr., R.L.DeKock, S.A.Spronk. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12583 (1998)
216. T.Fueno, K.Yokoyama, S.Takane. *Theor. Chim. Acta*, **82**, 299 (1992)
217. R.A.Abramovitch, C.J.Azogu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 134 (1971)

218. R.A.Abramovitch, S.R.Challand. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 964 (1972)
219. P.E.Nielsen, O.Buchardt. *Photochem. Photobiol.*, **35**, 317 (1982)
220. Y.Sawaki, S.Ishikawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 584 (1987)
221. S.Ishikawa, S.Tsuji, Y.Sawaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4282 (1991)
222. C.L.Go, W.H.Waddell. *J. Org. Chem.*, **48**, 2897 (1983)
223. М.П.Талипов, А.Б.Рыжков, Л.С.Хурсан, Р.Л.Сафиуллин. *Журн. структ. химии*, **47**, 1054 (2006)
224. T.Harder, P.Wessig, J.Bendig, R.Stösser. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6580 (1999)
225. А.А.Щепалов, С.В.Зеленцов, А.Г.Разуваев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2239 (2001)
226. J.Liu, C.M.Hadad, M.S.Platz. *Org. Lett.*, **7**, 549 (2005)

STUDY OF THE PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ORGANIC AZIDES BY MATRIX ISOLATION AND QUANTUM CHEMISTRY TECHNIQUES

N.P.Gritsan

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–7350*

The results of studies of the photochemistry of organic azides in inert gas matrices and the key spectroscopic and theoretical works of the last decade, which underlay the modern views of the photochemistry of azides, are analysed. The unique potential of the matrix isolation technique for reliable identification of reaction intermediates is demonstrated.

Bibliography — 226 references.

Received 27th February 2007