

Нитрениевые ионы: строение и реакционная способность

Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383)330–9752

Обобщены и систематизированы данные о строении и реакционной способности нитрениевых ионов различного типа. Проанализированы разнообразные пути реагирования этих активных промежуточных частиц, обусловленные их электронным строением. Особое внимание уделено результатам «прямого» наблюдения нитрениевых ионов, а также роли синглет-триплетной конверсии этих ионов в химических реакциях. Библиография — 307 ссылок.

Оглавление

I. Введение	419
II. Электронное строение нитрениевых ионов	420
III. Незамещенный нитрениевый катион	420
IV. Алкильные и циклоалкильные нитрениевые ионы	423
V. Енильные нитрениевые ионы	425
VI. Арилзамещенные нитрениевые ионы	426
VII. Формил- и ацетилзамещенные нитрениевые ионы	431
VIII. Нитрениевые ионы с заместителями NR^1R^2 , PR^1R^2	432
IX. Нитрениевые ионы с заместителями OR и SR	433
X. Галогензамещенные нитрениевые ионы	434
XI. Гетероциклические нитрениевые ионы	434
XII. Заключение	436
XIII. Приложение	437

I. Введение

В течение последних 10 лет бурно развивается и привлекает широкое внимание исследователей химия нитрениевых ионов — частиц $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^+$, содержащих двухвалентный положительно заряженный атом азота.^{1–14} Неослабевающий интерес к нитрениевым ионам обусловлен тем, что они

Г.И.Бородкин. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории изучения механизмов органических реакций НИОХ СО РАН. Телефон: (383)330–9386, e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

Область научных интересов: химия карбокатионов и ониевого ионов, молекулярные перегруппировки, реакции электрофильного ароматического замещения, физическая органическая и экологическая химия.

В.Г.Шубин. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (383)330–7651, e-mail: vshubin@nioch.nsc.ru

Область научных интересов: теоретические и прикладные аспекты тонкого органического синтеза, катионные комплексы органических соединений, органические реакции в упорядоченных средах.

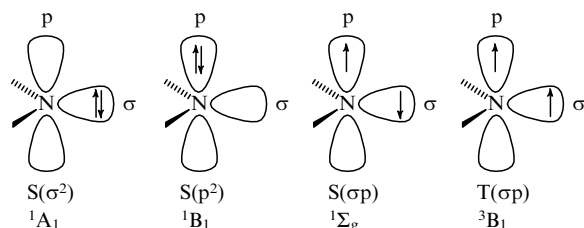
Дата поступления 14 ноября 2007 г.

являются интермедиатами ряда важных органических реакций, в том числе электрофильного аминирования ароматических и гетероциклических соединений,^{1, 10, 14–57} внутримолекулярной циклизации с образованием N-гетероциклических соединений,^{1, 3, 9, 10, 58–80} различных перегруппировок,^{6, 10, 81–87} фотолиза и термолиза аминопиридиневых и аминосульфониновых солей и их аналогов.^{7, 12, 27, 29, 32, 88–97} Нитрениевые ионы участвуют также в процессах сольволиза азотцентрированных систем, в реакциях ряда азотсодержащих соединений с нуклеофилами^{3, 9, 10, 98–118} и в некоторых реакциях полимеризации.^{2, 119–121} В последние годы этот интерес усилился в связи с выявлением важной роли нитрениевых ионов в процессах канцерогенеза и мутагенеза, а также механизма действия противоопухолевых препаратов.^{3, 7, 12, 99, 102, 103, 109–111, 122–147} Предполагается, что реакции, включающие образование нитрениевых ионов, могут осуществляться в космическом пространстве, и изучение их механизма имеет важное значение для понимания образования связей C–N в биоподобных молекулах.¹⁴⁸

В настоящем обзоре проанализированы данные по строению и реакционной способности нитрениевых ионов, опубликованные за последние 10–15 лет. Более ранние работы цитируются, если это необходимо для понимания сути обсуждаемых проблем и для выявления новых тенденций в рассматриваемой области.

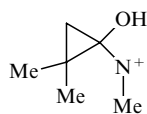
II. Электронное строение нитрениевых ионов

Нитрениевые ионы изоэлектронны карбенам и характеризуются наличием у атома азота секстета электронов, а также свободной р-орбитали. Подобно карбенам они могут существовать как в синглетном (S), так и в триплетном (T) состояниях.^{1–3, 7, 10, 12, 14} В синглетном состоянии электроны имеют антипараллельные спины и могут занимать как σ -, так и р-орбиталь, причем эти орбитали полностью или частично заполнены (состояния $S(\sigma^2)$, $S(p^2)$ и $S(\sigma p)$ соответственно).^{2, 149} Так как σ -орбиталь имеет больший s-характер, то обычно она лежит ниже по энергии, и энергетически более выгодным является состояние $S(\sigma^2)$. В триплетном состоянии спины электронов параллельны и распределены между частично заполненными σ - и р-орбиталями ($T(\sigma p)$).



В первом приближении разность энергий между синглетным и триплетным состояниями (ΔE_{ST}) определяется энергетическим различием двух несвязывающих орбиталей (р и σ). Электронное отталкивание и обменное взаимодействие (правило Хунда) благоприятствуют σ, p -конфигурации. Выявление предпочтительности синглетного или триплетного состояния нитрениевых ионов имеет важное значение, так как определяет пути их реагирования с различными органическими молекулами. Нитрениевые ионы в синглетном состоянии проявляют амбидентный характер: их вакантная р-орбиталь может вовлекаться во взаимодействие с занятыми орбиталями оснований Льюиса, а неподеленная пара электронов — с вакантными АО кислот. Нитрениевые ионы в триплетном состоянии имеют неспаренные электроны и участвуют в радикальных процессах. Обычно для прямого измерения величин ΔE_{ST} используют фотоионизационную спектроскопию, однако применение этого метода для нитрениевых ионов, имеющих объемные заместители п- или π -типа, затруднено из-за большого числа колебательных полос, маскирующих электронные термы.⁷ Поэтому основная часть данных о величинах ΔE_{ST} получена с использованием методов квантовой химии.

К настоящему времени выполнены квантово-химические расчеты для нитрениевых ионов различного типа:

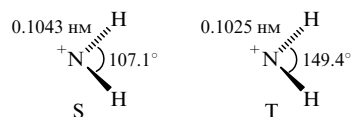
Ионы	Ссылки
H_2N^+	150–171
$MeHN^+$	150, 153, 154, 160, 169, 172
Me_2N^+	150, 153, 154, 160, 172
	173
$HNCN^+$,  , 	174

Ионы	Ссылки
$cyclo-(CH_2)_2N^+$	175
$cyclo-(CH_2)_nN^+$ ($n = 4, 5$)	150, 153, 154
$(CHX=CH)MeN^+$ ($X = H, Cl$)	154
$cyclo-C_6H_5N^+$	176–179
$2-MeO-R-C_6H_4N^+$ ($R = H, 5-Bu^t$)	
$ArHN^+$: $Ar = 4-RC_6H_4$ ($R = H, Me, Ph, OMe, NMe_2, NH_2, OH, F, Cl, Ac, CHO, CO_2H, CN, CF_3, CO_2Me, AcNH, PhCH=CH, 3'-MeC_6H_4, 4'-MeC_6H_4, 3'-MeOC_6H_4, 4'-MeOC_6H_4, 2-MeC_6H_4, 2,6-Me_2C_6H_3, 4-Biph, 2-Biph, 1-Naph, 2-Naph, 2-Flu, 4-RC_6F_4$ ($R = C_6F_5, C(O)NHPr^n$), 2-Py, 3-Py, 4-Py, 2-Pyr, 4-Pyr, 5-Pyr, Triaz и др.	97, 106, 150, 152, 154, 172, 180–200
$ArMeN^+$: $Ar = 4-RC_6H_4$ ($R = H, Me, Ph, Cl, OMe$), 1-Naph, 2-Naph, 4-Biph, 2-Flu	93, 106, 172, 180, 201, 202
$ArBu^tN^+$: $Ar = RC_6H_4$ ($R = H, 4-Br, 2-Ac$), 2-Ac-4-BrC ₆ H ₃	154
Ar_2N^+ : $Ar = 4-RC_6H_4$ ($R = H, Cl, Br$), Mes, 2,6-Bu ₂ C ₆ H ₃	95, 97, 183
$(CHO)XN^+$ ($X = H, NH_2, PH_2, OMe, SH, Ph$)	152, 203
$MeAcN^+$	150, 172
$ArAcN^+$: $Ar = 4-RC_6H_4$ ($R = H, Me, OMe, OEt, Ph, PhCH=CH$), 1-Naph, 2-Naph, 4-Biph, 2-Phen, 2-Flu, 3-Py, 4-Pyr	97, 106, 150, 172, 180, 187, 201
HXN^+ ($X = NH_2, PH_2, OH, OMe, SH, F, Cl, Br, I, CN, NC_2$)	152, 156, 157, 159, 163, 169, 171, 204, 205
F_2N^+	156, 157, 171, 206–215
X_2N^+ ($X = Cl, Br, I$)	156, 157, 159, 171
X_2N^+ ($X = NH_2, PH_2$)	216
$(N_2)_2N^+$	217–223
$(N_3)_2N^+$	224, 225
$(N_4)_2N^+$	226
$(CO)_2N^+$	219
$(OH)FN^+$	208, 227
$FCIN^+$	171
N_3X^+ ($X = O, S, Se, Te$)	228

Примечание. Здесь и далее приняты следующие обозначения: Naph — нафтил, Biph — бифенил, Flu — флуоренил, Phen — фенантренил, Py — пиридил, Pyr — пиримидил, Triaz — триазирил.

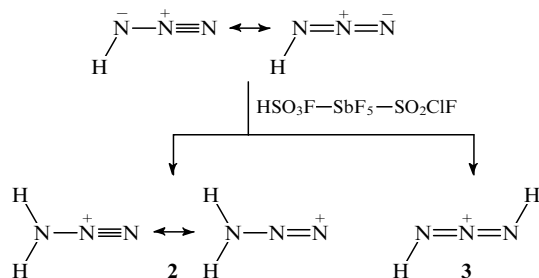
III. Незамещенный нитрениевый катион

Для незамещенного нитрениевого иона H_2N^+ (**1**) основным состоянием является триплетное 3B_1 (см.²). Квантово-химические расчеты в зависимости от выбранного приближения дают довольно большой разброс величин ΔE_{ST} и $\Delta\Delta H_f(S-T)$ (89–152 кДж·моль^{–1}) (см. Приложение, табл. 1 и 2). Наилучшее согласие с экспериментально определенной величиной ($\Delta E_{ST} = 125.9$ кДж·моль^{–1}) (см.²²⁹) демонстрируют результаты, полученные методами *ab initio* (CASSCF-MRCI+ZPE^{151, 161} и MRCISD(Q)/TZP¹⁵⁸) (см. табл. 2). Расчеты *ab initio* (методом MP4(SDTQ)/6-311+G(3d2f,2p)//MP2/6-311+G(3d,2p)) показали, что и синглетная, и триплетная формы катиона H_2N^+ являются угловыми, причем угол HNH в триплетном состоянии значительно больше.¹⁵³



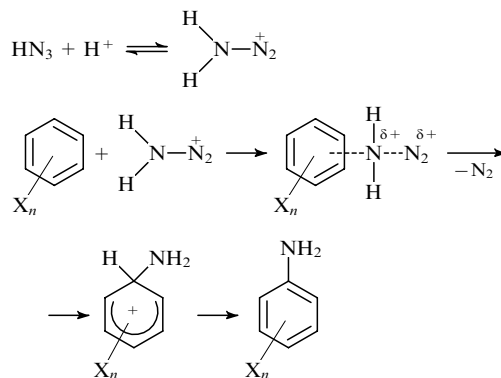
Согласно квантово-химическим расчетам, энергия активации перехода угловой структуры в линейную для состояний X^3B_1 и b^1B_1 катиона H_2N^+ весьма мала (1.9 (см.¹⁶⁷) и 0.7 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁷⁰) соответственно). Учитывая, что указанные барьеры ниже энергии нулевого уровня деформационного колебания, катион H_2N^+ можно рассматривать как квазилинейный.^{162, 230} Методом импульсной полевой ионизационной фотоэлектронной спектроскопии определена энергия диссоциации связи N—H в катионе H_3N^+ , что позволило получить точное значение теплоты образования нитреней-катиона ($\Delta H_f = 1266.1 \pm 0.3$ кДж·моль⁻¹),²³¹ которое довольно близко к рассчитанному методом *ab initio* для триплетного состояния катиона H_2N^+ : $\Delta H_f = 1269.4$ (MP4SDTQ(fc)/6-311++G(2df,p)//MP2(full)/6-311++G(d,p)),¹⁵⁹ 1267.8 кДж·моль⁻¹ (R/UCCSD(T)).¹⁶⁸ Рассчитанные методом *ab initio* (CCSD(T)/TZ3P(2f,2d)+2diff) адиабатический и вертикальный потенциалы ионизации для основного состояния X^3B_1 молекулы NH_2 (11.09 и 12.01 эВ) очень близки к экспериментально определенным величинам — 11.14 и 12.00 эВ соответственно.¹⁶⁶ Аналогично, адиабатический и вертикальный потенциалы ионизации для состояния $\tilde{a}^1A_1$ этой молекулы (12.39 и 12.46 эВ соответственно) также хорошо согласуются с экспериментально определенными (12.445 и 12.45 эВ).¹⁶⁶ Относительно большие значения этих потенциалов обусловлены, очевидно, высокой электроотрицательностью атома азота. Методом инфракрасной фотодиссоционной спектроскопии показано, что нитреней-катион образует межмолекулярные водородные связи с инертными газами, например Ar (см.¹⁶²) и He (см.¹⁶⁵) ($E_{св} = 21.2$ и 3.3 кДж·моль⁻¹), причем барьер перехода угловой формы в линейную при комплексообразовании уменьшается (0.8 и 1.3 кДж·моль⁻¹ соответственно) по сравнению с таковым для свободного нитрениевого иона. Расчеты методом V3LYP/6-31G(d) предсказывают значительную льюисовскую кислотность катиона $^1(H_2N^+)$ по отношению к Hal-, O-, S-, N- и P-основаниям: ΔH_f (298.15 K) = 175.3 (HF), 335.6 (HCl), 352.7 (H₂O), 540.6 (H₂S), 567.4 (NH₃), 699.6 кДж·моль⁻¹ (PH₃).¹⁷¹ Эти величины близки к экспериментально определенным энтальпиям образования комплексов NH_2-L^+ ($L = H_2O$ (365.7 кДж·моль⁻¹), NH_3 (573.6 кДж·моль⁻¹)).¹⁷¹

В растворе в условиях «долгой жизни» катион H_2N^+ не генерирован. В работе³¹ методом ЯМР 1H и ^{15}N было показано, что при протонировании азотистоводородной кислоты в сверхкислых средах (HSO_3F-SbF_5 , $HF-SbF_5$, $HF-BF_3$) образуется аминодиазониевый ион (2), а не иминодiazониевый ион (3).



Можно полагать, что отщепление молекулы азота от аминодиазониевого иона ведет к образованию нитрениевого

иона, однако это чрезвычайно нестабильная частица, и время жизни ее очень мало. Поэтому при рассмотрении механизмов реакций в некоторых случаях даже не делают предположения об образовании нитрениевого иона как дискретной частицы. Так, в случае аминирования аренов азотистоводородной кислотой в смеси $CF_3SO_3H-CF_3CO_2H$ предлагается согласованный механизм, включающий атаку на арен протонированной формы азотистоводородной кислоты $H_2N_3^+$ с одновременным отщеплением молекулы азота.⁴⁴



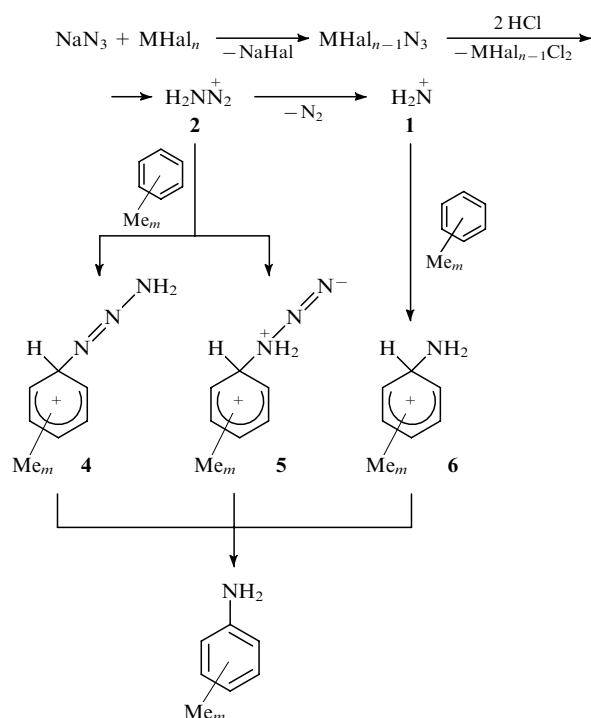
Выход ариламинов зависит от строения исходного арена и уменьшается при введении акцепторных заместителей в бензольное кольцо. В отсутствие CF_3SO_3H реакция не идет, что указывает на необходимость сильноокислой среды для генерирования нитрениевого иона.

В ряде случаев получены косвенные свидетельства участия нитрениевого иона в реакции электрофильного аминирования ароматических соединений. Так, при аминировании системой NaN_3-AlCl_3-HCl (см.^{1, 31}) наилучшие выходы аминов были получены для аренов с электронодонорными заместителями, при этом наблюдали преимущественное образование *орто*- и *пара*-изомеров, что указывает на электрофильный характер активной промежуточной частицы.

На примере аминирования мезитилена системой NaN_3-AlCl_3-HCl было показано,^{19, 20} что использование растворителей, имеющих большое (> 2) донорное число Гутмана (ТГФ, сульфолан, $MeNO_2$, $PhNO_2$), приводит к очень малому выходу мезидина, а наиболее подходящими растворителями являются CH_2Cl_2 , $Cl(CH_2)_2Cl$ и ионная жидкость $[bmim]Cl-AlCl_3$ (смесь хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim) с $AlCl_3$ в молярном соотношении 3:4).²⁴ Последняя система в присутствии HCl обладает свойствами сверхкислоты.²³² Найдено, что ряд активности кислот Льюиса в аминировании мезитилена в $Cl(CH_2)_2Cl$ ($GaCl_3 \approx ZrCl_4 \approx AlCl_3 > AlBr_3 > FeCl_3 > SbCl_5 \gg SnCl_4, TiCl_4 > SbCl_3, GeCl_4$) несколько отличается от аналогичного ряда для катализаторов Фриделя-Крафтса ($Al_2Br_6 > Al_2Cl_6 > Ga_2Cl_6 > Fe_2Cl_6 > SbCl_5 > ZrCl_4, SnCl_4 > SbCl_3$).²³ Наиболее активны в реакции аминирования сильные кислоты Льюиса ($GaCl_3, ZrCl_4, AlCl_3, AlBr_3$), что вызвано необходимостью создания при аминировании среды с высокой кислотностью. Наиболее вероятные варианты механизма реакции аминирования аренов системой NaN_3-MHal_n-HCl представлены на схеме 1.^{19, 20, 23, 31}

На второй стадии при протонировании азида $MHal_n-1N_3$ образуется аминодиазониевый ион 2, который после отщепления молекулы азота дает нитрениевый катион 1. Взаимодействие аренов с катионом $H_2NN_2^+$ может привести к образованию σ -комплексов типа 4 или 5. Согласно данным квантово-химического расчета таких σ -комплексов методом

Схема 1



M = Ga, Zr, Al, Fe, Sb, Sn, Ti; $n = 3, 4$; $m = 2-5$.

АМ1, в случае метилзамещенных бензолов (*o*-ксилола, мезитилена, дурола, пентаметилбензола) σ -комплексы **4** менее устойчивы по сравнению с соответствующими комплексами **5** и, следовательно, механизм с их участием представляется весьма маловероятным.²⁰ Особенностью σ -комплексов **5** является наличие очень длинной связи $\text{H}_2\text{N}-\text{N}$ ($\sim 3 \text{ \AA}$), поэтому они подобны σ -комплексам **6**. Последние могут образоваться путем прямого взаимодействия нитрениевого иона, возникающего при распаде аминодиазониевого иона **2** с элиминированием молекулы азота.²⁰ Как отмечалось выше, основным состоянием катиона H_2N^+ является триплетное $^3(\text{H}_2\text{N}^+)$. С учетом того, что для образования σ -комплексов **6** необходимо, чтобы нитрениевый ион находился в синглетном состоянии, степень конверсии арена должна зависеть от вероятности синглет-триплетного перехода для этого катиона. Известно, что эта вероятность возрастает с ростом числа тяжелых атомов в молекуле растворителя и с увеличением их атомного номера. Действительно, степень конверсии мезитилена и *o*-ксилола при аминировании системой $\text{NaN}_3-\text{AlCl}_3-\text{HCl}$ в различных растворителях убывает в рядах $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl} > \text{ClCH}_2\text{CCl}_3$ и $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_2\text{Br}_2$, что согласуется с участием в реакции катиона H_2N^+ в качестве активной промежуточной частицы.²⁰ Лимитирующей стадией аминирования является, очевидно, образование σ -комплекса **6**. С учетом сказанного выше, степень конверсии (η) метилбензолов должна зависеть не только от числа тяжелых атомов (N) в молекуле растворителя, но и от его диэлектрической проницаемости (ϵ). В пользу этого свидетельствуют приведенные в работах^{19, 20} двухпараметрические корреляции для реакций мезитилена (MsH) и *o*-ксилола (*o*-XyH):

$$\eta(\text{MsH}) = (0.29 \pm 0.08) + (0.067 \pm 0.010)\epsilon - (0.107 \pm 0.023)N_{\text{Cl}},$$

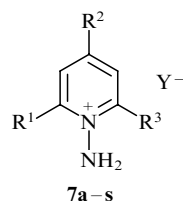
$$r = 0.97, s = 0.08, n = 9;$$

$$\eta(o\text{-XyH}) = (0.40 \pm 0.10) + (0.059 \pm 0.012)\epsilon - (0.143 \pm 0.027)N_{\text{Cl}},$$

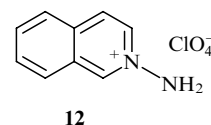
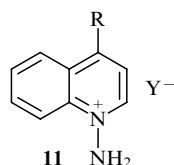
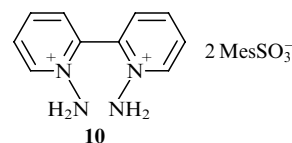
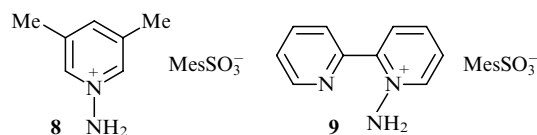
$$r = 0.96, s = 0.1, n = 7.$$

Возникающий при аминировании аренов катион H_2N^+ является весьма активной промежуточной частицей, что приводит к малой селективности аминирования.^{1, 20} Об этом свидетельствуют рассчитанные величины логарифма фактора парциальной скорости замещения водорода в *para*-положении толуола ($\lg f_p$) и фактора селективности ($S_f = \lg(f_p/f_m)$, f_m — фактор скорости для замещения в *meta*-положении) для аминирования толуола системой $\text{NaN}_3-\text{AlCl}_3-\text{HCl}$ (0.97 и 0.75 соответственно).²⁰

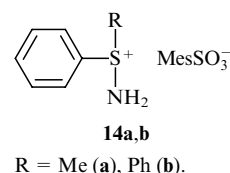
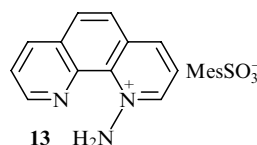
Нитрениевый ион может быть генерирован путем фотолиза *N*-аминопиридиниевых и *S*-аминосальфониевых солей и их аналогов. Для выявления влияния строения катиона и природы противоиона на активность соответствующих солей в реакции с аренами изучен широкий круг таких солей (**7–14**).^{1, 40, 42, 43, 45}



Соединение 7	R ¹	R ²	R ³	Y ⁻	Соединение 7	R ¹	R ²	R ³	Y ⁻
a	H	H	H	Br	k	H	COMe	H	MesSO ₃
b	H	H	H	I	l	H	CO ₂ Me	H	MesSO ₃
c	H	H	H	ClO ₄	m	H	CN	H	Br
d	H	H	H	MesSO ₃	n	H	CN	H	ClO ₄
e	Me	H	H	I	o	H	CN	H	MesSO ₃
f	MeO	H	H	MesSO ₃	p	H	NO ₂	H	MesSO ₃
g	MeO	H	H	ClO ₄	q	Me	Me	H	MesSO ₃
h	H	MeO	H	MesSO ₃	r	Me	Ph	Ph	BF ₄
i	H	Me	H	MesSO ₃	s	Ph	Ph	Ph	ClO ₄
j	H	Ph	H	MesSO ₃					



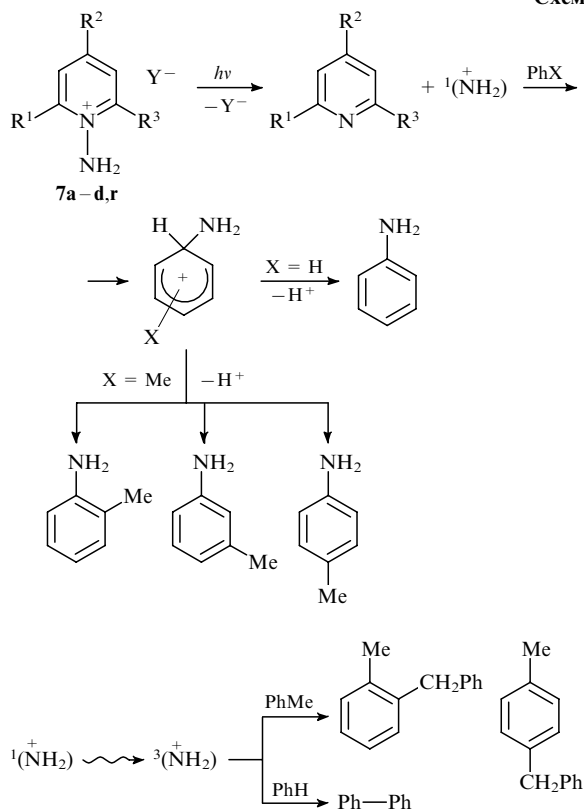
R = H, Me, Cl;
Y = Cl, Br, ClO₄, MesSO₃.



R = Me (**a**), Ph (**b**).

Фотолиз 1-аминопиридиниевых солей **7a–d,r** в бензоле или толуоле в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ дает соответственно анилин и толуидины, что можно рассматривать как свидетельство участия нитрениевого иона, находящегося в синглетном состоянии (схема 2).⁴²

Схема 2



Наряду с продуктами электрофильного замещения (метиланилинами) в реакции образуются бифенил и фенилтолилметаны, по-видимому, с участием нитрениевого катиона в триплетном состоянии. Низкая региоселективность реакции толуола и нафталина с нитрениевым катионом, образующимся при фотолизе солей **7, 8** в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, согласуется с приведенными выше данными о высокой активности катиона H_2N^+ . Об этом свидетельствует также малое абсолютное значение константы чувствительности (ρ^+) в уравнении Гаммета для реакции алкилбензолов с нитрениевым катионом, генерируемым при фотолизе перхлората 1-аминохинолина ($\rho^+ = -1.9$).⁴²

На активность *N*-аминопиридиниевых солей **7, 8** в реакции с аренами в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ существенное влияние оказывают заместители в пиридиновом цикле и природа противоиона.^{43, 45} Увеличение электроноакцепторного характера заместителей в этом кольце при аминировании толуола приводит к возрастанию фактора селективности (S_f). Относительная доля 1- и 2-аминонафталинов при фотолизе солей **7, 8** в системе нафталин– $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ также зависит от строения пиридиниевого фрагмента и природы противоиона.⁴⁵ Аналогичная закономерность прослеживается и при фотолизе хинолиниевых солей **11** в системе толуол– $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.⁴³ Фактор селективности уменьшается в ряду анионов $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{MesSO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, что авторы работы⁴³ связывают со степенью делокализации отрицательного заряда на анионе. При фотолизе 1-аминопиридиниевых солей **7a–d** наблюдается та же последовательность: $\text{Br}^- > \text{MesSO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^-$ (см.⁴³).

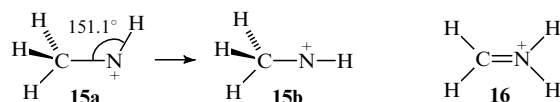
При фотолизе мезитилсульфонатов 1-аминопиридиния и 1-аминохинолина добавление небольших количеств 18-краун-6 в смесь бензол– $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ведет к монотонному возрастанию выхода анилина, что объясняют стабилизацией катиона H_2N^+ в синглетном состоянии благодаря взаимодействию с краун-эфиром.⁴³ В случае перхлоратов этих катионов сначала выход анилина увеличивается, затем резко уменьшается, что авторы объясняют образованием комплекса сэндвичевого типа между катионом H_2N^+ и двумя молекулами краун-эфира. Предполагается, что этот комплекс имеет пониженную реакционную способность из-за стерических затруднений для подхода молекулы бензола к связанному в комплексе катиону H_2N^+ .

При фотолизе солей **7d** и **9** в системе бензол– $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ или PhMe – $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ выход анилина и толуидинов уменьшается в растворителях, содержащих тяжелые атомы (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_3I), а также в присутствии атмосферного кислорода, что, по-видимому, обусловлено возрастанием скорости *S*–*T*-конверсии нитрениевого катиона.⁴⁵ Вследствие меньшей нуклеофильности сульфидов нитрениевый катион слабее взаимодействует с неподеленной парой атома серы в сульфидах, чем с парой атома азота в производных пиридина. Поэтому для сульфониевых солей *S*–*T*-конверсия должна протекать с большей скоростью. Этим объясняют низкий выход продуктов аминирования при фотолизе солей **14a,b** в системах бензол– $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и толуол– $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.⁴⁵

Следует отметить, что нагревание раствора соли **13** в ДМСО при 150°C в присутствии довольно активных аренов (мезитилена, антрацена) не приводит к продуктам аминирования,²³³ что, по-видимому, вызвано затрудненностью гетеролиза связи *N*–*NH*₂ вследствие малой устойчивости катиона H_2N^+ . Аналогично при действии сильных оснований, например Et_3N , на соль **7b** не наблюдается переноса катиона H_2N^+ на амин, а образуется соответствующий ирид.²³⁴

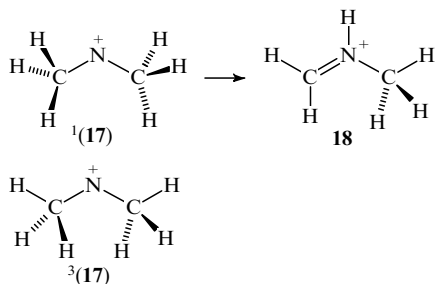
IV. Алкильные и циклоалкильные нитрениевые ионы

Согласно квантово-химическим расчетам (см. Приложение, табл. 1 и 2), основным состоянием катиона MeHN^+ является триплетное (**15a**) с углом CNH , равным 151.1° (расчеты *ab initio*, HF/6-31G(d)), причем, как и в случае катиона H_2N^+ , структура **15a** с малой энергией активации переходит в линейную форму **15b** ($E_a = 4.1$ кДж·моль^{–1}).¹⁵³ При переходе от катиона H_2N^+ к MeHN^+ величина ΔE_{ST} уменьшается, что можно отнести к проявлению стабилизирующего эффекта сверхсопряжения метильной группы с вакантной *p*-орбиталью катиона MeHN^+ в синглетном состоянии.



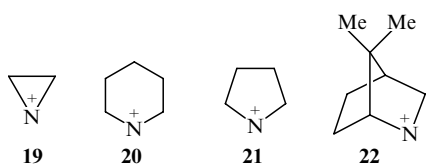
Ни одна из конфигураций синглетной формы MeHN^+ не соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии, минимум отвечает иммониевому иону **16**.¹⁵³ Метилнитрениевый ион **15** был генерирован в газовой фазе из аниона MeHN^- и изучен методом масс-спектрометрии.²³⁵

Как и в случае катиона MeHN^+ , синглетное состояние диметилнитрениевого иона $^1(17)$ не является минимумом на поверхности потенциальной энергии (расчет методом MP2(full)/6-31G(d)) и легко переходит в иммониевый ион **18** ($E_a = 18.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, HF/6-31G(d)).¹⁵³



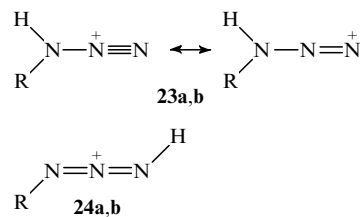
Расчеты методами *ab initio* и MNDO катиона Me_2N^+ предсказывают большую устойчивость триплетного состояния $^3(17)$ по сравнению с синглетным $^1(17)$, тогда как метод AM1 отдает предпочтение синглетному состоянию (см. Приложение, табл. 1 и 2). Исследования ионизации радикала $\text{Me}_2\text{N}^\cdot$ методом фотоэлектронной спектроскопии указывают на то, что основным состоянием катиона Me_2N^+ является синглетное.²³⁶ Первая полоса в спектре (9.01 эВ) отнесена к образованию катиона Me_2N^+ в состоянии 1A_1 , а переход с энергией 9.65 эВ — к образованию катиона в триплетном состоянии 3B_1 , что согласуется с расчетами методом DFT. Диметилнитрениевый ион **17** также генерирован в газовой фазе из аниона Me_2N^- (см.²³⁵). Используя ранее установленную величину теплоты образования катиона **18** и рассчитанные величины ΔH_f этого иона и катиона Me_2N^+ , авторы работы¹⁵³ получили величины теплот образования последнего в синглетном и триплетном состояниях (1021 и 1013 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно).

Согласно квантово-химическим расчетам методом *ab initio*, для циклических нитрениевых ионов $\text{cyclo}-(\text{CH}_2)_2\text{N}^+$ (**19**) и $\text{cyclo}-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+$ (**20**) энергетически более выгодно триплетное состояние по сравнению с синглетным, тогда как в случае катиона $\text{cyclo}-(\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ (**21**) ситуация неоднозначна (см. Приложение, табл. 2). Для бициклического иона **22**, по данным метода MNDO, более устойчиво синглетное состояние.¹⁵³



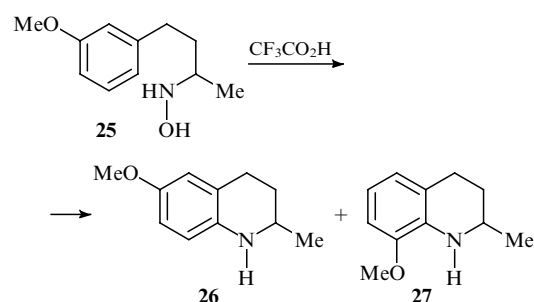
Для ионов **20**, **21** полуэмпирические методы MNDO и AM1 предсказывают большую устойчивость синглетного состояния.

В растворе в условиях «долгой жизни» алкильные и циклоалкильные нитрениевые ионы не генерированы. В работе³¹ методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{15}N было показано, что при протонировании азидов RN_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) в сверхкислотных системах ($\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$, $\text{HF}-\text{SbF}_5$, $\text{HF}-\text{BF}_3$) образуются аминодиазониевые ионы **23**, а не иминодиазониевые ионы **24**.

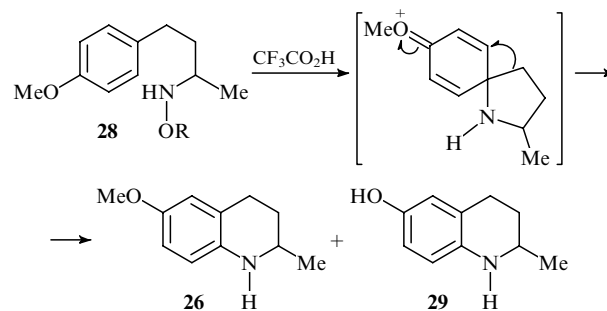


$\text{R} = \text{Me}$ (a), Et (b).

Считается, что алкилнитрениевые ионы участвуют в ряде реакций аминирования аренов как межмолекулярным, так и внутримолекулярным путем. Например, при взаимодействии *n*-бутилазида с бензолом или мезитиленом в смеси $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ получают соответствующие арилбутиламины.⁴⁴ При действии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ на *мета*-метоксипроизводное **25** в результате циклизации образуются тетрагидрохинолины **26** и **27**.²³⁷



Направление реакции зависит от положения заместителя MeO в кольце и существенно изменяется для *пара*-метоксипроизводного **28**.²³⁷ В этом случае образуются 2-метил-6-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**26**) и продукт деметилирования — 6-гидрокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**29**), что авторы объяснили вовлечением в реакцию σ -комплекса (7-метоксипроизводное не зафиксировано).



$\text{R} = \text{H}, \text{Ac}$.

Фотолиз тетрафтороборатов *N*-метиламино- и *N,N*-диметиламино-2-метил-4,6-дифенилпиридиния в системе $\text{PhMe}-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ протекает аналогично фотолизу солей **7a-d.r** в этой системе, однако выход соответствующих аминов заметно ниже, тогда как доля продуктов радикального взаимодействия, наоборот, выше.⁴² Авторы объясняют это большей скоростью $\text{S}-\text{T}$ -конверсии метиламещенных нитрениевых ионов MeHN^+ и Me_2N^+ по сравнению с таковой для катиона H_2N^+ .

Показано, что арилэпоксиды под действием кислот Льюиса могут претерпевать ряд превращений, включающий, вероятно, образование диалкиламещенных нитрениевых ионов (схема 3).⁶⁴

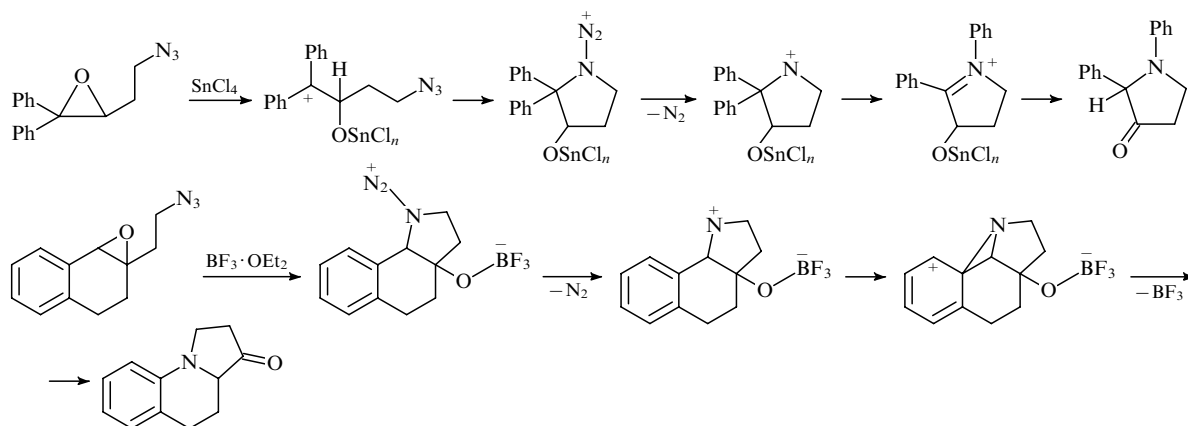
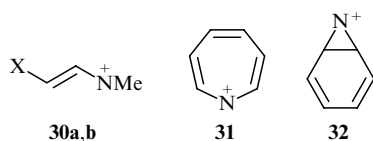


Схема 3

V. Енильные нитрениевые ионы

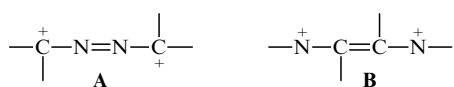
Согласно квантово-химическим расчетам методами MNDO и AM1, для енильных нитрениевых ионов **30a,b** энергетически более выгодно синглетное состояние (см. Приложение, табл. 1), тогда как метод *ab initio* для катиона **30a** предсказывает в качестве основного триплетное состояние (см. Приложение, табл. 2). Для аналога тропилий-катиона — азепиннитрениевого иона **31** — метод *ab initio* предсказывает большую энергетическую выгодность синглетного состояния (см. Приложение, табл. 2).



X = H (a), Cl (b).

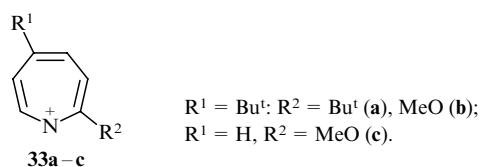
Методом B3LYP/6-31G* изучено¹⁴⁸ взаимодействие катиона $N^+(^3P)$ с бензолом. Первоначально осуществляется атака катиона N^+ по углерод-углеродной связи бензольного кольца с образованием мостикового нитрениевого иона **32** в триплетном состоянии, который превращается в триплетный азепиннитрениевый ион **31**. Проведенные расчеты (как и расчеты методом CAS//RHF/3-21G) показали, что основным состоянием катиона **31** является синглетное, причем угол CNC в синглетном состоянии меньше, чем в триплетном (127° и 144° соответственно).

Первое «прямое» наблюдение нитрениевых ионов енильного типа в твердом состоянии описано в работе²³⁸. Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{15}N и ^{13}C установлено, что полиазин $-(N=C(R)-C(R)=N)-_n$, допированный иодом, превращается в поликатион, в котором положительный заряд локализован на атомах азота (структура В), а не на атомах углерода (структура А). Однако впоследствии такая трактовка была подвергнута критике²³⁹ на основании данных квантово-химических расчетов методами AM1, RHF/6-31G* и MP2/6-31G*.

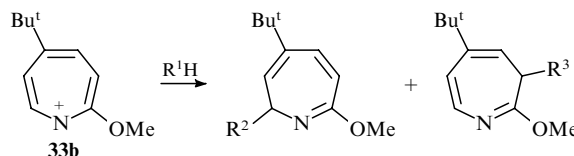


Действием $TiCl_4$ на 2-метокси-4- R^1 -7- R^2 -2H-азепины ($R^1 = R^2 = Bu^t$; $R^1 = Bu^t$, $R^2 = MeO$) и 2-изопропилокси-

7-метокси-2H-азепин генерированы азепиниевые ионы **33a-c**.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ Их строение подтверждено методом ЯМР 1H и ^{13}C .



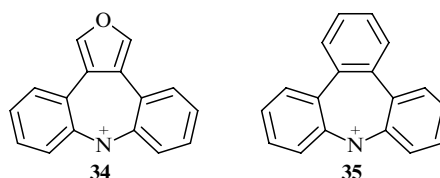
При взаимодействии катиона **33b** с водой, пропиламин, аренами PhX (X = H, OH, MeO), фураном, тиюфеном или пирролом соответствующий заместитель занимает положение 3 или 7 в азепиновом кольце.^{177, 178}



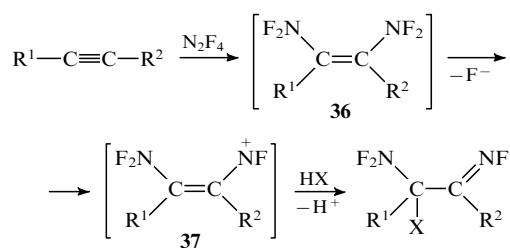
$R^1H = PhH, MeOPh, PhOH, \text{фуран, тиюфен, пиррол, } H_2O, PrNH_2$;
 $R^2 = Ph, 2-MeOC_6H_4, 4-MeOC_6H_4, 2-HOC_6H_4, 4-HOC_6H_4,$
 $2-C_4H_3O, 2-C_4H_3S, 2-C_4H_3NH, OH, NHPr$;
 $R^3 = Ph, 4-MeOC_6H_4, 4-HOC_6H_4, 2-C_4H_3O, 2-C_4H_3S, 2-C_4H_3NH$.

Согласно расчетам методом B3LYP/6-31G(d), азепиниевый ион на 69.9 кДж·моль⁻¹ менее устойчив, чем тропилий-катион.¹⁷⁷

Попытки генерировать ди- и трибензоазепиниевые ионы **34** и **35** действием CF_3CO_2Ag на 8H-фуро[3,4-d]дibenzo[b,f]-азепин и 9H-трибензо[b,d,f]азепин не увенчались успехом.²⁴⁰



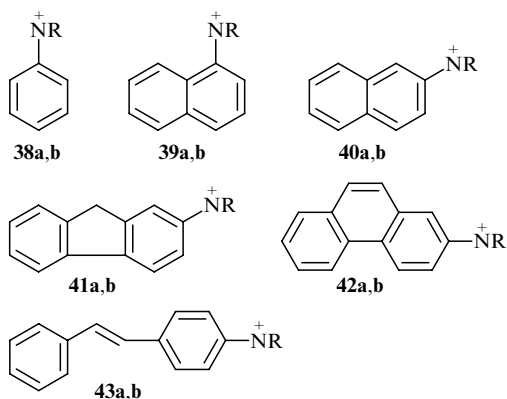
Сольволиз 1,2-бис(дифторамино)этиленов **36** в MeOH, EtOH или AcOH, как предполагается, протекает с промежуточным образованием нитрениевых ионов **37**.²⁴¹



$R^1 = R^2 = Et, Ph$; $R^1 = Ph, R^2 = Me$;
 $X = MeO, EtO, AcO$.

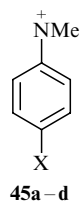
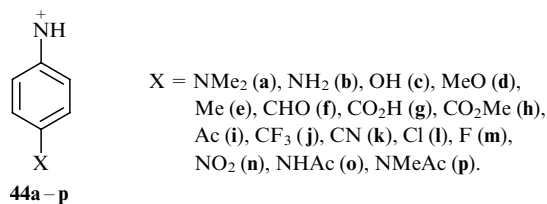
VI. Арилзамещенные нитрениевые ионы

Арилнитрениевые ионы в последнее время изучаются наиболее интенсивно, поскольку рассматриваются в качестве активных промежуточных частиц в реакциях электрофильного аминирования,¹ в канцерогенезе,^{3, 7, 102, 122, 126–128, 134, 140–143, 147} при действии некоторых лекарств,^{146, 242} в синтезе электропроводящих полимеров,^{119, 120} а также как потенциальные предшественники органических магнитных материалов.¹⁴⁹ Для арилнитрениевых ионов **38–43** основным состоянием является синглетное (см. Приложение, табл. 1 и 2), что обусловлено стабилизирующим взаимодействием занятых π -орбиталей ароматического кольца с вакантной p -АО иона в синглетном состоянии.

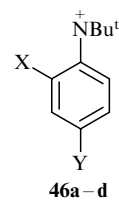


$R = H$ (a), Ac (b).

Согласно данным квантово-химических расчетов катионов **44–46**, синглетное состояние дестабилизируется относительно триплетного состояния при увеличении акцепторного характера заместителя X в ароматическом кольце (см. Приложение, табл. 1 и 2).

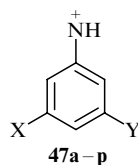


$X = Me$ (a), Cl (b), Ph (c), MeO (d).

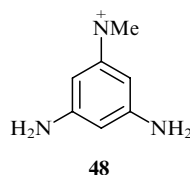


$X = H$; $Y = H$ (a), Br (b);
 $X = Ac$; $Y = H$ (c), Br (d).

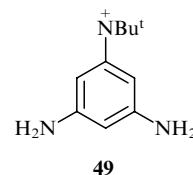
Для арилнитрениевых ионов **47–49** с заместителями в *meta*-положении ситуация не столь однозначна.¹⁴⁹ Удивительно, что введение в ароматическое кольцо как сильных донорных заместителей (NH_2 , NMe_2 , PMe_2), так и сильных акцепторных заместителей (CN , NO) стабилизирует триплетное состояние относительно синглетного (см. Приложение, табл. 2). В случае ионов **38a**, **44a–n** обнаружена линейная корреляция между величинами ΔE_{ST} и константами σ^+ (или σ_R^+) заместителей, что указывает на близость арилнитрениевых ионов к бензильным катионам, для которых существенно резонансное взаимодействие между заместителем в кольце и карбокатионным центром.¹⁸⁵



$X = H$; $Y = Me$ (a), $SiMe_3$ (b), F (c), CN (d), OH (e), $CH=CH_2$ (f), PH_2 (g), PMe_2 (h), C_6H_5 (i), MeO (j), NH_2 (k), NO (l), SH (m), $1-NC_2H_5$ (n);
 $X = Y = NH_2$ (o), NMe_2 (p).

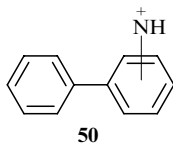


48

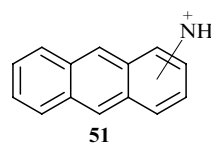


49

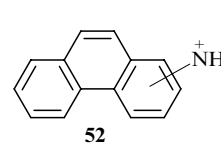
Расчеты методами *ab initio* и AM1 нитрениевых ионов **38a**, **50–54** показали, что устойчивость катионов типа $ArHN^+$ растет с увеличением протяженности ароматической π -системы, причем ряд относительной устойчивости этих ионов параллелен таковому для изопрямленных арилметильных катионов.^{181, 186} Согласно данным расчетов *ab initio* (метод HF-6-31G(d)), барьеры взаимопревращения *син*- и *анти*-изомеров для ионов **50–54** довольно велики и слабо зависят от природы арильной группы ($\Delta E^\ddagger = 116 \pm 8$ кДж·моль⁻¹).¹⁸⁶



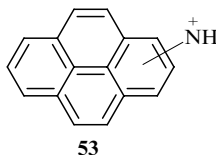
50



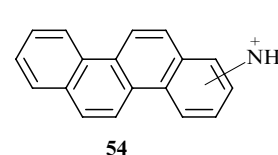
51



52



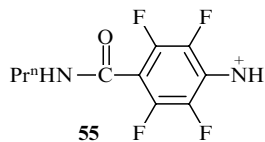
53



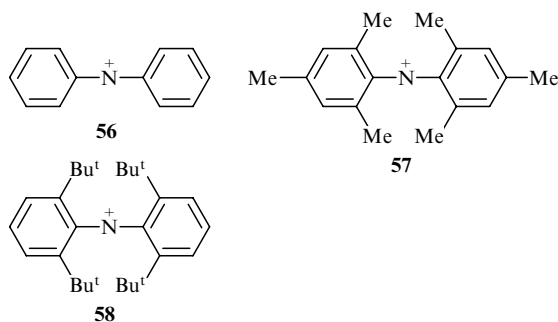
54

Выполненные методом B3LYP/6-31G* расчеты энергии синглетного и триплетного состояний фторированного арил-

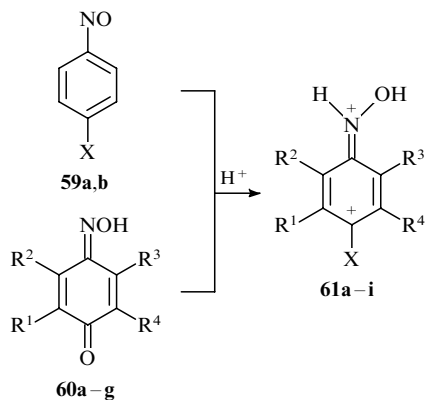
нитрениевого иона **55** свидетельствуют о том, что основным является синглетное состояние, причем величина S—T-расщепления довольно велика (~ 84 кДж·моль $^{-1}$).¹⁹² Напротив, расчеты методом HF/6-31G* предсказывают триплетное основное состояние с меньшим различием в энергиях ($\Delta E_{ST} = 20.9$ кДж·моль $^{-1}$).¹⁹²



Согласно данным метода AM1, синглетное состояние арилнитрениевых ионов PhRN^+ дестабилизируется относительно триплетного состояния с ростом стерического эффекта заместителя R ($\text{Bu}^t > \text{H}$) (см. Приложение, табл. 1).¹⁵⁴ Аналогично, нарушение сопряжения в катионах Ar_2N^+ (**56–58**) путем введения объемных заместителей в *орто*-положения бензольных колец также приводит к дестабилизации синглетного состояния, причем, согласно данным расчетов методом AM1, основное состояние иона **58** триплетное, в то время как для катионов **56** и **57** оно синглетное (см. Приложение, табл. 1).¹⁸³



Спектральные данные для арилнитрениевых ионов весьма ограничены по сравнению с данными для их изоэлектронных аналогов — карбокатионов ArC^+RH (см. 2, 3, 12, 90, 92, 130). Попытка генерировать арилгидроксинитрениевые ионы протонированием нитрозоаренов **59a,b** или монооксидов бензохинонов **60a–g** в сверхкислотной среде ($\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$) не привела к успеху.²⁴³ В результате протонирования образуются бензиминовые дикатионы **61a–i**.

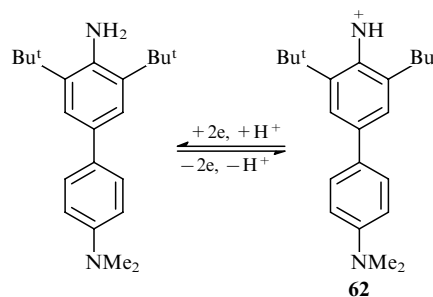


X = MeO (**59a**), NMe_2 (**59b**), OH (**61a–g**);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; X = MeO (**61h**), NMe_2 (**61i**).

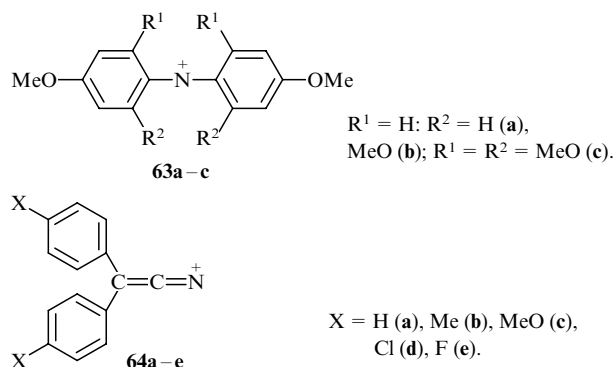
Соединения 60 , 61a–g	R^1	R^2	R^3	R^4
a	H	H	H	H
b	Me	H	H	H
c	H	Me	H	H
d	Me	Me	H	H
e	Me	H	H	Me
f	H	Me	Me	H
g	Me	H	Me	H

Причина неудачи кроется, очевидно, в амбидентном характере нитрениевых катионов: наряду с электрофильными свойствами они могут проявлять и нуклеофильные свойства, присоединяя протон по неподеленной паре электронов.

Ранее было показано,^{244,245} что 4-амино-3,5-ди(*т*ерц-бутил)-4'-диметиламинобифенил при электрохимическом окислении в MeCN дает арилнитрениевый ион **62**. Строение этого иона подтверждено методом ЯМР ^1H и электронными спектрами поглощения (ЭСП).²⁴⁴



Электрохимическим методом были получены *орто*- и *пара*-метоксизамещенные арилнитрениевые ионы **63a–c**.^{246,247} На основе анализа данных спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N приведены существенные аргументы в пользу того, что цианодифенилметильные катионы **64a–e**, которые, согласно правилу винилологии, являются аналогами диарилнитрениевых ионов, имеют существенно нитрениево-ионный характер.^{248–250}

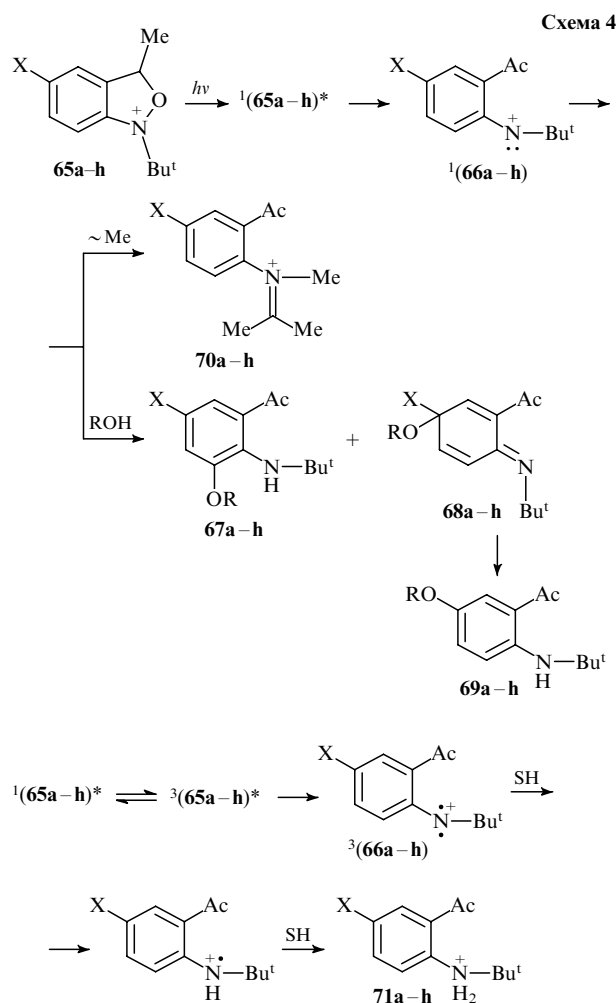


Одним из методов прямого генерирования арилнитрениевых ионов в конденсированной фазе является ядерно-химический синтез, основанный на процессе β -распада атомов трития.^{14, 194, 251–253}



По этому способу арилнитрениевые ионы возникают без противоиона, что позволяет изучить их свойства как частиц в «свободном состоянии». Изучение электрофильного замещения атома водорода в бензоле и его монозамещенных (толуоле и нитробензоле) фенилнитрениевым ионом PhTN^+ показало, что реакция протекает как по атому N, так и по атому C с образованием соответственно дифениламин и аминобифенилов, причем в случае толуола получен исключительно 4-метилдифениламин, а для нитробензола наряду с нитродифениламинами обнаружены *o*-, *m*- и *p*-аминобифенилы.^{251–253} На основе анализа экспериментальных данных и результатов расчета методом AM1 показано, что состав продуктов взаимодействия бензола с фенилнитрениевым ионом определяется сопоставимым вкладом констант равновесия образования σ -комплексов и констант скоростей их депротонирования.¹⁹⁴

Значительная часть данных по «прямому» наблюдению арилнитрениевых ионов и изучению их реакционной способности получена методом фотолиза (см.^{2, 3, 7, 12, 29, 32, 80, 88–97, 129–131, 135–137, 139, 141, 147, 200, 254–270}). В работах^{147, 254–258} использованы соли *N*-(*трет*-бутил)-3-метилантралиевых ионов **65a–h** для генерирования нитрениевых катионов, которые идентифицированы методом электронной спектроскопии (схема 4). В пользу большей устойчивости синглетного состояния нитрениевых ионов



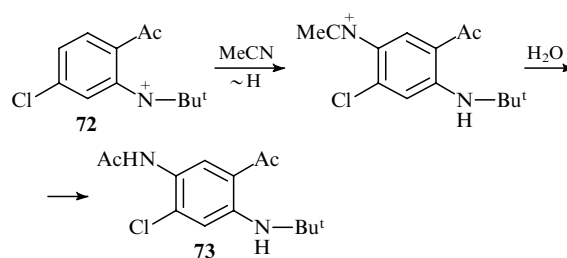
X = H (a), Br (b), Cl (c), Me (d), MeO (e), Ph (f), CN (g), NO₂ (h);
SH = ROH, H₂O, MeCN–H₂O, MeCN–ROH (R = Me, Et, Prⁱ, Bu^t).

¹(**66a–f**) свидетельствуют данные об отсутствии влияния O₂ на время их жизни.^{147, 255, 256} Взаимодействие нитрениевых ионов ¹(**66b–d**) с водой и спиртами подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка (значение *k* в диапазоне 10⁶–10⁹ л·моль^{–1}·с^{–1}), при этом образуются продукты *орто*- (соединения **67b–d**) и *инсо*-замещения (**68d**, **69b,c**). Для нуклеофилов ROH наблюдается уменьшение реакционной способности в ряду MeOH > EtOH > PrⁱOH ≈ H₂O > Bu^tOH, аналогичном таковому для диарилметильных катионов.²⁵⁶

Предполагают, что атака нуклеофилов ROH осуществляется по *para*-положению к нитрениевому центру катиона ¹(**66a**), а образование продукта **69a** идет путем 1,5-миграции атома водорода.²⁵⁶ В отсутствие нуклеофилов ионы ¹(**66b–d**) в MeCN имеют время жизни от 119 до 440 нс, тогда как для ионов ¹(**66e,f**) оно выше (30 и 600 мкс соответственно).¹⁴⁷ Времени жизни катиона ¹(**66a**), возникающего при фотолизе иона **65a** в CH₂Cl₂, вполне достаточно, чтобы он успел практически нацело перегруппироваться в иминевый ион **70a** путем 1,2-сдвига метильной группы.²⁵⁴ Аналогичной перегруппировкой объясняют образование анилина при фотохимическом превращении тетрафторобората *N*-(метилфениламино)-2,4,6-триметилпиридиния.⁹¹

Выход протонированных аминов **71b,c**, образующихся, очевидно, при взаимодействии триплетных нитрениевых ионов ³(**66b,c**) с SH, уменьшается при добавлении гасителя триплетного состояния — тетраметилдiazетиндиоксида.²⁵⁵ При фотолизе солей катиона **65h** в смеси MeCN–H₂O или MeCN–MeOH образуются катионы **70h** и **71h**, а продукты нуклеофильного замещения отсутствуют, что указывает на образование катиона ³(**66h**) в триплетном состоянии.²⁵⁷ В присутствии O₂ относительная доля катиона **71h** уменьшается, а добавление Ph₃CH приводит к возрастанию соотношения **71h**:**70h**, при этом выделен димерный продукт 4-Ph₃C-4'-H-C₆H₄=CPh₂, что подтверждает образование радикала Ph₃C[•] (см.²⁵⁷). Анализ кинетических данных показал, что время жизни триплетного *N*-(*трет*-бутил)-4-нитрофенилнитрениевого катиона составляет ~2 мкс.²⁵⁷

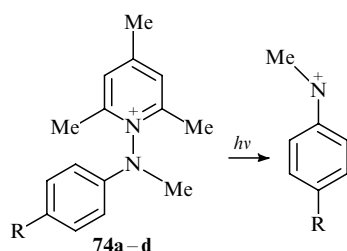
Ацетонитрил является слабым нуклеофилом и может взаимодействовать только с достаточно активными арилнитрениевыми ионами типа **72** с образованием продукта замещения **73**.²⁵⁸



Методом ИК-спектроскопии с разверткой во времени, показано, что дифенилнитрениевый ион имеет иминоциклодиенильную структуру.⁹² Подобная структура характерна для 4-ацетида-, 4-метокси-, 4-этокси-, 4-(*N*-метилацетида)-фенилнитрениевых ионов, 4-бифенилнитрениевого и 2-флуоренилнитрениевого ионов, что подтверждено спектрами КР.^{188, 189, 191, 196} Вклад иминогексадиенильной структуры зависит от природы заместителей в бензольном кольце, возрастая с увеличением их донорного характера, от ориентации фенильных колец по отношению к нитрениевому центру и природы непосредственно связанных с этим центром заместителей.¹⁹⁶ Методом пикосекундной спектроско-

пии КР изучены нитрениевые катионы, генерированные фотолизом 2-флуоренил- и 4-метоксифенилазидов в смеси MeCN–H₂O.²⁶² Первоначально из азидов образуются нитрены, которые в результате взаимодействия с водой дают соответственно 2-флуоренил- и 4-метоксифенилнитрениевые ионы в синглетном состоянии. Взаимодействие 4-метоксифенилнитрена с H₂O протекает существенно быстрее, чем в случае 2-флуоренилнитрена, что установлено по появлению полос при 1632 и 1630 см⁻¹ в спектре КР 4-метоксифенил- и 2-флуоренилнитрениевых ионов.²⁶²

Лазерным флеш-фотолизом тетрафтороборатов *N*-аминопиридина **74a–d** в MeCN генерированы 4-*R*-фенилметилнитрениевые ионы.⁹⁴ Оказалось, что положение полосы длинноволнового поглощения в электронном спектре зависит от природы заместителя *R* (λ_{max} = 480, 450 и ~470 нм для *R* = Ph, MeO и Me соответственно).

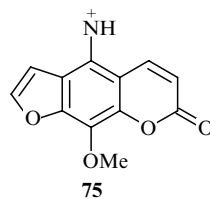


R = Ph (a), Me (b), MeO (c), Cl (d).

Полагают, что интермедиатом электрохимической полимеризации *N*-(3-сульфопропил)анилина является фенилсульфопропилнитрениевый ион, который имеет максимум поглощения при 453 нм.¹²⁰ При облучении 4-EtO- и 4-MeOC₆H₄N₃ в воде образуются соответствующие нитрениевые ионы, для которых в ЭСП наблюдается поглощение при 300 нм, что авторы объясняют существенным вкладом предельной структуры иминиевого типа в резонансный гибрид.¹³⁶ Для 1,3,5-трибромфенилнитрениевого иона, генерированного протонированием соответствующего нитрена в системе MeCN–H₂O, наблюдается существенный bathochromный сдвиг полос поглощения в ЭСП (λ_{max} = 420 и 600 нм).²⁶¹

В более протяженных ароматических системах заместители также оказывают заметное влияние на положение полосы длинноволнового поглощения. Так, при флеш-фотолизе 4-азидобифенила,²⁶⁴ 2-азидофлуорена¹²⁹ в MeCN–H₂O или 4'-амино-4-бифенилазида¹³⁸ в H₂O в ЭСП наблюдаются полосы при 460, ~450 и 470 нм, отнесенные соответственно к 4-бифенилнитрениевому, 2-флуоренилнитрениевому и 4-аминобифенилнитрениевому катионам. Аналогичная ситуация наблюдается для катионов (4-XC₆H₄)₂N⁺ (*X* = H: 420, 640 нм; *X* = Cl: 440, 680 нм; *X* = Br: 450, 690 нм).⁹⁵ Расчеты методом RB3LYP/6-31G переходов, соответствующих длинноволновой полосе поглощения для этих катионов, согласуются с экспериментом (λ_{calc} = 645, 637 и 647 нм соответственно).⁹⁵ Аналогично, хорошее соответствие между рассчитанными методом CASPT2 и экспериментальными ЭСП получено для бифенил-4-ил-, бифенил-2-ил- и 1-нафтилнитрениевых ионов, генерированных облучением соответствующих азидов в присутствии HCl и с применением метода матричной изоляции.²⁰⁰ При наличии двух фенильных заместителей у нитрениевого центра (катион Ph₂N⁺)^{32, 90} или протяженной π -системы (4-(4-*X*-стирил)фенилнитрениевые ионы (*X* = H, 4-Br, 3-Me, 4-Me, 4-NAcMe, 4-MeO),²⁶⁷ 1-нафтил-*N*-метилнитрениевый ион⁹⁶ и катион **75** (см.²⁶⁸)) в

ЭСП наблюдается длинноволновая полоса поглощения (λ_{max} = 660, 500–600, 500 и 500–520 нм соответственно).



У полифторированных арилнитрениевых ионов 4-XC₆H₄N⁺, генерированных флеш-фотолизом соответствующих азидов в MeCN или MeOH в присутствии H₂SO₄, положение полосы в ЭСП слабо зависит от природы заместителя (верхнее значение λ — в MeCN, нижнее — в MeOH):²⁶⁰

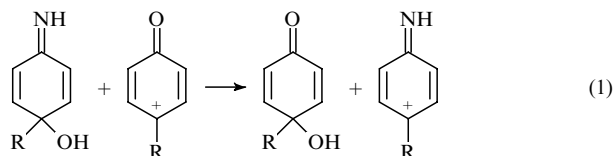
<i>X</i>	F	CO ₂ Me	CH ₂ Br	CN	CH ₂ OH	CH ₂ NMe ₂
λ , нм	375	375	380	365	380	370
	365	370	365	365	375	370

Время жизни этих катионов необычно большое ($> 10^{-3}$ с) по сравнению с их нефторированными аналогами, что авторы объясняют стабилизирующим взаимодействием *p*-АО атомов F с вакантной *p*-орбиталью нитрениевого центра.²⁶⁰ Для катионов 4-XC₆H₄N⁺ (*X* = C₆F₅, CONHPr) в MeCN–HCl удалось наблюдать две полосы поглощения, положение которых практически не зависит от заместителя *X* (330 и 530 нм).¹⁹²

Иминоксадиенильный характер арилнитрениевых ионов приводит к существенному отличию их свойств от свойств соответствующих бензильных карбокатионов. Так, время жизни 4-(*N*-метилацетидамо)фенилнитрениевого иона в воде в 5000 раз больше, чем 4-метоксизамещенного катиона, несмотря на то что группа MeO является более электронодонорным заместителем, чем группа NAcMe (σ^+ (MeO) = –0.78, σ^+ (AcMeN) = –0.60).¹³⁹ Дополнительное различие свойств нитрениевых ионов и карбокатионов состоит в отсутствии линейной корреляции при сопоставлении логарифмов констант скоростей взаимодействия катионов 4-XC₆H₄N⁺ (*X* = H, Me, Ph, MeO, PhO, NH₂, NAcMe, Cl) с водой и σ^+ -констант заместителей *X*.¹³⁹ Аналогичная картина наблюдается для реакции катионов 4-XC₆H₄N⁺ Ac (*X* = H, Me, Ph, EtO)¹⁰⁶ и *X*-бифенил-4-илнитрениевых ионов (*X* = 4'-MeO, 3'-MeO, 4'-Me, 3'-Me, H, 4'-F, 4'-Cl, 3'-Cl, 4'-CF₃) с водой.^{138, 265} Авторам работы²⁶⁵ удалось получить удовлетворительную корреляцию при обработке данных в рамках уравнения Юкавы–Цуно, причем высокое значение параметра r^+ , равное 2.8, отражает повышенное влияние на скорость реакции π -донорных заместителей, находящихся в резонансном положении к нитрениевому центру. Между величинами $\lg k$ взаимодействия с водой 4-(4-*X*-стирил)фенилнитрениевых катионов (*X* = H, Br, Me, MeO) в MeCN–H₂O и соответствующих фенилэтильных катионов в средах типа ROH наблюдается линейная корреляция, что указывает на родство сильно делокализованных нитрениевых ионов и карбокатионов.²⁶⁷

Расчеты методом pBP/DN*/HF/6-31G* (с учетом энергии нулевого колебательного уровня) изодесмического процесса (1) показали, что катионы 4-RC₆H₄N⁺ (*R* = H, Me, Ph) более устойчивы по сравнению с соответствующими катионами оксигенового типа на 82.8, 80.3 и 51.5 кДж·моль⁻¹

(см.^{190,193}), что, по-видимому, обусловлено большей электроотрицательностью атома кислорода.



R = H, Me, Ph.

Это соответствует экспериментальным данным, согласно которым время жизни 4-бифенилнитрениевого иона в водных растворах при 30°C существенно выше, чем бифенил-4-илоксениевого иона (300 и 12 нс соответственно).¹⁹³ Заметим, что время жизни карбокатионов, образующихся из 4-этил- и 4-изопропилбифенила, еще меньше (0.1 и 0.5 нс соответственно).¹⁹⁰ Интересно отметить, что времена жизни бифенил-4-илнитрениевого и 4-фенил-1,1-диметилбензолониевого ионов в водных растворах при 20–25°C сопоставимы (300 и ~150 нс), что подтверждает иминоциклогексадиенильный характер арилнитрениевых ионов.²⁷¹ Введение донорных заместителей X в катионы типа 4-(4-XC₆H₄)C₆H₄Y⁺ (X = MeO, Me; Y = NH, O) понижает скорость взаимодействия с водой как нитрениевых (X = MeO, Me; Y = NH), так и оксениевых (X = MeO, Me; Y = O) катионов относительно соответствующих незамещенных ионов (X = H) приблизительно в одинаковой степени (в случае X = MeO в ~1500 раз, X = Me — в ~10 раз).²⁷² Время жизни (τ) катионов 4-XC₆H₄N⁺H в водных растворах существенно зависит от заместителя X:

X	τ , нс	X	τ , мкс
PhO	50	Pr ⁱ O	1.25
4-MeOC ₆ H ₄ O	70	Bu ^t O	1.56
MeO	370	4-MeO-1-Naph	1.35
EtO	550		

Отметим, что для катиона 4-MeOC₆H₄N⁺H оно приблизительно такое же, как и для 4-бифенилнитрениевого иона, хотя на основе сопоставления σ^+ -констант групп MeO и Ph должно быть существенно больше.²⁶⁶ Возможно, это объясняется локализацией положительного заряда на атоме кислорода группы MeO, соседнем с реакционным центром, по которому осуществляется атака молекулы воды.²⁶⁶

Нитрениевые ионы реагируют с высокими скоростями даже с очень слабыми основаниями. Так, катион Ph₂N⁺, генерированный фотолизом тетрафторобората 1-(N,N-дифениламино)-2,4,6-триметилпиридиния в MeCN, взаимодействует с RH-соединениями (1-метил-1,4-циклогексадиен, три(*n*-бутил)станном, 1,3-циклопентадиеном, 1,4-циклогексадиеном, циклогептатриеном, три(триметилсилил)силаном и толуолом) путем гидридного переноса, причем скорость реакции существенно зависит от строения источника гидрид-иона (константа скорости равна 10⁸, 1.6·10⁷, <1.7·10⁶, 6.5·10⁶, 1.4·10⁷, <10⁶ и <10⁶ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно).⁸⁸

Известны многочисленные реакции арилнитрениевых ионов с N- и O-основаниями. Реакции 4-бифенил- и 2-флуоренилнитрениевых ионов с N₃⁻ в смеси MeCN–H₂O при 20°C близки к диффузионно-контролируемым ($k_{az} > 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹), тогда как константы скорости взаимодействия с водой существенно ниже (k_w равны 1.8·10⁶

и 3.4·10⁴ с⁻¹ соответственно).²⁶⁴ Это объясняет уменьшение соотношения k_{az}/k_w при переходе от катиона **76a** к более активным нитрениевым ионам **76b–d**.¹¹²

Ион	76a	76b	76c	76d
k_{az}/k_w	2900	10	300	79

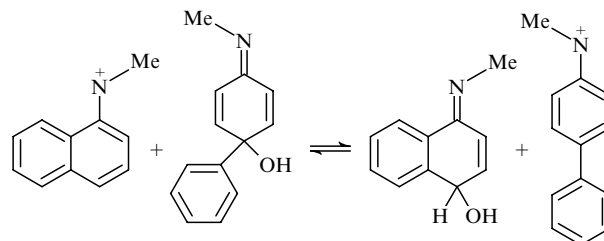
76a–d

X = Y = CH, R = H (**a**);
X = N, Y = CH: R = H (**b**), Me (**c**);
X = CH, Y = N, R = H (**d**).

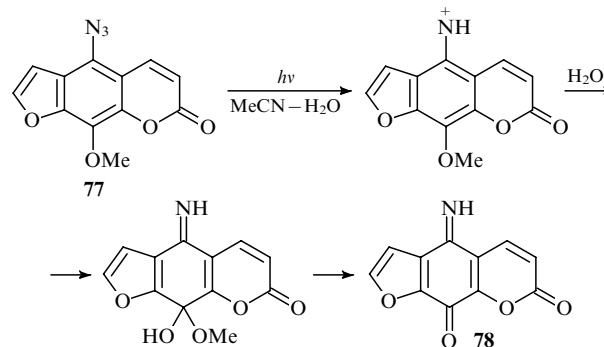
Реакции ионов 4-XC₆H₄(Me)N⁺ (X = Me, Ph, Cl) с аминами (BuⁿNH₂, Bu^tNH₂, PrⁱNH₂, Et₃N, PhNH₂) и пиридином близки к диффузионно-контролируемым ($k > 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹).⁹⁴ Только в случае менее активного иона с X = MeO наблюдается некоторое уменьшение скорости реакции со стерически затрудненными аминами.⁹⁴

Амин	Bu ^t NH ₂	Pr ⁱ NH ₂	Et ₃ N
$k \cdot 10^{-8}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	6.3	0.47	3.8

Константы скорости реакций *N*-метил-*N*-(1-нафтил)нитрениевого иона в MeCN с такими нуклеофилами, как Cl⁻, Et₃N, BuⁿNH₂, Bu^tNH₂, MeOH, EtOH и H₂O, выше, чем *N*-(бифенил-4-ил)-*N*-метилнитрениевого катиона, причем для O-оснований различие в константах скоростей более трех порядков.⁹⁶ Эти данные качественно согласуются с результатами квантово-химических расчетов методом B3LYP/6-31G(d,p) для изодесмического переноса группы OH ($\Delta E = -43.1$ кДж·моль⁻¹).⁹⁶

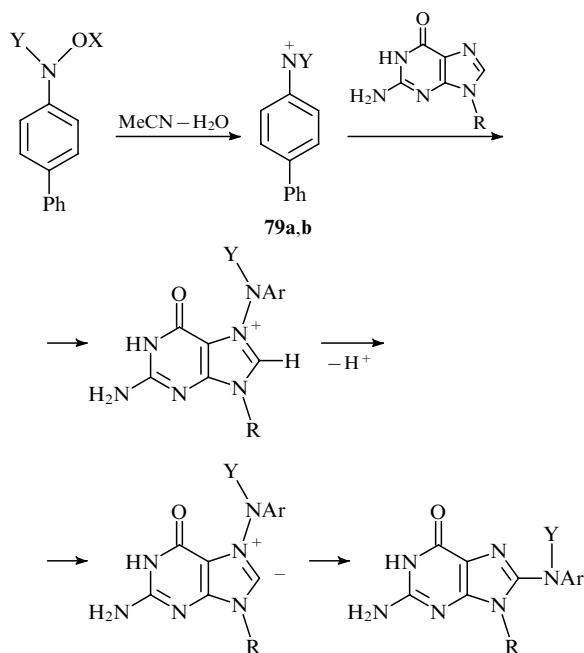


Флеш-фотолиз 5-азидо-8-метоксипсоралена (**77**) в смеси MeCN–H₂O приводит к образованию 5-имино-5,8-дигидропсорален-8-она (**78**) с почти количественным выходом.²⁶⁸



Полагают, что при взаимодействии арилнитрениевых катионов **79a,b** с пуриновыми нуклеозидами первоначально осуществляется атака по атому азота N(7) с последующим отщеплением протона и 1,2-миграцией группы NYAr, причем

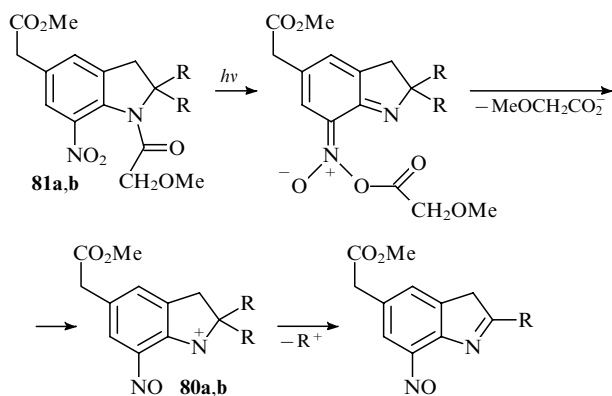
константа скорости взаимодействия нитрениевого иона с нуклеозидом близка к диффузионной границе ($\sim 2 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).¹¹¹



X = SO_3^- , $\text{C}(\text{O})\text{Bu}^t$; Y = H (a), Ac (b); R — 2-дезоксид-β-D-рибофуранозил; Ar = 4-Biph.

Аналогичная точка зрения на механизм взаимодействия арилнитрениевых ионов с производными гуанина высказана и в работах^{102, 123}. Позднее при изучении реакции 2-флуоренилнитрениевого иона, генерированного фотолизом 2-азидо-флуорена, с *N*-метил- и *N,N*-диметилгуанозином было установлено, что наиболее вероятна прямая атака нитрениевого иона по атому C(8) основания.¹²⁵ Подобный механизм предполагается и при рассмотрении взаимодействия этого катиона с 2-дезоксигуанозином.¹²⁹ Методом спектроскопии КР с разверткой во времени получены данные об образовании аддукта по атому C(8) при взаимодействии 2-флуоренилнитрениевого иона с гуанозином.²⁶³ Однако авторы не отвергают механизм первоначальной атаки дезоксигуанина нитрениевым ионом по атому N(7) с последующим быстрым переходом образующегося интермедиата в C(8)-аддукт.

Полагают, что арилнитрениевые катионы **80a,b** образуются при фотолизе 1-ацил-7-нитроиндолинов **81a,b** в смеси H_2O —MeCN в результате миграции группы



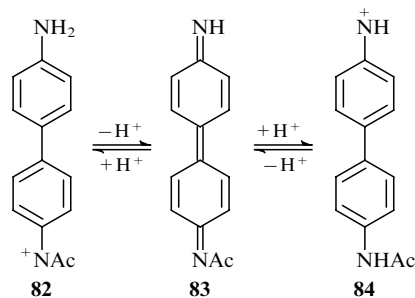
R = H (a), D (b).

MeOCH₂CO с последующим отщеплением аниона MeOCH₂CO₂⁻ (см.²⁷⁰).

Арилнитрениевые ионы рассматриваются в качестве интермедиатов реакций электрофильного аминирования аренов и внутримолекулярной циклизации. Эти реакции достаточно подробно обсуждены в недавно опубликованном обзоре¹.

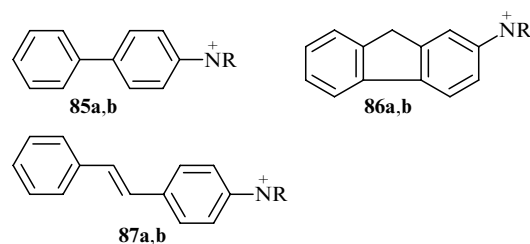
VII. Формил- и ацетилзамещенные нитрениевые ионы

Согласно данным, полученным методом MNDO, для формилсодержащих нитрениевых ионов $\text{R}(\text{HCO})\text{N}^+$ с заместителями, проявляющими положительный мезомерный эффект (+M) (R = Ph, OH, SH, NH₂, PH₂), более выгодным является синглетное состояние, а в случае R = H, Me — триплетное (см. Приложение, табл. 1). Аналогичная картина наблюдается и для ацетилзамещенных нитрениевых ионов (см. Приложение, табл. 1 и 2). Синглетное состояние дестабилизируется относительно триплетного состояния при увеличении акцепторного характера арильной группы в ионах ArAcN^+ (Ar — 4-бифенилил-, 3-пиридил-, 4-пиримидил) (см. Приложение, табл. 2).



Методом флеш-фотолиза установлено, что ацетилнитрениевый ион **82**, возникающий, как полагают, при канцерогенном действии бензидина, достаточно устойчив и при pH ~ 7 находится в равновесии с нейтральным сопряженным основанием **83**, а также с 4'-(ацетиламино)-4-бифенилнитрениевым ионом **84**, причем относительная доля последнего мала.¹³⁷

Замена атома водорода в фрагменте NH арилнитрениевых ионов **85a**, **86a** на ацетильную группу увеличивает скорость их реакций с водой и азид-ионом,²⁶⁴ что, по-видимому, обусловлено дестабилизирующим влиянием этой группы. Аналогично, замена атома водорода на ацетильную группу в ионе **87a** уменьшает время жизни нитрениевого иона в MeCN—H₂O (160 и 40 нс соответственно),²⁶⁷ причем атака молекулы воды и азид-иона осуществляется преимущественно по β-положению винильной группы.¹¹³ Существенно меньшее время жизни в водных растворах имеют *N*-ацетил-

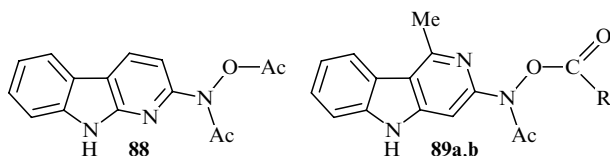


R = H (a), Ac (b).

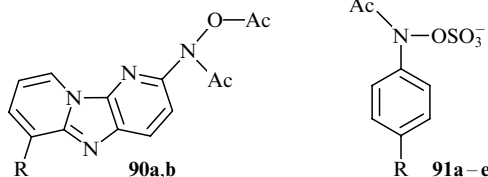
N-(1-нафтил-) и *N*-ацетил-*N*-(2-нафтил) нитрениевые ионы ($\sim 10^{-10}$ с).¹¹⁴

Отсутствие корреляции между величинами $\lg(k_{az}/k_w)$ в конкурентной реакции ионов 4- $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{Ac})\text{N}^+$ с азид-анионом и водой и σ^+ -константами заместителей подтверждает иминоциклогексидиенильный характер этих нитрениевых ионов.¹⁰⁶

Обычно замена NH-фрагмента на NAc в эфирах приводит к уменьшению константы скорости гетеролиза связи N—O примерно на пять порядков.¹⁰⁷ Подобное замедление наблюдается и для гидролиза гетероароматического соединения **88** в смеси MeCN—H₂O.¹⁰⁷



R = Me (a), Bu^t (b).

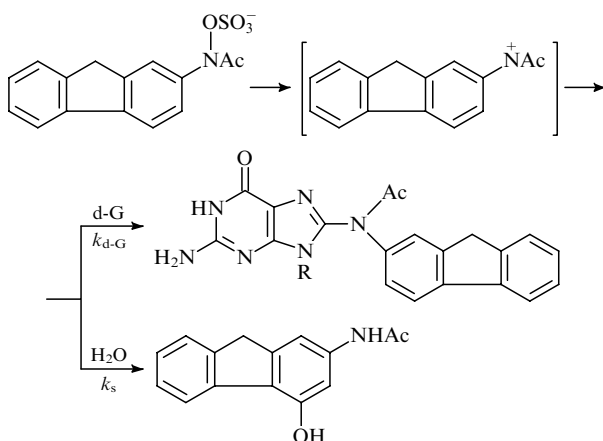


R = H (a), Me (b).

R = H (a), Me (b), OEt (c), Ph (d), 2-флуоренил (e).

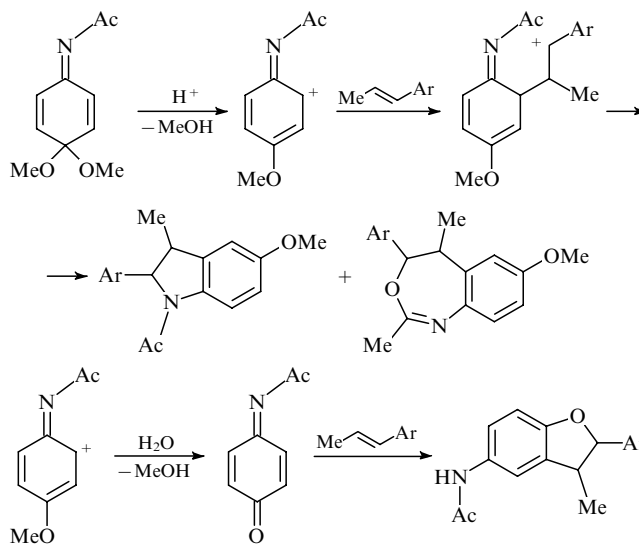
В системе MeCN—H₂O при нейтральном значении pH соединение **89a** подвергается гетеролизу по связи C—O, тогда как соединения **89b** и **90a,b** — по связи N—O.^{115, 133} Сольволиз *N*-ацетил-*N*-сульфатооксиаминоаренов **91a–e** также осуществляется с разрывом связи N—O и образованием соответствующих *N*-ацетилнитрениевых ионов.^{105, 106, 109, 110, 132}

N-Ацетил-*N*-(2-флуоренил)нитрениевый ион реагирует с 2'-дезоксигуанозином (d-G) в водной среде преимущественно по атому N, тогда как реакция с водой осуществляется по атому C и с гораздо меньшей скоростью ($k_{d-G}/k_s \approx 10^3$ л·моль⁻¹).¹³²



R — 2-дезоксид-β-D-рибофуранозил.

Считается, что ацетилнитрениевые ионы являются интермедиатами реакций электрофильного аминирования аренов и внутримолекулярной циклизации,¹ а также могут вовлекаться в реакцию присоединения к алкенам.²⁷³



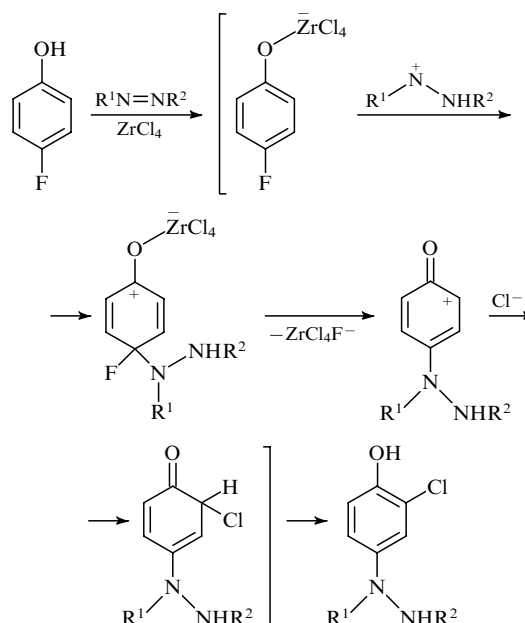
Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃.

VIII. Нитрениевые ионы с заместителями NR¹R², PR¹R²

Согласно данным, полученным методами MNDO и *ab initio*, для нитрениевых ионов типа RN⁺NH₂ и RN⁺PH₂ (R = H, CHO, NH₂) более выгодно синглетное состояние, что обусловлено сильным электронодонорным эффектом групп NH₂, PH₂ (см. Приложение, табл. 1 и 2). Нитрениевый ион (NH₂)₂N⁺ имеет угловую конфигурацию с углом N—N—N 120°, тогда как катион (PH₂)₂N⁺ — линейную, причем искажение последнего вплоть до угла P—N—P 150° вызывает очень малое изменение энергии (3.1 кДж·моль⁻¹).²¹⁶

Азааллильные катионы типа R¹R²N⁺=N—NR³R⁴ выделены в виде стабильных солей (тетрафторборатов, перхлоратов или иодидов).²⁷⁴

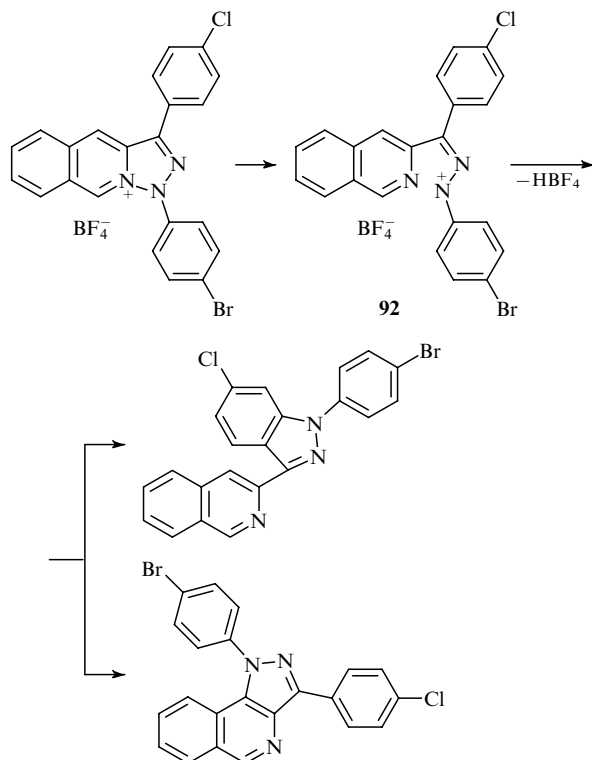
Аминозамещенные нитрениевые ионы постулируются в качестве интермедиатов реакции аминирования ароматических соединений диазенами.¹ Недавно обнаружено,²⁷⁵ что при электрофильном аминировании 4-фторфенола диазе-



R¹ = R² = CO₂Prⁱ, CO₂Et, CO₂(CH₂CH=CH₂);
R¹ = C(O)NH(CH₂)₂Cl, R² = CO₂Me.

нами в присутствии ZrCl_4 происходит замещение атома фтора группами $\text{NR}^1(\text{NHR}^2)$.

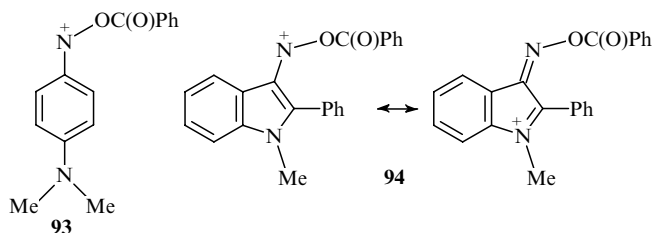
При нагревании тетрафторбората 1-(4-бромфенил)-3-(4-хлорфенил)[1,2,3]триазоло[1,5-*b*]изохинолиния катион претерпевает валентную изомеризацию в открытый нитрениевый ион **92** с последующим образованием новых гетероциклических соединений.⁸⁶



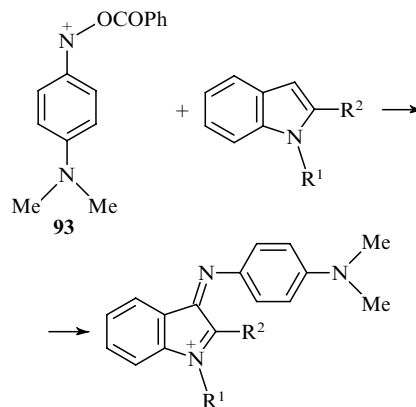
IX. Нитрениевые ионы с заместителями OR и SR

Согласно расчетам методами MNDO и *ab initio*/6-31G**, для нитрениевых ионов $\text{R}(\text{OH})\text{N}^+$ и $\text{R}(\text{SH})\text{N}^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CHO}$) более выгодно синглетное состояние, что обусловлено сильным электронодонорным эффектом групп OH и SH (см. Приложение, табл. 1 и 2).

N,N-Диметил-*n*-нитрозоанилин и 1-метил-3-нитрозо-2-фенилиндол реагируют с бензоилхлоридом с образованием нитрениевых ионов **93**, **94**.²⁷⁶ В отличие от иона **93** катион **94** имеет иминиевый характер, что подтверждается рентгеноструктурными данными, в частности наличием двойной связи $\text{N}=\text{C}$ (1.298 Å).

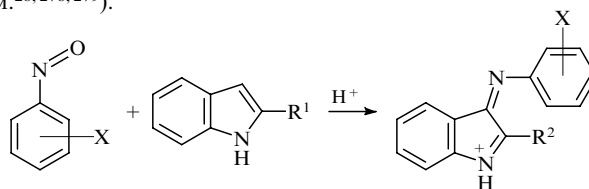


Катион **93** реагирует с индолами и индолизинами с образованием новых гетероциклических соединений, в которых связь $\text{C}=\text{N}$ образуется благодаря нитрениевой форме иона.²⁷⁷



$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Bu}^t; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}.$

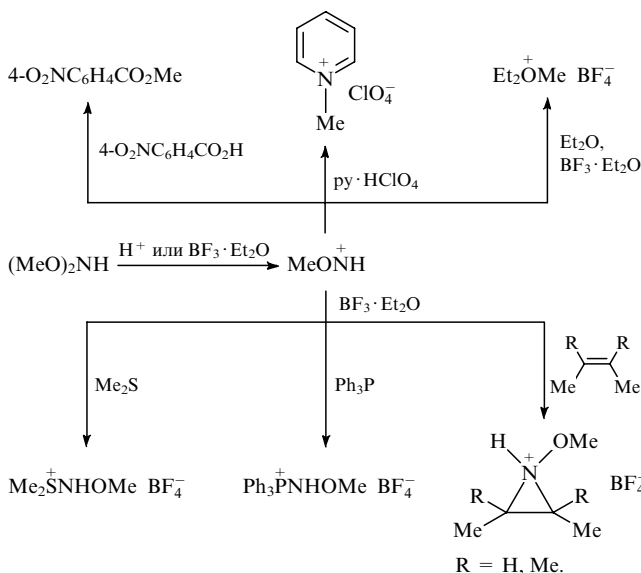
Аналогично протекает взаимодействие замещенных нитрозобензолов с индолами в присутствии $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (см.^{28, 278, 279}).



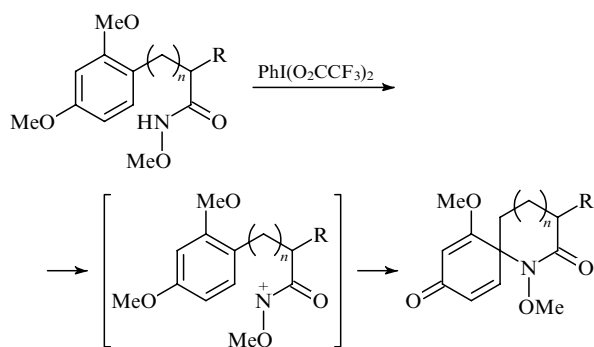
$\text{X} = \text{H}, 2\text{-Me}, 4\text{-Me}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}^t, \text{Ph};$
 $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{NHC}_6\text{H}_4\text{X}, 3\text{-индолил}.$

Считается, что при катализируемом электрофилами расщеплении связи $\text{N}-\text{O}$ диметоксиамин образует метоксинитрениевый ион, который в реакциях с нуклеофилами проявляет амбидентный характер — метилирует жесткие нуклеофилы и вовлекается в реакцию присоединения к мягким основаниям (схема 5).^{101, 280}

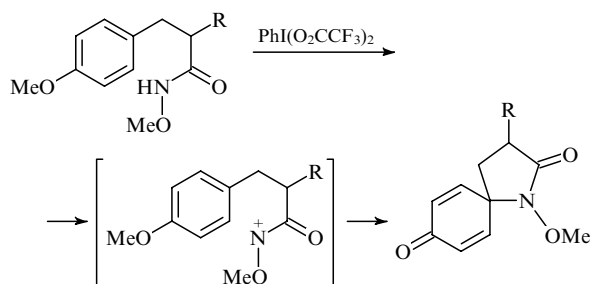
Схема 5



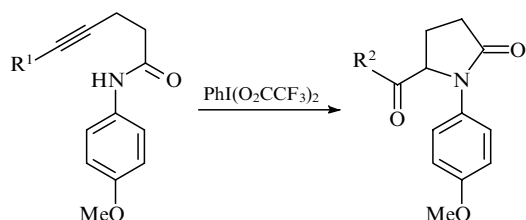
N-Метоксизамещенные нитрениевые ионы участвуют в реакциях окислительной циклизации.¹ Действие соединений гипервалентного иода на амиды приводит к образованию *N*-гетероциклических соединений.^{1, 70, 71, 75, 77, 78, 281–283}



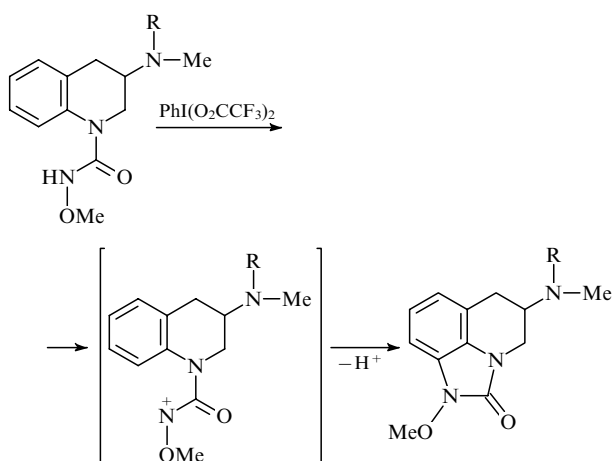
R = H, Alk, Ar, OR, NHR; n = 0–2.



R = H, NHCO₂Me.



R¹ = Ph, 4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-(NHCO₂Et)C₆H₄, 1-Naph, CH₂=CH, PhCH=CH, MeCH=CH; для R¹ = 4-MeC₆H₄ R² = 3-MeC₆H₄, для R¹ = 4-MeOC₆H₄ R² = 3-MeOC₆H₄; в остальных случаях R¹ = R².



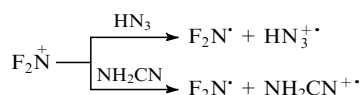
R = PhCH₂C(O).

X. Галогензамещенные нитрениевые ионы

Согласно расчетам *ab initio*, для нитрениевых ионов типа RHN⁺ и R₂N⁺ с заместителями R = F, Cl, Br и I более выгодно синглетное состояние, причем стабилизирующий

эффект при замене двух атомов водорода на атомы галогена существенно больше, чем в случае замены одного атома (см. Приложение, табл. 2). Расчеты весьма высокого уровня показали, что нитрениевые ионы RHN⁺ (R = H, Me, Cl, F, CN) реагируют с водой практически без энергии активации, образуя комплексы (HNROH₂)⁺, относительная энергия стабилизации которых возрастает в ряду Me < Cl < CN < F < H.¹⁶⁹

Методами масс-спектрометрии и ион-циклотронного резонанса изучено взаимодействие катиона F₂N⁺ с HN₃ и NH₂CN.^{212, 284}



Данные термодимических расчетов ($\Delta H^\circ = -82.8$ и -117 кДж·моль⁻¹ соответственно) указывают на то, что реакции сильно экзотермичны, что, очевидно, обусловлено высокой окисляющей способностью катиона F₂N⁺. Реакции этого катиона с H₂O, HF и N₂O в газовой фазе также экзотермичны.^{207, 213, 214} Рассчитанное методом G2MS сродство (A) катиона F₂N⁺ к различным лигандам коррелирует со сродством к протону.²⁰⁷

Лиганд	A, кДж·моль ⁻¹	Лиганд	A, кДж·моль ⁻¹
HF	42.3	CO	104.6
CO ₂	44.8	H ₂ O	138.5
NF ₃	71.1	H ₂ S	241.0
N ₂ O	73.2	NH ₃	326.4
HCl	86.6	PH ₃	354.4

Катион F₂N⁺ с молекулой NF₃ образует два типа комплексов — F₂N⁺—FNF₂ и F₂N⁺—NF₃, причем энергии диссоциации этих комплексов весьма малы (-35.6 и -74.1 кДж·моль⁻¹ соответственно), а при высоких температурах комплекс F₂N⁺—FNF₂ легко переходит в F₂N⁺—NF₃.²¹¹ Механизм запрещенного по спине переноса F⁺ от катиона ¹(F₂N⁺) к молекуле CO изучен методом масс-спектрометрии, при этом обнаружен промежуточный комплекс NF₂⁺...CO.²¹⁵ Расчеты уровня G3 дают хорошее согласие энтальпии образования катиона F₂N⁺ с экспериментально определенной величиной ($\Delta H_f^\circ = 1160.2$ и 1156.9 кДж·моль⁻¹ соответственно).²⁰⁹

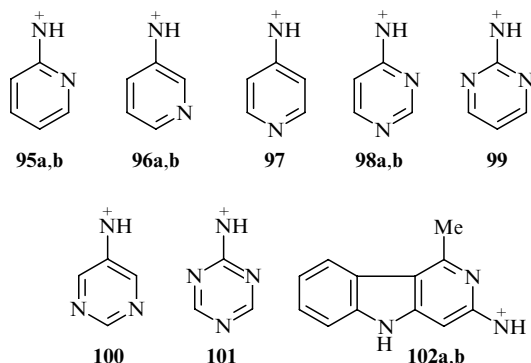
В работе²⁰⁸ методом MP2(FULL)/6-31G* изучена изомеризация катиона HONF⁺. Расчеты уровня G2MS показывают, что атом хлора более существенно уменьшает льюисовскую кислотность нитрениевых ионов типа XHN⁺ и X₂N⁺, чем атом фтора, при этом получен следующий ряд ее снижения: H₂N⁺ > FHN⁺ > F₂N⁺ ≈ ClHN⁺ > FCIN⁺ > Cl₂N⁺ (см.¹⁷¹).

Сведения о галогензамещенных нитрениевых ионах в конденсированной фазе ограничиваются одним примером. Методом матричной изоляции генерирован ион F₂N⁺, что подтверждено близостью рассчитанного (методом CASSCF) и экспериментально определенного ИК-спектра.²⁸⁵

XI. Гетероциклические нитрениевые ионы

Замена фрагмента CH в ароматическом кольце арилнитрениевого иона на атом азота приводит к дестабилизации синглетного состояния относительно триплетного, причем

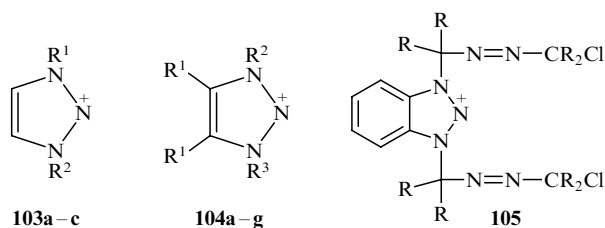
этот эффект увеличивается при переходе от *орто*-замещения к *мета*- и *пара*-замещению, а также с увеличением числа введенных в кольцо атомов азота (ионы **95**–**101**) (см. Приложение, табл. 2).¹⁸⁷



Изомеры: *син* (а), *анти* (b).

Большие различия в относительных свободных энергиях *син*- и *анти*-изомеров ионов **95a,b** и **98a,b** (табл. 2) в синглетном состоянии, по-видимому, обусловлены аномальным эффектом и благоприятным электростатическим взаимодействием между атомами водорода группы NH и атомом азота в положении 2 гетероцикла.¹⁸⁷ Этим же можно объяснить большую устойчивость *син*-изомера катиона **102a** по сравнению с *анти*-изомером **102b** ($\Delta\Delta H_f = 31.8$ кДж·моль⁻¹).¹⁸⁶

Для циклических нитрениевых ионов триазолиевого (**103**–**106**) и триазолинииевого (**107**–**109**) типов основным состоянием является синглетное.^{259, 286–301} Согласно расчетам методом *ab initio* (BPW91/сс-pVDZ), для 1,3-диметилбензотриазолиевого иона **106c** величина ΔE_{ST} составляет -270.7 кДж·моль⁻¹, что хорошо согласуется с экспериментально определенным методом лазерного флеш-фотолиза значением (-276 ± 13 кДж·моль⁻¹).²⁵⁹



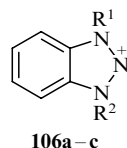
$R^1 = R^2 = H$ (a);

$R^1 = Me$, $R^2 = Bn$ (b);

$R^1 = R^2 = Bn$ (c).

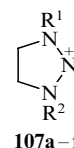
$R = Me$ (a), $2 R = (CH_2)_5$ (b).

Катион 104	R^1	R^2	R^3
a	Et	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂
b	Et	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄
c	Et	Me	4-MeC ₆ H ₄
d	Ph	Me	4-MeC ₆ H ₄
e	Ph	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂
f	CH ₂ Cl	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂
g	CO ₂ Me	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂



$R^1 = H$; $R^2 = H$ (a), OH (b);

$R^1 = R^2 = Me$ (c).



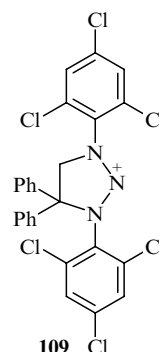
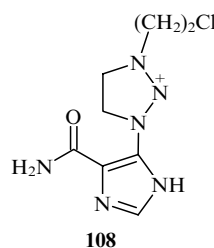
$R^1 = H$; $R^2 = H$ (a), Ph (b);

$R^1 = Me$; $R^2 = Ph$ (c),

4-O₂NC₆H₄ (d);

$R^1 = Et$, $R^2 = 2-ClC_6H_4$ (e);

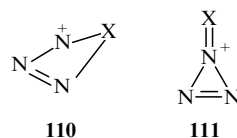
$R^1 = R^2 = Bn$ (f).



Большое абсолютное значение ΔE_{ST} для катиона **106c** можно объяснить наличием двух соседних с нитрениевым центром атомов азота, неподеленные пары которых вовлечены в сопряжение, а также ароматическим характером системы триазолиевого типа. О наличии сопряжения свидетельствуют данные PCA для солей катионов **103b**, **104a,f**, **106b,c**, **107c-f**, **109**.^{286, 289–293, 295, 297–301} Длины соответствующих связей между атомами азота в этих катионах (1.26–1.37 Å) имеют промежуточное значение между таковыми для простой связи N–N (1.425 Å) и двойной связи N=N (1.240 Å).³⁰²

Расчеты методом *ab initio* показали, что основное состояние 4-(1,2,4-триазолий)-катиона является синглетным ¹(A₁), однако триплетное состояние ³B₁ по энергии только на 4.2 кДж·моль⁻¹ выше.³⁰³

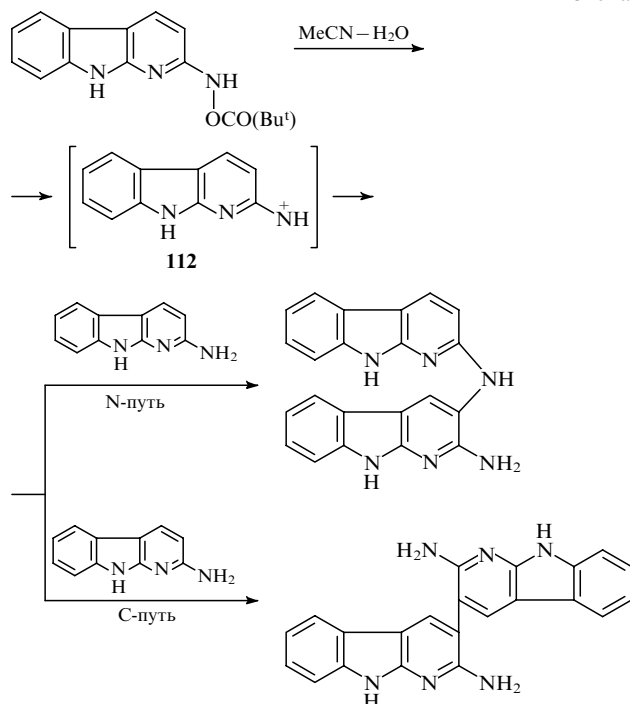
Согласно расчетам методом B3LYP/6-311+G*, среди квазипланарных ромбических структур **110** (X = O, S, Se, Te) только структурам с X = S, Te отвечают локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии, а структурам **111** (X = O, S, Se, Te) соответствуют глобальные минимумы. Однако последние частицы кинетически нестабильны и легко отщепляют молекулу азота (барьеры активации на уровне теории CCSD(T)/6-311+G* составляют 55.6, 34.3, 33.1, 33.5 кДж·моль⁻¹ соответственно).²²⁸



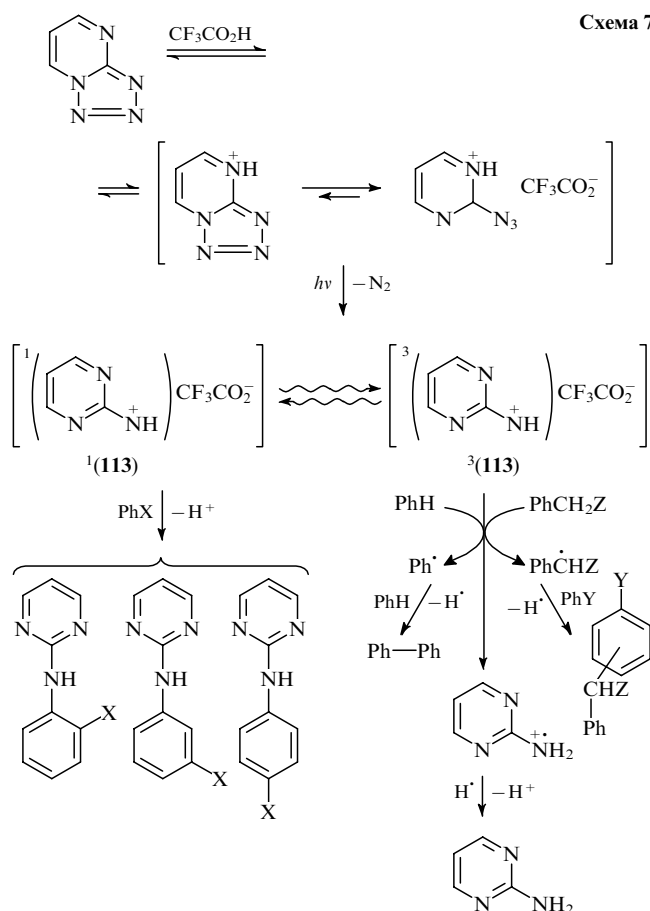
Методом электронной спектроскопии поглощения показано, что на основность X-замещенных 1,2,3-триазолов в водных растворах H₂SO₄ существенное влияние оказывают структурные факторы: $pK_{BH}^+ = -0.16$ (X = H), -6.80 (X = 4-NO₂), -0.11 (X = 1-Ph), -5.21 (X = 2-Ph), -5.36 (X = 4-Ph).³⁰⁴

Облучением 2-азидо-1-метилимидазола в водных растворах генерирован 2-имидазолил-1-метилнитрениевый ион, время жизни которого в воде составляет 100 мс.³⁰⁵

Как и арилзамещенные нитрениевые ионы, гетероароматические нитрениевые катионы реагируют с нуклеофилами с образованием связей C–N (N-путь) и C–C (C-путь). Так, сольволиз 2-амино-2-N-(пивалоилокси)-α-карболина в водном MeCN осуществляется с образованием нитрениевого иона **112**, который взаимодействует с образующимся в ходе реакции амином по N- и C-путям (схема 6).³⁵



При фотохимическом аминировании бензола и его производных тетразола[1,5-*a*]пиримидином в присутствии CF₃CO₂H получают замещенные анилопириимидины, а



X = H, Me, Et, OMe, Cl; Y = Me: PhCHZ = 2-PhCH₂, 4-PhCH₂; Y = Et, PhCHZ = 4-PhCHMe.

также 2-аминопириимидин, бифенил и диарилметаны (схема 7).⁴⁶

При рассмотрении эффекта тяжелого атома растворителя авторы предположили, что замещенные анилопириимидины образуются с участием нитрениевого иона **113** в синглетном состоянии, тогда как аминопириимидин и диарилметаны получают при участии этого иона в триплетном состоянии. Заметим, что, согласно квантово-химическим расчетам для газовой фазы, основным состоянием этого иона является триплетное, хотя разница в энергии между триплетным и синглетным состояниями мала.¹⁸⁷ В пользу образования нитрениевого иона **113** свидетельствует наличие линейной корреляции между величинами lg *k* образования замещенных анилопириимидинов и σ⁺-константами заместителей X, причем относительно малое абсолютное значение константы чувствительности реакции (ρ⁺(25°C) = -2.9) указывает на большую электрофильность синглетного пириимидилнитрениевого иона по сравнению с фенилнитрениевым катионом.⁴⁶

ХИ. Заключение

Анализ публикаций, рассмотренных в настоящем обзоре, позволяет сделать ряд обобщений. Многообразие путей взаимодействия нитрениевых ионов с нуклеофильными агентами обусловлено прежде всего не условиями реакций и природой нуклеофила, а свойствами самих ионов, которые могут вовлекаться в реакции как в синглетном, так и триплетном состояниях, проявляя соответственно электрофильный или радикальный характер. Заместители +*M*-типа в катионах HRN⁺, R₂N⁺ (R = Ar, NR₂, OR, SR, Hal) стабилизируют синглетное состояние нитрениевых ионов благодаря π-р- и п-р-резонансному взаимодействию, перекрывающему их электроноакцепторный индукционный эффект. Увеличение акцепторного характера заместителя, как правило, стабилизирует триплетное состояние, открывая радикальный путь превращений. Согласно данным квантово-химических расчетов, синглетное состояние ионов PhRN⁺ и Ar₂N⁺ дестабилизируется относительно триплетного с ростом стерического эффекта заместителей R и Ar. Барьеры взаимопревращения *син*- и *анти*-изомеров ионов ArHN⁺ довольно велики и слабо зависят от природы арильной группы. Относительная устойчивость арилнитрениевых ионов параллельна таковой для изоопределенных арилметильных катионов. В качестве инструмента управления синглет-триплетной конверсией нитрениевых ионов в реакции электрофильного аминирования аренов можно эффективно использовать эффект тяжелого атома растворителя и комплексобразование с краун-эфирами.

При обсуждении перспектив теоретических исследований необходимо отметить, что значительная часть данных о свойствах нитрениевых ионов получена с привлечением квантово-химических расчетов, причем ограниченное число «прямых» экспериментальных наблюдений во многих случаях не позволяет провести сопоставление расчетных и экспериментально определенных параметров этих частиц. Значительная часть данных о свойствах нитрениевых ионов получена методами масс-спектрометрии и ион-циклотронного резонанса. Однако возможности этих методов ограничены наблюдением заряженных частиц в атмосфере разреженного газа. В последние годы для изучения свойств нитрениевых ионов в конденсированной фазе широко используется метод флеш-фотолиза. Недавно предложен новый метод генерирования нитрениевых ионов, основанный на фрагментации *N*-нитро-

зоаминов под действием рентгеновского излучения в аргоновой матрице.³⁰⁶ Однако эти методы основаны на детектировании нитрениевых ионов по электронным спектрам поглощения, ИК-спектрам или спектрам КР, что дает весьма ограниченную и не всегда надежно интерпретируемую информацию о строении и свойствах этих частиц. Например, при сверхбыстром фотолизе фенилазида в HCO_2H образуется фенилнитрен, который при протонировании дает, вероятно, фенилнитрениевый катион с широкой полосой поглощения (в диапазоне 400–600 нм).³⁰⁷ Однако не исключено, что в этой области поглощают и другие возникающие в реакционной смеси частицы. Поэтому в ближайшее время усилия химиков должны быть направлены на разработку методов генерирования достаточно долгоживущих нитрениевых ионов различного типа в конденсированной фазе и их изучение с использованием более информативных физиче-

ских методов, таких, например, как метод мультіядерного магнитного резонанса.

Высокая химическая и биохимическая активность нитрениевых ионов вызывает также необходимость дальнейших систематических исследований кинетики и механизмов реакций с их участием, в том числе с биомолекулами и модельными соединениями, в физиологических условиях.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32 406) и Отделения химии и наук о материалах РАН (программа 5.1.9).

XIII. Приложение

Таблица 1. Энергии стабилизации (ΔE) относительно иона H_2N^+ и разность теплот образования ($\Delta\Delta H_f$) синглетного и триплетного состояний нитрениевых ионов, полученные полуэмпирическими методами (в кДж·моль⁻¹).

Ион	Метод MNDO			Ссылки	Метод AM1	Ссылки
	$\Delta E(\text{S})^a$	$\Delta E(\text{T})^a$	$\Delta\Delta H_f(\text{S}-\text{T})^b$		$\Delta\Delta H_f(\text{S}-\text{T})^b$	
H_2N^+ (1)	0	0	88.7	150	104.2	154
	—	—	69.9	154	—	—
MeHN^+ (15)	–154.8	–92.0	25.9	150	7.9	154
	—	—	6.7	154	—	—
Me_2N^+ (17)	–238.5	–184.1	33.5	150	–19.7	154
	—	—	5.0	154	—	—
cyclo-(CH_2) ₄ N^+ (20)	–292.9	–159.0	–43.9	150	–91.2	154
	—	—	–44.4	154	—	—
cyclo-(CH_2) ₅ N^+ (21)	–301.2	–192.5	–18.8	150	—	—
	—	—	–19.2	154	–59.4	154
22	—	—	–60.7	153	—	—
($\text{CH}_2=\text{CH}$) MeN^+ (30a)	—	—	–6.7	154	–31.0	154
($\text{CH}_2=\text{CCl}$) MeN^+ (30b)	—	—	–22.2	154	–29.3	154
PhHN^+	–443.5	–246.9	–109.2	150	–117.2	154
	—	—	–105.9	152	—	—
	—	—	–140.2	154	–84.9	183
(1-Naph) HN^+ (39a)	–502.1	–292.9	–120.9	150	—	—
(1-Naph) AcN^+ (39b)	~ –602	~ –393	–121.3	150	—	—
(2-Naph) HN^+ (40a)	–493.7	–309.6	–94.6	150	—	—
(2-Naph) AcN^+ (40b)	–589.9	~ –410	–91.6	150	—	—
(2-Flu) HN^+ (41a)	–510.4	–284.5	–139.3	150	—	—
(2-Flu) AcN^+ (41b)	~ –611	~ –343	–178.7	150	—	—
(2-Phen) HN^+ (42a)	–502.1	–334.7	–79.1	150	—	—
(2-Phen) AcN^+ (42b)	~ –602	~ –439	–75.7	150	—	—
4-($\text{PhCH}=\text{CH}$) $\text{C}_6\text{H}_4\text{HN}^+$ (43a)	–510.4	–313.8	–109.6	150	—	—
4-($\text{PhCH}=\text{CH}$) $\text{C}_6\text{H}_4\text{AcN}^+$ (43b)	~ –594	~ –414	–108.8	150	—	—
(CHO) HN^+	—	—	82.6	152	—	—
(CHO) NH_2N^+	—	—	–162.4	152	—	—
(CHO) PH_2N^+	—	—	–118.7	152	—	—
(CHO) OHN^+	—	—	–50.3	152	—	—
(CHO) SHN^+	—	—	–63.0	152	—	—
(CHO) PhN^+	—	—	–93.3	152	—	—
MeAcN^+	~ –268	~ –209	29.3	150	—	—
PhAcN^+	~ –544	~ –351	–105.9	150	—	—
HNH_2N^+	—	—	–135.4	152	—	—
HPH_2N^+	—	—	–56.9	152	—	—
HOHN^+	—	—	–91.2	152	—	—
HSHN^+	—	—	–77.7	152	—	—
$\text{Ph}(\text{Bu}^t)\text{N}^+$	—	—	–120.1	154	–86.6	154
(4- BrC_6H_4) Bu^tN^+	—	—	–82.0	154	–91.2	154

Таблица 1 (окончание)

Ион	Метод MNDO			Ссылки	Метод AM1	Ссылки
	$\Delta E(S)^a$	$\Delta E(T)^a$	$\Delta\Delta H_f(S-T)^b$		$\Delta\Delta H_f(S-T)^b$	
(2-АсС ₆ H ₄)Bu ^t N ⁺	—	—	–60.7	154	–64.0	154
(2-Ас-4-BrC ₆ H ₃)Bu ^t N ⁺	—	—	–57.3	154	–61.5	154
Ph ₂ N ⁺ (56)	—	—	—	—	–46.9	183
Mes ₂ N ⁺ (57)	—	—	—	—	–24.3	183
(2,6-Bu ₂ C ₆ H ₃) ₂ N ⁺ (58)	—	—	—	—	30.5	183

^a Относительные энергии стабилизации вычислены с использованием изодесмических реакций. ^b Отрицательное значение указывает на большую устойчивость синглетного состояния по сравнению с триплетным.

Таблица 2. Разность энергий (ΔE_{ST}) синглетного и триплетного состояний нитрениевых ионов, рассчитанных методами *ab initio* и DFT (в кДж·моль^{–1}).

Ион	ΔE_{ST} (см. ^a)	Метод расчета, базис	Ссылки
H ₂ N ⁺ (1)	133.1	MP4/6-311G + G(3d,2f,2p)//MP2(full)/6-311 + G(3d,2p)	153
	151.9	UCISD/6-311G*//UHF/6-31G*	154
	140.2	MP4/6-311G(2df) + ZPVE	156, 157
	127.6	MRCISD(Q)	158
	125.9	MRCISD(Q)/TZP	158
	126.4	MP4SDTQ(fc)/6-311 + + G(2df,p)//MP2(full)/6-311 + + G(d,p)	159
	125.6	TZ2P(f,d)CASSCF-SOCI + ZPE	161
	125.8	CASSCF-MRCI + ZPE	161
	140.5	B3LYP/6-311 + + G**	163
	141.6	QCISD/6-311 + + G**	163
	123.0	TZ3P(2f,2d) + 2diffCASSCF-SOCI	164
MeHN ⁺ (15)	59.0	MP4/6-311G(d,p)//HF/6-31G(d)	153
	87.0	UCISD/6-311G*//UHF/6-31G*	154
H(CN)N ⁺	92.0	QCISD(T)	163
Me ₂ N ⁺ (17)	92.9	UCISD/6-311G*//UHF/6-31G*	154
	26.4	MP4/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d)	153
cyclo-(CH ₂) ₂ N ⁺	45.2	CCSD(T)/B1//MP2/B1	175
	46.4	BVWN5/B3//MCSCF/B1	175
	45.2	BLYP/B3//MCSCF/B1	175
cyclo-(CH ₂) ₄ N ⁺ (20)	–23.8	MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d)	153
	18.0	UCISD/6-31G*//UHF/6-31G*	154
cyclo-(CH ₂) ₅ N ⁺ (21)	21.8	MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d)	153
	40.2	UCISD/6-31G*//UHF/6-31G*	154
(CH ₂ =CH)MeN ⁺ (30a)	41.8	UCISD/6-311G*//UHF/6-31G*	154
(CH ₂ =CCl)MeN ⁺ (30b)	–7.1	UCISD/6-31G*//UHF/6-31G*	154
cyclo-(CH) ₆ N ⁺ (31)	–279.9	MP2//HF/3-21G	176
	–486.6	CAS//RHF/3-21G	176
	–178.5	B3LYP/6-31G*	148
	–147.3	MP4/SDTQ/6-31G**//HF/6-31G*	195
	–85.8	UCISD/6-31G*//UHF/6-31G*	154
PhHN ⁺	–88.7	BVWN5/cc – pVTZ//BVWN5/cc-pVDZ	182
	–78.7	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
	–87.0	BPW91/cc-pVDZ	183
	–80.3	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
	–79.5	pBP/DN* + ZPE	199
	–59.0	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	202
	–115.9	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-NMe ₂ C ₆ H ₄)HN ⁺	–116.3	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-NH ₂ C ₆ H ₄)HN ⁺	–106.3	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-HOC ₆ H ₄)HN ⁺	–111.7	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-MeOC ₆ H ₄)HN ⁺	–117.2	(U)BPW91/cc-pVDZ	196
	–146.9	(U)MP2/cc-pVDZ	196

Таблица 2 (продолжение).

Ион	ΔE_{ST} (см. ^a)	Метод расчета, базис	Ссылки
(4-EtOC ₆ H ₄)HN ⁺	– 117.6	(U)BPW91/cc-PVDZ	196
	– 148.5	(U)MP2/cc-PVDZ	196
(4-MeC ₆ H ₄)HN ⁺	– 91.6	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
	– 94.6	pBP/DN* + ZPE	199
(4-CHOC ₆ H ₄)HN ⁺	– 51.0	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-ClC ₆ H ₄)HN ⁺	– 89.1	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
	– 102.9	pBP/DN* + ZPE	199
(4-FC ₆ H ₄)HN ⁺	– 92.9	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-HO ₂ CC ₆ H ₄)HN ⁺	– 67.8	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-AcOC ₆ H ₄)HN ⁺	– 69.0	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-AcC ₆ H ₄)HN ⁺	– 56.5	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-CF ₃ C ₆ H ₄)HN ⁺	– 74.9	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-CNC ₆ H ₄)HN ⁺	– 73.2	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-NO ₂ C ₆ H ₄)HN ⁺	– 70.3	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	185
(4-MeC ₆ H ₄)MeN ⁺	– 71.1	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	93
(4-ClC ₆ H ₄)MeN ⁺	– 74.1	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	93
(4-PhC ₆ H ₄)MeN ⁺	– 76.1	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	93
	– 94.1	pBP/DN*//HF/6-31G	199
(4-MeOC ₆ H ₄)MeN ⁺	– 89.1	BPW91/cc-pVDZ + ZPVE	93
(3-MeC ₆ H ₄)HN ⁺ (47a)	– 79.1	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-Me ₃ SiC ₆ H ₄)HN ⁺ (47b)	– 80.3	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-FC ₆ H ₄)HN ⁺ (47c)	– 71.5	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-CNC ₆ H ₄)HN ⁺ (47d)	– 72.8	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-HOC ₆ H ₄)HN ⁺ (47e)	– 56.9	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
[3-(CH ₂ =CH)C ₆ H ₄]HN ⁺ (47f)	– 44.8	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-PH ₂ C ₆ H ₄)HN ⁺ (47g)	– 41.0	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-HSC ₆ H ₄)HN ⁺ (47m)	– 26.8	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-MeOC ₆ H ₄)HN ⁺ (47j)	– 28.9	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-NH ₂ C ₆ H ₄)HN ⁺ (47k)	1.7	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-NOC ₆ H ₄)HN ⁺ (47l)	9.6	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-PMe ₂ C ₆ H ₄)HN ⁺ (47h)	23.8	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
(3-C ₄ H ₃ C ₆ H ₄)HN ⁺ (47i) (см. ^b)	88.7	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
3-(1-NCHCH)C ₆ H ₄ (H)N ⁺ (47n) (см. ^c)	46.0	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
3,5-(NH ₂) ₂ C ₆ H ₄ (H)N ⁺ (47o)	32.2	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
3,5-(NMe ₂) ₂ C ₆ H ₄ (H)N ⁺ (47p)	49.4	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
4-(NHAc)C ₆ H ₄ (H)N ⁺	– 115.5	(U)BPW91/cc-PVDZ	191
4-(NMeAc)C ₆ H ₄ (H)N ⁺	– 116.3	(U)BPW91/cc-PVDZ	191
3,5-(NH ₂) ₂ C ₆ H ₃ (Me)N ⁺ (48)	12.6	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
3,5-(NH ₂) ₂ C ₆ H ₃ (Bu ^t)N ⁺ (49)	– 19.7	UB3LYP/6-31G(d,p)	149
4-Pr ⁿ NHC(O)C ₆ F ₄ (H)N ⁺ (55)	~ – 84	B3LYP/6-31G*	192
	20.9	HF/6-31G*	192
Ph ₂ N ⁺ (56)	– 48.5	BPW91/cc-pVDZ	183
	– 94.1	pBP/DN*//HF/6-31G	199
PhAcN ⁺	– 28.5(– 49.0)	BPW91/cc-pVDZ	187
(4-Biph)AcN ⁺ (85b)	– 41.8(– 66.5)	BPW91/cc-pVDZ	187
(3-Py)AcN ⁺	– 4.2(– 20.5)	BPW91/cc-pVDZ	187
(4-Pyr)AcN ⁺	25.1(11.7)	BPW91/cc-pVDZ	187
(2-Flu)HN ⁺ (86a)	– 42.3(– 67.4)	BPW91/cc-pVDZ	187
<i>syn</i> -(2-Py)HN ⁺ (95a)	– 60.7(– 73.2)	BPW91/cc-pVDZ	187
<i>anti</i> -(2-Py)HN ⁺ (95b)	– 23.4(– 38.9)	BPW91/cc-pVDZ	187
<i>syn</i> -(3-Py)HN ⁺ (96a)	– 25.1(– 32.2)	BPW91/cc-pVDZ	187
<i>anti</i> -(3-Py)HN ⁺ (96b)	– 38.5(– 48.1)	BPW91/cc-pVDZ	187
(4-Py)HN ⁺ (97)	– 15.1(– 20.5)	BPW91/cc-pVDZ	187
<i>syn</i> -(4-Pyr)HN ⁺ (98a)	22.6(16.7)	BPW91/cc-pVDZ	187
<i>anti</i> -(4-Pyr)HN ⁺ (98b)	37.7(30.1)	BPW91/cc-pVDZ	187
(2-Pyr)HN ⁺ (99)	29.3(23.0)	BPW91/cc-pVDZ	187
(5-Pyr)HN ⁺ (100)	3.3(0)	BPW91/cc-pVDZ	187
(Triaz)HN ⁺ (101)	45.6(43.9)	BPW91/cc-pVDZ	187
HNH ₂ N ⁺	– 248.1	6-31G**	152
(NH ₂) ₂ N ⁺	– 444.9	ACPF	216

Таблица 2 (окончание).

Ион	ΔE_{ST} (см. ^a)	Метод расчета, базис	Ссылки
HPH ₂ N ⁺	–134.2	6-31G**	152
(PH ₂) ₂ N ⁺	–136.6	ACPF	216
HOHN ⁺	–129.5	6-31G**	152
HSN ⁺	–106.2	6-31G**	152
HFN ⁺	–33.9	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157, 205
	–19.6	QCISD(T)	163
HCIN ⁺	–17.2	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157, 205
	–26.4	MP4SDTQ(fc)/6-311 + + G(2df,p)//	159
		MP2(full)/6-311 + + G(d,p)	
	–17.6	QCISD(T)(full)/6-311 + + G(2df,p)//	159
		MP2(full)/6-311 + + G(d,p)	
	–17.2	MP4/6-311G(2df) + ZPE	157
	–5.1	QCISD(T)	163
HBrN ⁺	–26.8	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157
HIN ⁺	–31.4	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157
F ₂ N ⁺	–231.6	G2	215
	–239.7	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157
Cl ₂ N ⁺	–82.8	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157
	–188.7	MP4SDTQ(fc)/6-311 + + G(2Df,p)//	159
		MP2(full)/6-311 + + G(d,p)	
	–180.3	QCISD(T)(full)/6-311 + + G(2df,p)//	159
		MP2(full)/6-311 + + G(d,p)	
Br ₂ N ⁺	–68.2	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157
I ₂ N ⁺	–47.3	MP4/6-311G(2df) + ZPE	156, 157
(N ₂) ₂ N ⁺	–37	B3LYP/6-311 + G(3df)	217
	–26	CCSD(T)/6-311 + G(3df)	217

^a Отрицательное значение указывает на большую устойчивость синглетного состояния по сравнению с триплетным. В скобках

приведены значения G_{S-T}° с учетом сольватации молекулами воды в рамках модели SM5.42R/BPW91/DZVP; ^b C₄H₃ =  ;

^c 1-NCHCH = .

Литература

- Г.И.Бородкин, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **41**, 487 (2005)
- D.E.Falvey. In *Reactive Intermediate Chemistry*. (Eds R.A.Moss, M.S.Platz, M.Jones). Wiley-Interscience, Hoboken, 2004. P. 593
- M.Novak, S.Rajagopal. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **36**, 167 (2001)
- M.M.Toteva, A.C.O'Donoghue. *Annu. Rep. Prog. Chem., B*, **97**, 229 (2001)
- M.M.Toteva, A.C.O'Donoghue. *Annu. Rep. Prog. Chem., B*, **96**, 291 (2000)
- E.J.Kantorowski, M.J.Kurth. *Tetrahedron*, **56**, 4317 (2000)
- D.E.Falvey. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 589 (1999)
- P.Dembech, A.Ricci, G.Seconi. In *Current Trends in Organic Synthesis*. (Eds C.Scolastico, F.Nicotra). Kluwer Academic; Plenum, New York, 1999. P. 97
- В.Ф.Рудченко, Р.Г.Костяновский. *Успехи химии*, **67**, 203 (1998)
- C.J.A.Mota. *Quim. Nova*, **21**, 453 (1998)
- R.A.Cox. In *Organic Reaction Mechanisms*. (Eds A.C.Knipe, W.E.Watts). Wiley, New York, 1997. P. 273
- R.A.McClelland. *Tetrahedron*, **52**, 6823 (1996)
- K.K.Laali. *Coord. Chem. Rev.*, **210**, 47 (2000)
- Т.П.Симонова, В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, Н.Ф.Кириллов. *Успехи химии*, **61**, 1061 (1992)
- S.Polanc. *J. Heterocycl. Chem.*, **42**, 401 (2005)
- Р.С.Беленькая, С.П.Веревкин, А.В.Зимичев, А.М.Рожнов. *Журн. орг. химии*, **29**, 570 (1993)
- G.I.Borodkin, S.A.Popov, V.G.Shubin. In *International Conference «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates»*. (Book of Abstracts). Saint-Petersburg, 2001. P. 87
- Г.И.Бородкин, С.А.Попов, В.Г.Шубин. В кн. *Труды международной конференции «Современные проблемы органической химии»*. (Тезисы докладов Международной конференции). Новосибирск, 2001. С. 71
- Г.И.Бородкин, С.А.Попов, Л.М.Покровский, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **39**, 793 (2003)
- Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, С.А.Попов, Л.М.Покровский, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **39**, 718 (2003)
- Г.И.Бородкин, А.А.Бессонов, С.А.Попов, В.Г.Шубин. В кн. *Материалы Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Сигма»*. Омск, 2003. С. 55
- Г.И.Бородкин, А.А.Бессонов, В.Г.Шубин. В кн. *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии*. (Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых). Саратов, 2003. С. 59
- Г.И.Бородкин, А.А.Бессонов, Р.В.Андреев, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **40**, 789 (2004)
- Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **40**, 1589 (2004)
- А.А.Бессонов, Г.И.Бородкин, Р.В.Андреев, В.Г.Шубин. В кн. *Тезисы докладов VII научной школы-конференции по органической химии*. Екатеринбург, 2004. С. 124
- Г.И.Бородкин, И.Р.Еланов, В.Г.Шубин. В кн. *Тезисы докладов международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности»*. Санкт-Петербург, 2006. С. 665

27. D.Bogdal. *Heterocycles*, **53**, 2679 (2000)
28. P.Carloni, L.Greci, M.Iacussi, M.Rossetti, P.Stipa, C.Rizzoli, P.Sgarabotto. *J. Chem. Res. (S)*, 350 (1996)
29. D.Chiapperino, S.McIlroy, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3567 (2002)
30. C.Meier, G.Boche. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1693 (1990)
31. A.Mertens, K.Lammertsma, M.Arvanaghi, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5657 (1983)
32. S.McIlroy, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11329 (2001)
33. K.P.Naicker, K.Pitchumani, R.S.Varma. *Catal. Lett.*, **54**, 165 (1998)
34. M.Novak, K.S.Rangappa. *J. Org. Chem.*, **57**, 1285 (1992)
35. M.Novak, S.Kazerani. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3606 (2000)
36. M.Novak, K.S.Rangappa, R.K.Manitsas. *J. Org. Chem.*, **58**, 7813 (1993)
37. G.A.Olah, T.D.Ernst. *J. Org. Chem.*, **54**, 1203 (1989)
38. M.F.G.Stevens, D.-F.Shi, A.Castro. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 83 (1996)
39. J.D.Spence, A.E.Raymond, D.E.Norton. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 849 (2003)
40. S.Srivastava, M.Kercher, D.E.Falvey. *J. Org. Chem.*, **64**, 5853 (1999)
41. A.Ohwada, S.Nara, T.Sakamoto, Y.Kikugawa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3064 (2001)
42. H.Takeuchi, S.Hayakawa, T.Tanahashi, A.Kobayashi, T.Adachi, D.Higuchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 847 (1991)
43. H.Takeuchi, D.Higuchi, T.Adachi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1525 (1991)
44. H.Takeuchi, T.Adachi, H.Nishiguchi, K.Itou, K.Koyama. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 867 (1993)
45. H.Takeuchi, S.Hayakawa, H.Murai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1287 (1988)
46. H.Takeuchi, K.Watanabe. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 478 (1998)
47. H.Takeuchi, T.Taniguchi, T.Ueda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 295 (2000)
48. H.Takeuchi, J.-i.Tateiwa, S.Hata, K.Tsutsumi, Y.Osaki. *Eur. J. Org. Chem.*, 3920 (2003)
49. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, G.Veerendhar, R.S.Rao, K.Nagaiah. *Chem. Lett.*, **31**, 318 (2002)
50. I.Zaltsgendler, Y.Lebanc, M.A.Bernstein. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2441 (1993)
51. H.Mitchell, Y.Lebanc. *J. Org. Chem.*, **59**, 682 (1994)
52. Y.Lebanc, N.Boudreault. *J. Org. Chem.*, **60**, 4268 (1995)
53. C.Dufresne, Y.Lebanc, C.Berthelette, C.McCooey. *Synth. Commun.*, **27**, 3613 (1997)
54. S.Bombek, R.Lenaršič, M.Kočevár, L.Saint-Jalmes, J.-R.Desmurs, S.Polanc. *Chem. Commun.*, 1494 (2002)
55. R.Lenaršič, M.Kočevár, S.Polanc. *J. Org. Chem.*, **64**, 2558 (1999)
56. A.Ohwada, H.Li, T.Sakamoto, Y.Kikugawa. *Heterocycles*, **46**, 225 (1997)
57. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, G.M.Kumar, C.Madan. *Synlett*, 1781 (2001)
58. R.A.Abramovitch, X.Ye. *J. Org. Chem.*, **64**, 5904 (1999)
59. R.A.Abramovitch, Q.Shi. *Heterocycles*, **38**, 2147 (1994)
60. R.A.Abramovitch, X.Ye, W.T.Pennington, G.Schimek, D.Bogdal. *J. Org. Chem.*, **65**, 343 (2000)
61. R.A.Abramovitch, J.Miller, A.J.C.de Souza. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6965 (2003)
62. J.A.R.Rodrigues, R.A.Abramovitch, J.D.F.de Sousa, G.C.Leiva. *J. Org. Chem.*, **69**, 2920 (2004)
63. S.A.Glover, C.A.Rowbottom, A.P.Scott, J.L.Schoonraad. *Tetrahedron*, **46**, 7247 (1990)
64. S.Lang, A.R.Kennedy, J.A.Murphy, A.H.Payne. *Org. Lett.*, **5**, 3655 (2003)
65. T.Dohi, A.Maruyama, Y.Minamitsuji, N.Takenaga, Y.Kita. *Chem. Commun.*, 1224 (2007)
66. Y.Amano, S.Nishiyama. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6505 (2006)
67. Y.Kikugawa, M.Kawase. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1354 (1991)
68. Y.Kikugawa, M.Shimada, K.Matsumoto. *Heterocycles*, **37**, 293 (1994)
69. E.Miyazawa, T.Sakamoto, Y.Kikugawa. *J. Org. Chem.*, **68**, 5429 (2003)
70. E.Miyazawa, T.Sakamoto, Y.Kikugawa. *Heterocycles*, **59**, 149 (2003)
71. S.Serna, I.Tellitu, E.Dominguez, I.Moreno, R.SanMartin. *Org. Lett.*, **7**, 3073 (2005)
72. Y.Kikugawa, Y.Aoki, T.Sakamoto. *J. Org. Chem.*, **66**, 8612 (2001)
73. Y.Kikugawa, A.Nagashima, T.Sakamoto, E.Miyazawa, M.Shiiya. *J. Org. Chem.*, **68**, 6739 (2003)
74. D.J.Wardrop, M.S.Burge, W.Zhang, J.A.Ortiz. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2587 (2003)
75. D.J.Wardrop, A.Basak. *Org. Lett.*, **3**, 1053 (2001)
76. D.J.Wardrop, C.L.Landrie, J.A.Ortiz. *Synlett*, 1352 (2003)
77. D.J.Wardrop, W.Zhang, C.L.Landrie. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4229 (2004)
78. D.J.Wardrop, M.S.Burge. *Chem. Commun.*, 1230 (2004)
79. M.de Carvalho, A.E.P.M.Sorrilha, J.A.R.Rodrigues. *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 415 (1999)
80. A.C.Kung, S.P.McIlroy, D.E.Falvey. *J. Org. Chem.*, **70**, 5283 (2005)
81. H.Takeuchi, T.Taniguchi, M.Masuzawa, K.Isoda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1743 (1998)
82. D.L.H.Williams. In *The Chemistry of Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1996. P. 857
83. A.Liard, T.-H.Nguyen, A.I.D.Smir, M.Vaultier, A.Derdour, J.Mortier. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 1000 (2003)
84. E.Miyazawa, T.Sakamoto, Y.Kikugawa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 7 (1998)
85. R.A.Abramovitch, J.M.Beckert, W.T.Pennington. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1761 (1991)
86. M.Béres, G.Hajós, Z.Riedl, T.Sóós, G.Timári, A.Messmer. *J. Org. Chem.*, **64**, 5499 (1999)
87. J.C.Fishbein, R.A.McClelland. *Can. J. Chem.*, **74**, 1321 (1996)
88. S.McIlroy, R.J.Moran, D.E.Falvey. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11154 (2000)
89. A.W.Murray. In *Organic Reaction Mechanisms*. Wiley, New York, 1994. P. 427
90. R.J.Moran, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8965 (1996)
91. D.Chiapperino, D.E.Falvey. *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 917 (1997)
92. S.Srivastava, J.P.Toscano, R.J.Moran, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11552 (1997)
93. S.Srivastava, P.H.Ruane, J.P.Toscano, M.B.Sullivan, C.J.Cramer, D.Chiapperino, E.C.Reed, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8271 (2000)
94. A.C.Kung, D.Chiapperino, D.E.Falvey. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 1205 (2003)
95. A.H.Winter, S.I.Thomas, A.C.Kung, D.E.Falvey. *Org. Lett.*, **6**, 4671 (2004)
96. A.C.Kung, D.E.Falvey. *J. Org. Chem.*, **70**, 3127 (2005)
97. R.J.Moran, C.Cramer, D.E.Falvey. *J. Org. Chem.*, **62**, 2742 (1997)
98. C.Meier, G.Boche. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1685 (1990)
99. R.Ulbrich, M.Famulok, F.Bosold, G.Boche. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1689 (1990)
100. F.Bosold, G.Boche. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 63 (1990)
101. В.Ф.Рудченко, С.М.Игнатов, И.И.Червин, А.Э.Алиев, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1384 (1990)
102. W.G.Humphreys, F.F.Kadlubar, F.P.Guengerich. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **89**, 8278 (1992)
103. J.S.Helmick, K.A.Martin, J.L.Heinrich, M.Novak. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3459 (1991)
104. J.S.Helmick, M.Novak. *J. Org. Chem.*, **56**, 2925 (1991)
105. M.Novak, M.J.Kahley, E.Eiger, J.S.Helmick, H.E.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9453 (1993)

106. M.Novak, M.J.Kahley, J.Lin, S.A.Kennedy, L.A.Swanegan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11626 (1994)
107. M.Novak, T.-M.Nguyen. *J. Org. Chem.*, **68**, 9875 (2003)
108. M.Novak, S.A.Kennedy. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 574 (1995)
109. M.Novak, M.J.Kahley, J.Lin, S.A.Kennedy, T.G.James. *J. Org. Chem.*, **60**, 8294 (1995)
110. M.Novak, J.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1302 (1996)
111. S.A.Kennedy, M.Novak, B.A.Kolb. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7654 (1997)
112. M.Novak, L.Xu, R.A.Wolf. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1643 (1998)
113. M.Novak, K.J.Kayser, M.E.Brooks. *J. Org. Chem.*, **63**, 5489 (1998)
114. M.Novak, A.J.VandeWater, A.J.Brown, S.A.Sanzenbacher, L.A.Hunt, B.A.Kolb, M.E.Brooks. *J. Org. Chem.*, **64**, 6023 (1999)
115. S.Rajagopal, M.E.Brooks, T.-M.Nguyen, M.Novak. *Tetrahedron*, **59**, 8003 (2003)
116. J.Xue, Z.Guo, P.Y.Chan, L.M.Chu, T.Y.S.But, D.L.Phillips. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 1441 (2007)
117. W.Wang, G.-Z.Wu, P.G.Goekjian. *Eur. J. Org. Chem.*, 1517 (2000)
118. J.C.Fishbein, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 663 (1995)
119. S.M.Ahmed. *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 605 (2004)
120. A.Malinauskas, R.Holze. *Electrochim. Acta*, **43**, 2413 (1998)
121. D.J.Maia, S.das Neves, O.L.Alves, M.-A.De Paoli. *Electrochim. Acta*, **44**, 1945 (1999)
122. C.Glende, H.Schmitt, L.Erdinger, G.Engelhardt, G.Boche. *Mutat. Res.*, **498**, 19 (2001)
123. F.P.Guengerich, R.G.Mundkowski, M.Voehler, F.F.Kadlubar. *Chem. Res. Toxicol.*, **12**, 906 (1999)
124. C.P.Saris, W.J.van Dijk, J.G.Westra, M.R.J.Hamzink, G.van de Werken, G.Zomer, J.F.C.Stavenuiter. *Chem.-Biol. Interact.*, **95**, 29 (1995)
125. B.Cheng, R.A.McClelland. *Can. J. Chem.*, **79**, 1881 (2001)
126. B.Ludolph, M.Klein, L.Erdinger, G.Boche. *Mutat. Res.*, **491**, 195 (2001)
127. A.M.Bonin, T.M.Banks, J.J.Campbell, S.A.Glover, G.P.Hammond, A.S.Prakash, C.A.Rowbottom. *Mutat. Res.*, **494**, 115 (2001)
128. R.Benigni, A.Giuliani, R.Franke, A.Graska. *Chem. Rev.*, **100**, 3697 (2000)
129. R.A.McClelland, A.Ahmad, A.P.Dicks, V.E.Licence. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3303 (1999)
130. R.A.McClelland, M.J.Kahley, P.A.Davidse, G.Hadzialic. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4794 (1996)
131. R.A.McClelland, T.A.Gadosy, D.Ren. *Can. J. Chem.*, **76**, 1327 (1998)
132. M.Novak, S.A.Kennedy. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 71 (1998)
133. M.Novak, K.Toth, S.Rajagopal, M.Brooks, L.L.Hott, M.Moslener. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7972 (2002)
134. G.R.Hoffmann, R.P.P.Fuchs. *Chem. Res. Toxicol.*, **10**, 347 (1997)
135. R.A.McClelland, M.J.Kahley, P.A.Davidse. *J. Phys. Org. Chem.*, **9**, 355 (1996)
136. P.Sukhai, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1529 (1996)
137. A.P.Dicks, A.R.Ahmed, R.D'Sa, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1 (1999)
138. R.A.McClelland, D.Ren, R.D'Sa, A.R.Ahmed. *Can. J. Chem.*, **78**, 1178 (2000)
139. P.H.Ruane, R.A.McClelland. *Can. J. Chem.*, **79**, 1875 (2001)
140. R.J.Turesky, J.Markovic. *Chem. Res. Toxicol.*, **7**, 752 (1994)
141. P.A.Davidse, M.J.Kahley, R.A.McClelland, M.Novak. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4513 (1994)
142. M.Novak, S.Rajagopal, L.Xu, S.Kazerani, K.Toth, M.Brooks, T.-M.Nguyen. *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 615 (2004)
143. C.Ioannides. In *Enzyme Systems that Metabolise Drugs and Other Xenobiotics*. (Ed. C.Ioannides). Wiley, Chichester, 2002. P. 1
144. Z.Gu, A.Gorin, B.E.Hingerty, S.Broyde, D.J.Patel. *Biochemistry*, **38**, 10855 (1999)
145. A.Kohara, T.Suzuki, M.Homma, T.Ohwada, M.Hayashi. *Mutat. Res.*, **515**, 63 (2002)
146. S.E.O'Brien, H.L.Browne, T.D.Bradshaw, A.D.Westwell, M.F.G.Stevens, C.A.Laughton. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 493 (2003)
147. R.J.Robbins, D.M.Laman, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8127 (1996)
148. M.Di Stefano, M.Rosi, A.Sgamellotti, F.Negri. *Chem. Phys.*, **302**, 295 (2004)
149. A.H.Winter, D.E.Falvey, C.J.Cramer. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9661 (2004)
150. G.P.Ford, J.D.Scribner. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4281 (1981)
151. G.Osmann, P.R.Bunker, P.Jensen, W.P.Kraemer. *J. Mol. Spectrosc.*, **186**, 319 (1997)
152. S.A.Glover, A.P.Scott. *Tetrahedron*, **45**, 1763 (1989)
153. G.P.Ford, P.S.Herman. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3987 (1989)
154. D.E.Falvey, C.J.Cramer. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1705 (1992)
155. V.J.Burclay, I.P.Hamilton, P.Jensen. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9709 (1993)
156. A.Gobbi, G.Frenking. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1162 (1993)
157. A.Gobbi, G.Frenking. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3153 (1993)
158. C.J.Cramer, F.J.Dulles, J.W.Storer, S.E.Worthington. *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 387 (1994)
159. R.K.Milburn, C.F.Rodriguez, A.C.Hopkinson. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1837 (1997)
160. T.G.Wright, T.A.Miller. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4408 (1996)
161. T.J.Van Huis, M.L.Leininger, C.D.Sherrill, H.F.Schaefer. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 1107 (1998)
162. O.Dopfer, S.A.Nizkorodov, R.V.Olkhov, J.P.Maier, K.Harada. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10017 (1998)
163. C.Gonzalez, A.Restrepo-Cossio, M.Márquez, K.B.Wiberg, M.De Rosa. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2732 (1998)
164. J.C.Stephens, Y.Yamaguchi, C.D.Sherrill, H.F.Schaefer. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3999 (1998)
165. O.Dopfer, D.Roth, J.P.Maier. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 201 (1999)
166. J.C.Stephens, Y.Yamaguchi, H.F.Schaefer. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **461–462**, 41 (1999)
167. G.Osmann, P.R.Bunker, W.P.Kraemer, P.Jensen. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 597 (2000)
168. D.A.Dixon, D.Feller, K.A.Peterson. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2576 (2001)
169. M.Márquez, F.Mari, C.A.Gonzalez. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6191 (1999)
170. G.Chambaud, W.Gabriel, T.Schmelz, P.Rosmus, A.Spielfiedel, N.Feautrier. *Theor. Chim. Acta*, **87**, 5 (1993)
171. N.Bronzolino, F.Gzandineti. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **635**, 221 (2003)
172. G.P.Ford, P.S.Herman. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **204**, 121 (1990)
173. P.Campomanes, M.I.Menéndez, T.L.Sordo. *J. Org. Chem.*, **68**, 6685 (2003)
174. K.Krogh-Jespersen. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4553 (1980)
175. C.J.Cramer, S.E.Worthington. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1462 (1995)
176. D.A.Smith, J.Bitar. *J. Org. Chem.*, **58**, 6 (1993)
177. K.Satake, Y.Kubota, C.E.J.Cordonier, H.Okamoto, M.Kimura. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 736 (2004)
178. Y.Kubota, K.Satake, H.Okamoto, M.Kimura. *Org. Lett.*, **7**, 5215 (2005)
179. C.E.J.Cordonier, K.Satake, H.Okamoto, M.Kimura. *Eur. J. Org. Chem.*, 3803 (2006)
180. M.Novak, J.Lin. *J. Org. Chem.*, **64**, 6032 (1999)
181. G.P.Ford, P.S.Herman. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **236**, 269 (1991)

182. C.J.Cramer, F.J.Dulles, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9787 (1994)
183. C.J.Cramer, D.E.Falvey. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1515 (1997)
184. М.Б.Щербинин, Г.Б.Ерусалимский, А.Е.Бальцер, А.Г.Базанов, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **31**, 1829 (1995)
185. M.B.Sullivan, K.Brown, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11778 (1998)
186. G.P.Ford, P.S.Herman, J.W.Thompson. *J. Comput. Chem.*, **20**, 231 (1999)
187. M.B.Sullivan, C.J.Cramer. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5588 (2000)
188. P.Zhu, S.Y.Ong, P.Y.Chan, K.H.Leung, D.L.Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2645 (2001)
189. P.Zhu, S.Y.Ong, P.Y.Chan, Y.F.Poon, K.H.Leung, D.L.Phillips. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 4928 (2001)
190. M.Novak, S.A.Glover. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7748 (2004)
191. P.Y.Chan, S.Y.Ong, P.Zhu, K.H.Leung, D.L.Phillips. *J. Org. Chem.*, **68**, 5265 (2003)
192. Д.А.Польшаков, Ю.П.Центалович, Н.П.Грищан. *Изв. АН. Сер. хим.*, 49 (2000)
193. M.Novak, S.A.Glover. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8090 (2005)
194. Т.П.Симонова, С.Н.Шуров, В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, В.В.Аврорин. *Журн. орг. химии*, **34**, 87 (1998)
195. Y.Li, R.A.Abramovitch, K.N.Houk. *J. Org. Chem.*, **54**, 2911 (1989)
196. P.Y.Chan, S.Y.Ong, P.Zhu, C.Zhao, D.L.Phillips. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8067 (2003)
197. G.P.Ford, J.W.Thompson. *Chem. Res. Toxicol.*, **12**, 53 (1999)
198. J.M.Parks, G.P.Ford, C.J.Cramer. *J. Org. Chem.*, **66**, 8997 (2001)
199. S.A.Glover, M.Novak. *Can. J. Chem.*, **83**, 1372 (2005)
200. J.Wang, G.Burdzinski, Z.Zhu, M.S.Platz, C.Carra, T.Bally. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8380 (2007)
201. G.P.Ford, P.S.Herman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 607 (1991)
202. C.J.Cramer, D.G.Truhlar, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12338 (1997)
203. F.Ijjaali, M.Alcamí, O.Mó, M.Yáñez. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11132 (2000)
204. Y.-H.Ding, Z.-S.Li, X.-R.Huang, C.-C.Sun. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7085 (2001)
205. P.Facchini, F.Grandinetti. *J. Comput. Chem.*, **24**, 547 (2003)
206. F.Grandinetti, J.Hrušák, D.Schröder, S.Karrass, H.Schwarz. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2806 (1992)
207. F.Grandinetti, V.Vinciguerra. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes.*, **216**, 285 (2002)
208. M.Aschi, F.Cacace, F.Grandinetti, F.Pepi. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2713 (1994)
209. M.Aschi, F.Grandinetti. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*, **497**, 205 (2000)
210. A.Ricca. *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 454 (1998)
211. K.Hiraoka, M.Nasu, S.Fujimaki, S.Yamabe. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15822 (1995)
212. F.Cacace, F.Grandinetti, F.Pepi. *Inorg. Chem.*, **34**, 1325 (1995)
213. F.Cacace, F.Pepi. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8009 (1994)
214. M.Aschi, F.Grandinetti, F.Pepi. *J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **130**, 117 (1994)
215. M.Aschi, F.Grandinetti, V.Vinciguerra. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 2366 (1998)
216. W.W.Schoeller, T.Busch. *Chem. Ber.*, **123**, 971 (1990)
217. M.T.Nguyen, T.-K.Ha. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 135 (2000)
218. A.Vij, W.W.Wilson, V.Vij, F.S.Tham, J.A.Sheehy, K.O.Christe. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6308 (2001)
219. I.S.K.Kerkines, A.Papakondylis, A.Mavridis. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4435 (2002)
220. D.A.Dixon, D.Feller, K.O.Christe, W.W.Wilson, A.Vij, V.Vij, H.D.B.Jenkins, R.M.Olson, M.S.Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 834 (2004)
221. S.Fau, R.J.Bartlett. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4096 (2001)
222. S.Fau, K.J.Wilson, R.J.Bartlett. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4639 (2002)
223. K.O.Christe, W.W.Wilson, J.A.Sheehy, J.A.Boatz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2004 (1999)
224. Y.D.Liu, J.F.Zhao, Q.S.Li. *Theor. Chem. Acc.*, **107**, 140 (2002)
225. Q.S.Li, J.F.Zhao. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5928 (2002)
226. Q.S.Li, L.J.Wang, W.G.Xu. *Theor. Chem. Acc.*, **104**, 67 (2000)
227. F.Cacace, F.Grandinetti, F.Pepi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 123 (1994)
228. Q.S.Li, L.P.Cheng. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5561 (2003)
229. S.T.Gibson, J.P.Greene, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **83**, 4319 (1985)
230. Y.Kabbadj, T.R.Huet, D.Uy, T.Oka. *J. Mol. Spectrosc.*, **175**, 277 (1996)
231. Y.Song, X.-M.Qian, K.-C.Lau, C.Y.Ng. *J. Chem. Phys.*, **115**, 2582 (2001)
232. P.Wasserscheid, W.Keim. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3773 (2000)
233. Р.В.Андреев, Г.И.Бородкин, Ю.В.Гатилов, М.М.Шакиров, В.Г.Шубин. *Журн. орг. химии*, **40**, 595 (2004)
234. S.Cunha, M.T.Rodrigues Jr., C.C.da Silva, H.B.Napolitano, I.Vencato, C.Lariucci. *Tetrahedron*, **61**, 10536 (2005)
235. M.M.Bursey, D.J.Harvan, C.E.Parker, T.A.Darden, J.R.Hass. *Org. Mass Spectrom.*, **18**, 530 (1983)
236. Q.Chunhua, H.Gongyi, W.Dianxun. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1972 (1999)
237. M.Kawase, Y.Kikugawa. *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1615 (1981)
238. B.Chaloner-Gill, W.B.Euler, P.D.Mumbauer, J.E.Roberts. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6831 (1991)
239. D.S.Dudis, A.T.Yeates, D.Kost, D.A.Smith, J.Medrano. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8770 (1993)
240. H.C.Axtell, K.B.McHugh, M.C.Cann. *Heterocycles*, **41**, 431 (1995)
241. W.H.Graham. *J. Fluorine Chem.*, **48**, 319 (1990)
242. D.P.Williams, C.J.L.O'Donnell, J.L.Maggs, J.S.Leeder, J.Utrecht, M.Pirmohamed, B.K.Park. *Chem. Res. Toxicol.*, **16**, 1359 (2003)
243. G.A.Olah, D.J.Donovan. *J. Org. Chem.*, **43**, 1743 (1978)
244. A.Rieker, B.Speiser. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5013 (1990)
245. A.Rieker, B.Speiser. *J. Org. Chem.*, **56**, 4664 (1991)
246. U.Svanholm, V.D.Parker. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1234 (1974)
247. D.Serve. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 432 (1975)
248. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, M.Arvanaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6640 (1980)
249. G.A.Olah, M.Arvanaghi, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1628 (1982)
250. V.V.Krishnamurthy, G.K.S.Prakash, P.S.Iyer, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1575 (1986)
251. В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, Т.П.Симонова, В.В.Аврорин, А.М.Воронцов. *Журн. орг. химии*, **26**, 1133 (1990)
252. В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, Т.П.Симонова, В.В.Аврорин, Р.Касо Пенья. *Журн. орг. химии*, **28**, 2272 (1992)
253. Т.П.Симонова, В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, В.В.Аврорин, В.В.Кириллов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1671 (1995)
254. G.B.Anderson, L.L.-N.Yang, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7254 (1993)
255. G.B.Anderson, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9870 (1993)
256. R.J.Robbins, L.L.-N.Yang, G.B.Anderson, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6544 (1995)
257. S.Srivastava, D.E.Falvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10186 (1995)
258. D.Chiapperino, G.B.Anderson, R.J.Rubbins, D.E.Falvey. *J. Org. Chem.*, **61**, 3195 (1996)
259. S.McIlroy, C.J.Cramer, D.E.Falvey. *Org. Lett.*, **2**, 2451 (2000)
260. J.Michalak, H.B.Zhai, M.S.Platz. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14028 (1996)
261. R.Born, C.Burda, P.Senn, J.Wirz. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5061 (1997)
262. W.M.Kwok, P.Y.Chan, D.L.Phillips. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19068 (2004)

263. P.Y.Chan, W.M.Kwok, S.K.Lam, P.Chiu, D.L.Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8246 (2005)
264. R.A.McClelland, P.A.Davidse, G.Hadzialic. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4173 (1995)
265. D.Ren, R.A.McClelland. *Can. J. Chem.*, **76**, 78 (1998)
266. P.Ramlall, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 225 (1999)
267. R.Bose, A.R.Ahmad, A.P.Dicks, M.Novak, K.J.Kayser, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1591 (1999)
268. P.Ramlall, Y.Li, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1601 (1999)
269. R.A.McClelland, A.Postigo. *Biophys. Chem.*, **119**, 213 (2006)
270. J.Morrison, P.Wan, J.E.T.Corrie, G.Papageorgiou. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 960 (2002)
271. R.A.McClelland, D.Ren, D.Ghobrial, T.A.Gadosy. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 451 (1997)
272. M.Novak, M.J.Poturalski, W.L.Johnson, M.P.Jones, Y.Wang, S.A.Glover. *J. Org. Chem.*, **71**, 3778 (2006)
273. P.Dalidowicz, J.S.Swenton. *J. Org. Chem.*, **58**, 4802 (1993)
274. H.Hansen, S.Hünig, K.-I.Kishi. *Chem. Ber.*, **112**, 445 (1979)
275. S.Bombek, F.Požgan, M.Kočevár, S.Polanc. *J. Org. Chem.*, **69**, 2224 (2004)
276. L.Greci, M.Rossetti, R.Galeazzi, P.Stipa, P.Sgarabotto, P.Cozzini. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2683 (1998)
277. L.Greci, R.Castagna, P.Carloni, P.Stipa, C.Rizzoli, L.Righi, P.Sgarabotto. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 3768 (2003)
278. L.Cardellini, P.Carloni, E.Damiani, L.Greci, P.Stipa, C.Rizzoli, P.Sgarabotto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1589 (1994)
279. P.Carloni, L.Greci, M.Iacussi, M.Rossetti, P.Cozzini, P.Sgarabotto. *J. Chem. Res. (S)*, 232 (1998)
280. V.F.Rudchenko, S.M.Ignatov, R.G.Kostyanovsky. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 261 (1990)
281. D.J.Wardrop, M.S.Burge. *J. Org. Chem.*, **70**, 10271 (2005)
282. A.G.Romero, W.H.Darlington, M.W.McMillan. *J. Org. Chem.*, **62**, 6582 (1997)
283. D.J.Wardrop, W.Zhang. *Org. Lett.*, **3**, 2353 (2001)
284. F.Cacace, F.Grandinetti, F.Pepi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2173 (1994)
285. M.E.Jacox, W.E.Thompson. *J. Chem. Phys.*, **102**, 6 (1995)
286. G.Boche, P.Andrews, K.Harms, M.Marsch, K.S.Rangappa, M.Schimeczek, C.Willeke. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4925 (1996)
287. L.Pause, M.Robert, J.Heinicke, O.Kühl. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1383 (2001)
288. R.E.Trifonov, I.Alkorta, V.A.Ostrovskii, J.Elguero. *Heterocycles*, **52**, 291 (2000)
289. G.Boche, K.Rangappa, K.Harms, M.Marsch. *Z. Kristallogr.*, **211**, 581 (1996)
290. G.Boche, C.Willeke, M.Marsch, K.Harms. *Z. Kristallogr.*, **211**, 583 (1996)
291. W.Wirschun, J.C.Jochims. *Synthesis*, 233 (1997)
292. M.A.Sridhar, N.K.Lokanath, J.S.Prasad, D.G.B.Gowda, K.S.Rangappa. *Z. Kristallogr. — New Cryst. Struct.*, **212**, 33 (1997)
293. W.Wirschun, M.Winkler, K.Lutz, J.C.Jochims. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1755 (1998)
294. Y.A.Al-Soud, P.B.Shrestha-Dawadi, M.Winkler, W.Wirschun, J.C.Jochims. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3759 (1998)
295. F.Hoffmann, C.Griehl. *J. Mol. Struct.*, **440**, 113 (1998)
296. A.R.Katritzky, G.-F.Zhang, J.Pernak, W.-Q.Fan. *Heterocycles*, **36**, 1253 (1993)
297. M.Robert, A.Neudeck, G.Boche, C.Willeke, K.S.Rangappa, P.Andrews. *New J. Chem.*, 1437 (1998)
298. K.Mantelingu, S.Rangappa, K.Basappa, B.H.Doreswamy, M.Mahendra, M.A.Sridhar, J.S.Prasad. *J. Chem. Cryst.*, **34**, 141 (2004)
299. B.H.Doreswamy, M.Mahendra, M.A.Sridhar, J.S.Prasad, K.Mantelingu, K.Basappa, S.Rangappa. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **403**, 67 (2003)
300. K.Hassani, M.Marsch, K.Harms, G.Boche. *Z. Kristallogr. — New Cryst. Struct.*, **216**, 425 (2001)
301. K.S.Rangappa, H.Mallesha, N.V.A.Kumar, N.K.Lokanath, M.A.Sridhar, J.S.Prasad. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **357**, 291 (2001)
302. F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
303. R.A.Abramovitch, H.H.Gibson, T.Nguyen, S.Olivella, A.Solé. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2321 (1994)
304. Р.Е.Трифонов, В.А.Островский, Л.И.Верещагин, М.Б.Шербинин, Н.П.Широкова, А.О.Корень. *Журн. орг. химии*, **31**, 928 (1995)
305. T.A.Gadosy, R.A.McClelland. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1459 (1999)
306. K.Piech, T.Bally, A.Sikora, A.Marcinek. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3211 (2007)
307. J.Wang, J.Kubicki, M.S.Platz. *Org. Lett.*, **9**, 3973 (2007)

NITRENIUM IONS: STRUCTURE AND REACTIVITY

G.I.Borodkin, V.G.Shubin

N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

9, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9752

Data on the structure and reactivity of nitrenium ions of various types are generalised and described systematically. Various reaction pathways of these reactive intermediates dictated by their electronic structure are analysed. The attention is focused on the results of «direct» observation of nitrenium ions and the role of singlet-triplet conversion of these ions in chemical reactions.

Bibliography — 307 references.

Received 14th November 2007