

УДК 514.14

Фотодиссоциация ароматических азидов

М.Ф.Будыка

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496)515 – 5420

Впервые систематизированы и проанализированы количественные данные по фотохимической активности ароматических азидов, механизму и кинетике реакции фотодиссоциации азидогруппы. Рассмотрены результаты квантово-химических расчетов строения азидов в основном и низшем электронно-возбужденном состояниях и поверхностей потенциальной энергии по координате реакции диссоциации $N-N_2$-связи.
Библиография — 164 ссылки.

Оглавление

I. Введение

Ароматические азиды — класс соединений с общей формулой ArN_3. Азиды находят широкое применение, поэтому их свойства активно изучаются. Основной реакцией азидов является диссоциация $N-N_2$-связи под действием облучения или нагревания с выделением молекулярного азота и образованием высокореакционноспособных интермедиатов — нитренов

$$RN_3 \xrightarrow{h\nu \text{ или } \Delta} RN + N_2 .$$

За последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в понимании механизма фотодиссоциации азидов, что обусловлено, во-первых, развитием спектральных методов и совершенствованием установок импульсного лазерного фотолиза (ИЛФ) для исследования короткоживущих интермедиатов, а во-вторых, разработкой новых квантово-химических методов и соответствующих компьютерных программ для расчета свойств короткоживущих интермедиатов с целью интерпретации экспериментальных данных.

Достижения в этой области связаны, прежде всего, с прямой регистрацией спектральными методами нитренов в синглетном и триплетном состояниях, а также продуктов их превращений. С применением методов ИЛФ с пико- и фемтосекундным временны́м разрешением были измерены кинетические характеристики различных реакций нитренов — внутримолекулярной циклизации в бензазирин и последующего расширения цикла в дегидроазепин, процессов интеркомбинационной конверсии и других химических реакций. С помощью современных квантово-химических расчетов высокого уровня проведено отнесение полос в спектрах разных интермедиатов и определена их относительная стабильность. Свойствам нитренов и продуктам их превращений посвящены обзоры [1–5], а также недавно опубликованные обзоры [6, 7]. Результаты изучения реакции фотоокисления азидов рассмотрены в обзоре [8].

Однако вне внимания исследователей осталась собственно реакция фотодиссоциации органических азидов, с которой начинается каскад дальнейших внутримолекулярных превращений. Настоящий обзор восполняет этот пробел. Рассмотрены факторы, определяющие фотохимическую активность азидов, ее взаимосвязь со спектрами поглощения азидов, проанализированы полученные в последние 10 лет методом ИЛФ кинетические характеристики реакции фотодиссоциации, а также результаты квантово-химических расчетов строения азидов в основном и возбужденных состояниях и профилей поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) в этих состояниях вдоль координаты реакции диссоциации $N-N_2$-связи.

М.Ф.Будыка. Доктор химических наук, заведующий лабораторией органической фотохимии ИПХФ РАН.
Телефон: (496)522 – 1265, e-mail: budyka@icp.ac.ru
Область научных интересов: фотохимия комплексов с переносом заряда, фотохимия ароматических азидов, фотоизомеризация и фотоциклизация диарилэтиленов, квантовая химия, молекулярные логические устройства.

Дата поступления 20 марта 2008 г.

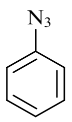
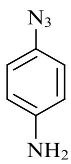
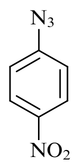
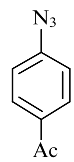
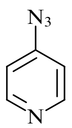
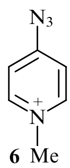
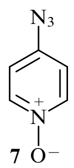
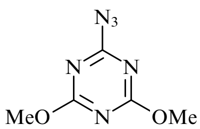
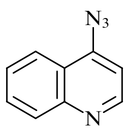
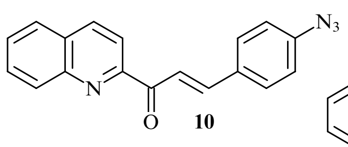
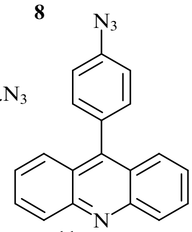
II. Корреляция между спектральными и химическими свойствами азидов

Фотохимическая активность ароматического азида характеризуется двумя основными параметрами: областью спектральной чувствительности, которая определяется спектром поглощения азида, и квантовым выходом фотодиссоциации азидогруппы (φ), который для нитреров в синглетном состоянии в отсутствие тушителей определяется следующим соотношением:

$$\varphi = \frac{k_r}{k_r + k_{ic} + k_{isc} + k_f}, \qquad (1)$$

где k_r — константа скорости реакции разрыва $N-N_2$-связи в возбужденном состоянии; k_{ic}, k_{isc} и k_f — константы скорости внутренней конверсии, интеркомбинационной конверсии и флуоресценции (излучения). Для описания диссоциации нитренов в триплетном состоянии в числитель уравнения (1) необходимо добавить множитель φ_T (φ_T — квантовый выход триплетного состояния). Теоретический предел $\varphi = 1$ достигается при условии $k_r \gg k_{ic} + k_{isc} + k_f$.

Уже в первых работах, посвященных количественному исследованию фотохимической активности нескольких ароматических азидов, было найдено, что квантовые выходы фотодиссоциации этих азидов близки к теоретическому пределу.[9, 10] Впоследствии были измерены квантовые выходы фотодиссоциации ароматических азидов разных классов — производных фенилазида,[11–19] нафтилазида,[9, 13] гетарилазидов — производных пиридина,[20, 21] пиримидина,[22, 23] хинолина,[9, 11, 24] акридина,[25] триазина,[26–28] бензотиазола[11, 28] и других соединений.[29–43] Ниже приведены формулы некоторых сравнительно простых соединений из этой группы (азиды **1**–**11**) (квантовые выходы фотодиссоциации этих азидов даны в табл. 1).


1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Фотодиссоциация азидов — необратимая реакция, квантовый выход которой практически не зависит от температуры, присутствия кислорода, природы растворителя, концентрации† азида.[9, 12, 17, 23]

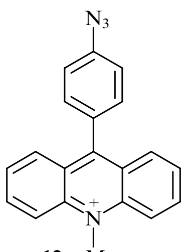
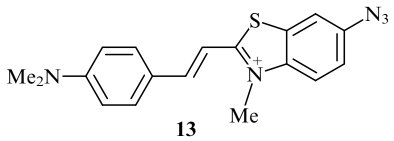
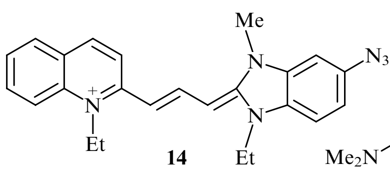
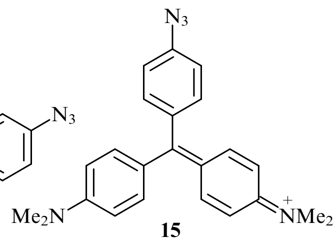
Одна из областей применения ароматических азидов — фотоаффинное модифицирование биополимеров.[29–31] Для этой цели желательно использовать «мягкий» длинноволновый УФ (λ > 300 нм) или видимый свет, проникающий в клетки живых организмов, но не вызывающий фотодеструкцию биологического материала — протеинов и полинуклеотидов.[32–34] Однако большинство исследованных азидов поглощается в УФ-диапазоне, что ограничивает их применение.

† Следует отметить, что был опубликован цикл работ, авторы которых наблюдали резкое увеличение квантового выхода фотодиссоциации с ростом концентрации азида (фотоинициированное автокаталитическое цепное разложение), но эти данные не были подтверждены другими исследователями (подробнее см. работу[1]).

Таблица 1. Квантовые выходы фотодиссоциации ароматических азидов при облучении светом с различной длиной волны (λ).

Азид	λ, нм	φ	Ссылки
1	254	0.53	9, 13, 17
2	313	0.96	2
3	310	0.70	9, 15
4	280	0.59	9, 11
5	254	0.83	21
6	254	0.27	21
7	313	0.51	43
8	254	0.90	43
9	313	0.49	24
10	365	0.85	18
11	365	0.88	37
12	365	$2 \cdot 10^{-3}$	37
13	538	10^{-3}	35
14	563	10^{-5}	35
15	620	10^{-5}	35

Расширить область спектральной чувствительности азидов можно, если использовать сенсибилизаторы или сдвинуть спектр поглощения азида в видимый диапазон. С этой целью были синтезированы азидокрасители — азидопроизводные красителей разных классов.[30, 35–43] К таким азидам относятся соединения **12**–**15** (показаны без противоионов). Оказалось, что большинство азидокрасителей, несмотря на наличие полос поглощения в видимой области спектра, нечувствительны к видимому свету, т.е. имеют очень низкие (порядка 10^{-5}–10^{-2}) квантовые выходы фотодиссоциации (см. табл. 1).


12

13

14

15

Анализ данных, представленных в табл. 1, показал наличие качественной корреляции между значениями φ и λ: со сдвигом спектра поглощения азида в видимую область и увеличением длины волны воздействующего света резко снижается квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы.

Существование такой корреляции иллюстрирует рис. 1. Интересно, что экспериментальные точки заполняют области «слева вверху» и «справа внизу», в то время как вся область видимого диапазона с большими значениями φ («справа вверху») не содержит ни одной точки! Это тем более удивительно, что исходя из энергии диссоциации довольно лабильной $N-N_2$-связи, равной 30–35 ккал · моль$^{-1}$ (см.[44–47]), энергии кванта света с длиной

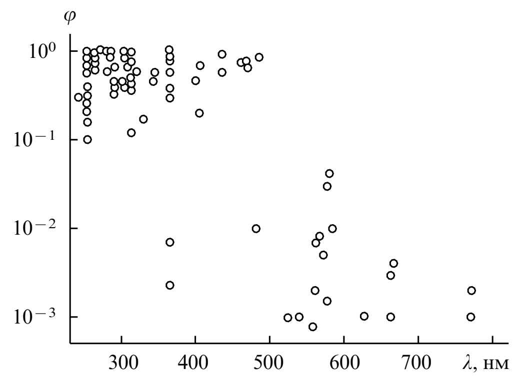


Рис. 1. Корреляция между квантовым выходом фотодиссоциации ароматических азидов и длиной волны возбуждающего света.
При наличии нескольких полос поглощения приведены данные для длинноволновой полосы. В УФ-области локализация точек по вертикали друг над другом соответствует фотолизу азидов светом ртутной лампы (линии 254, 313, 365 нм). Из-за этого на указанных длинах волн часть точек совместилась, в частности для значений φ в диапазоне 0.6–0.9.

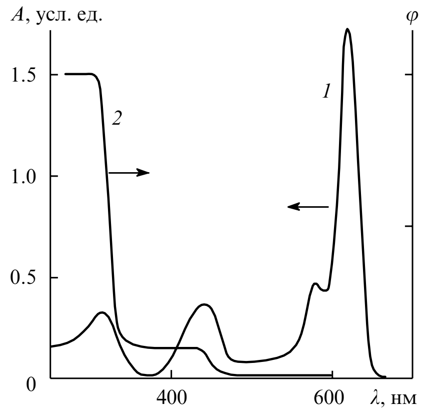


Рис. 2. Спектр поглощения азида **15** (кривая *1*) и зависимость квантового выхода его фотодиссоциации от длины волны возбуждающего света (кривая *2*).[48]
A — оптическая плотность.

волны до 800 нм должно быть достаточно для разложения азидогруппы (при условии локализации этой энергии на диссоциирующей связи). Однако экспериментально зарегистрированная максимальная длина волны, при которой еще наблюдается фотолиз азида с заметным квантовым выходом ($\varphi > 0.1$), составляет 485 нм для 1-метил-4-(4-азидостирил)-хинолинийиодида ($\varphi = 0.84$).[42]

По светочувствительности ароматические азиды можно разбить на две группы: бóльшая часть азидов (в настоящее время 81 азид) относится к группе фотоактивных, для которых квантовый выход диссоциации при облучении в длинноволновой полосе поглощения (ДВПП) лежит в диапазоне $0.1 < \varphi < 1$ (в основном > 0.5), а меньшая (24 азида) относится к группе фотоинертных, для которых при облучении в ДВПП значения $\varphi \leqslant 0.01$. Известные фотоактивные азиды чувствительны только к УФ- и коротковолновому видимому свету.

Отметим также, что экспериментальные точки на рис. 1 довольно равномерно распределены как в области фотоактивных, так и в области фотоинертных азидов. Между данными областями существует некая «запретная зона», в которой экспериментальные точки отсутствуют. Квантовые выходы диссоциации азидов при переходе из коротковолнового к длинноволновому диапазону спектра меняются скачкообразно, минуя «запретную зону».

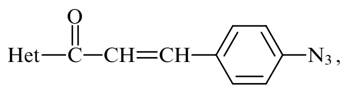
В соответствии с квантово-химическими расчетами, корреляции между спектральными и фотохимическими свойствами ароматических азидов обусловлены тем, что спектры поглощения и фотохимическая активность этих соединений зависят от одних и тех же факторов — структуры и энергетики граничных молекулярных орбиталей (см. раздел IV).

Следует подчеркнуть, что наблюдаемая корреляция $\varphi-\lambda$ характерна для облучения азида именно в области ДВПП, поскольку при этом происходит заселение низшего синглетно-возбужденного состояния S_1. Квантовый выход фотодиссоциации азида может резко возрасти при переходе от возбуждения в ДВПП к возбуждению в коротковолновых полосах поглощения. В последнем случае происходит заселение высоколежащих электронно-возбужденных состояний — S_n и T_n ($n > 1$).

Наиболее полно зависимость квантового выхода фотодиссоциации от длины волны возбуждающего света во всем спектральном диапазоне изучена на примере азидокрасителя **15** — *п*-азидомалахитового зеленого.[48] Спектр поглощения этого азида и найденная зависимость φ от λ представлены на рис. 2. Зависимость φ от λ имеет ступенчатый характер: при комнатной температуре $\varphi < 10^{-3}$ в диапазоне 450–600 нм (возбуждение в S_1-состояние), $\varphi = 10^{-2}$ в диапазоне 350–450 нм и $\varphi = 0.1$ при $\lambda < 350$ нм (возбуждение в S_n-состояния, $n > 1$). При понижении температуры от комнатной до 77 K квантовый выход увеличивался во всех спектральных диапазонах, но при облучении в ДВПП оставался $< 10^{-2}$.

Исследование свыше двух десятков азидо- и диазидокрасителей трифенилметанового и карбоцианинового рядов показало,[35] что для этих соединений зависимость квантового выхода от длины волны возбуждающего света также имеет ступенчатый характер. Значения квантовых выходов находятся в диапазоне $10^{-5}-10^{-2}$ при облучении длинноволновым светом (500–600 нм), но возрастают до 0.1 (и более) при облучении УФ-светом. На основании найденных закономерностей были сделаны следующие выводы: фотодиссоциация азидогруппы происходит в синглетном возбужденном состоянии молекулы; наиболее вероятно, что механизм этой реакции включает предиссоциацию, которая обусловлена пересечением связывающего терма электронного возбужденного состояния, соответствующего распределению энергии по всей молекуле, с отталкивательным термом связи $N-N_2$, в результате чего становится возможным переход энергии с одного терма на другой; для увеличения квантового выхода диссоциации необходимо, чтобы азидогруппа имела максимальное сопряжение с фрагментом, ответственным за длинноволновое поглощение.[49]

Детально механизм фотодиссоциации азидов рассмотрен в следующем разделе. Здесь же кратко остановимся на предположении о необходимости сопряжения азидогруппы с фрагментом, ответственным за длинноволновое поглощение. Участие электронов азидогруппы в переходе, обусловливающем ДВПП, экспериментально проявляется в сдвиге максимума полосы поглощения азида по сравнению с полосой поглощения аналогичного соединения без азидогруппы. Такой сдвиг наблюдается, например, в спектрах азидоциннамоиларенов — производных халкона



где Het — гетероциклическое ядро пиридина, хинолина, хиноксалина или тиофена.[18] Так, введение азидогруппы в 2-циннамоилхинолин вызывает батохромный сдвиг ДВПП от 328 до 350 нм (азид **10**). Длинноволновые полосы поглощения исследованных азидоциннамоиларенов имеют максимумы в области 350 – 360 нм и квантовые выходы фотодиссоциации 0.6 – 0.9, причем высокие значения φ сохраняются на протяжении всей полосы поглощения, в том числе и в видимой части спектра.

Таким образом, чем больше батохромный сдвиг ДВПП при введении в молекулу азидогруппы, тем более вероятно, что образовавшийся азид будет фоточувствительным при возбуждении в области этой полосы.

Тем не менее, дальнейшие исследования показали, что по отсутствию батохромного сдвига нельзя судить о фотостабильности анализируемого соединения при облучении длинноволновым светом. Положение ДВПП в 9-(4-азидофенил)акридине (**11**) не отличается от положения аналогичной полосы в исходном 9-фенилакридине, но для данного азида наблюдался эффективный фотолиз на протяжении всей полосы поглощения, включая видимую область.[37]

Чтобы осуществить целенаправленный синтез азидов, обладающих светочувствительностью в заданном спектральном диапазоне, необходимо понимать механизм фотодиссоциации азидогруппы, знать природу реакционноспособного состояния и те структурные факторы, которые определяют фотоактивность азидов.

III. Экспериментальные данные по механизму и кинетике реакции фотодиссоциации

Механизм реакции фотодиссоциации ароматических азидов изучали многие исследователи. Представления, развитые в ранних работах, обсуждены в обзорах и монографиях [2, 10, 50]. Однако в последнее десятилетие получены важные экспериментальные результаты, касающиеся мультиплетности реакционноспособного возбужденного состояния азида и кинетики реакции фотодиссоциации.

Проблема мультиплетной природы состояния диссоциирующего возбужденного азида особенно интересна в связи с тем, что основным состоянием азида является синглетное, а нитрена — триплетное. Поэтому при прямом фотовозбуждении азида диссоциация может протекать по двум путям:

1) по синглетному механизму: после поглощения кванта света синглетно-возбужденный азид распадается с образованием первоначально синглетного нитрена, который затем превращается в триплетный;

2) по триплетному механизму: синглетно-возбужденный азид сначала претерпевает интеркомбинационную конверсию в триплетно-возбужденное состояние, а затем распадается с образованием нитрена сразу в основном (триплетном) состоянии.

Косвенные данные — строение продуктов реакции, влияние добавок (тушителей, сенсибилизаторов), изменение соотношения продуктов при изменении условий фотолиза (температуры, растворителя) — свидетельствовали в пользу того, что разрыв $N-N_2$-связи происходит в синглетно-возбужденном азиде.[51–54] С помощью специальных ловушек был зафиксирован продукт синглетного канала реакции — замещенный азепин — и показано, что последний образуется постадийно при перегруппировке синглетного нитрена, а не в результате согласованной реакции распада азида и расширения цикла.[55] Были также синтезированы азиды, содержащие специальные внутримолекулярные ловушки синглетного и триплетного нитрена — 2-пиразолилфенилазид и его производные.[56, 57] В этих соединениях после диссоциации азидогруппы образующийся нитрен в синглетном состоянии атакует неподеленную электронную пару атома азота (электрофильная атака), а нитрен в триплетном состоянии — метильную группу (радикальная атака).

Впервые прямое подтверждение протекания реакции фотодиссоциации азидов по синглетному механизму было получено в 1976 г. при наносекундном ИЛФ 1-азидопирена.[58] Авторы наблюдали спектр поглощения синглетного нитрена (полоса 455 нм, время жизни при комнатной температуре в бензоле 22 нс), который превращался в триплетный нитрен (полоса 420 нм) и далее (по реакции второго порядка) в 1,1′-азопирен. По их оценке, время жизни синглетного состояния азида не превышало 7 нс. Наносекундный ИЛФ этого азида повторили в работе [59]; полосу 455 нм авторы приписали равновесной смеси азирина с синглетным 1-пиренилнитреном. В этой же работе было показано, что синглетный 1-нафтилнитрен также находится в равновесии с азирином, вследствие чего время образования триплетного нитрена составляет 2.8 мкс (в бензоле). При исследовании более простых азидов — фенилазида и его производных [60] — разрешения наносекундного ИЛФ оказалось недостаточно для наблюдения синглетного нитрена. Методом ИК-спектроскопии были зарегистрированы продукты их перегруппировки — кетенимины (характерная полоса в области 1890 $см^{-1}$), которые реагировали с азидом и диэтиламином или необратимо превращались в триплетный нитрен за 4.8 мс. При наносекундном ИЛФ 4,4′-бифенилдиазида было найдено, что предшественник триплетного нитрена образовывался менее чем за 5 нс и превращался в последний за 19 нс.[61]

Спектр синглетно-возбужденного азида, время жизни которого <6 пс, наблюдали [62] при пикосекундном ИЛФ *п*-диметиламинофенилазида, однако авторами было проведено не вполне четкое отнесение спектров интермедиатов.

Долгое время перечисленные выше данные оставались единственными спектральными свидетельствами образования синглетных нитренов. По мере увеличения разрешающей способности установок ИЛФ при исследовании фотолиза азидов стали применять пико- и фемтосекундные установки, что позволило зарегистрировать наиболее короткоживущие интермедиаты (синглетно-возбужденные азиды), измерить константы скорости их диссоциации, а также константы скорости образования синглетных нитренов.

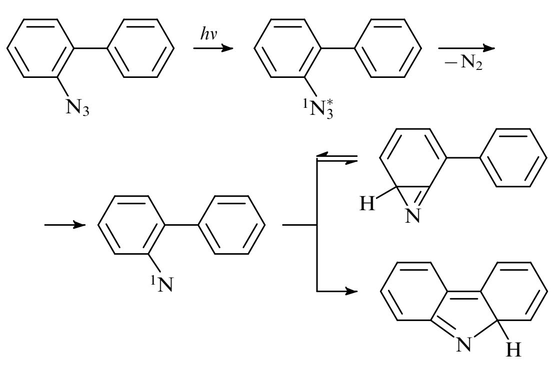
Первые прямые свидетельства, подтверждающие синглетный механизм фотодиссоциации простейшего ароматического азида — фенилазида, — появились в 1997 г., когда сразу несколько исследовательских групп сообщили о наблюдении спектров поглощения синглетных нитренов при ИЛФ фенилазида и его производных.[63–65] Здесь следует отметить экспериментальные трудности при изучении именно незамещенного фенилазида, связанные с образованием смолы, которая даже в проточной системе оседает на стенки кюветы и затрудняет спектральные наблюдения. Поэтому при исследовании фотодиссоциации фенилазида применяют вещества, растворяющие эту смолу (дихлорметан) или препятствующие ее образованию (муравьиную кислоту, смесь ацетонитрила с диэтиламином). Нижнее оценочное значение времени жизни возбужденного азида при использовании дихлорметана составляет 100 пс,[64] ацетонитрила — 1 пс, а муравьиной кислоты — 300 фс.[66]

При пикосекундном ИЛФ 2,4,6-трибромфенилазида[64] измеренная константа скорости образования синглетного нитрена из возбужденного азида составила $6 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$. При наличии атомов брома в *орто*-положении перегруппировка замещенного фенилнитрена в кетенимин замедляется, но ускоряется интеркомбинационная конверсия в триплетный нитрен, поэтому последний был конечным спектрально наблюдаемым интермедиатом.

Наблюдать спектры поглощения синглетных нитренов сразу после лазерного импульса удалось при спектральном исследовании фотодиссоциации различных метилзамещенных фенилазидов,[67] *пара*-замещенных фенилазидов,[68,69] цианзамещенных фенилазидов,[70] фторированных производных фенилазида.[65,71–73]

Детальное исследование синглетного фенилнитрена показало,[74] что он имеет узкую полосу поглощения в области 350 нм и участвует в двух конкурентных процессах — реакции расширения цикла (перегруппировке в кетенимин) с энергией активации 5.6 ккал · моль$^{-1}$ и интеркомбинационной конверсии в триплетный нитрен с независящей от температуры константой скорости $3.2 \cdot 10^6$ с$^{-1}$. В кислой среде к этим процессам добавляется реакция протонирования с образованием катиона нитрения.[66,75] Для ряда *пара*-замещенных синглетных фенилнитренов найдено, что энергия активации реакции расширения цикла мало зависит от природы заместителя в *пара*-положении, в то время как интеркомбинационная конверсия ускоряется в случае донорных заместителей.[68]

При наносекундном ИЛФ *о*-бифенилилазида[76] авторы сразу наблюдали спектр синглетного нитрена, а при использовании фемтосекундной установки[77,78] был зарегистрирован также спектр синглетно-возбужденного азида (широкая полоса поглощения в области 450–530 нм). Последний в течение 450 фс превращался в синглетный нитрен (рис. 3), который изомеризовался (16 пс) в бензазирин и изокарбазол.



Полоса поглощения синглетно-возбужденного *п*-бифенилилазида находилась в той же спектральной области, что и *орто*-изомера, но время превращения *п*-бифенилилазида в синглетный нитрен составляло 100 фс. Наблюдающиеся в течение 11 пс дальнейшие спектральные изменения были приписаны процессу колебательной релаксации возбужденного синглетного нитрена.

Наряду с методом ИЛФ для исследования бифенилилазидов применяли метод фемтосекундной ИК-спектроскопии.[79] В ИК-спектрах вслед за исчезновением полос

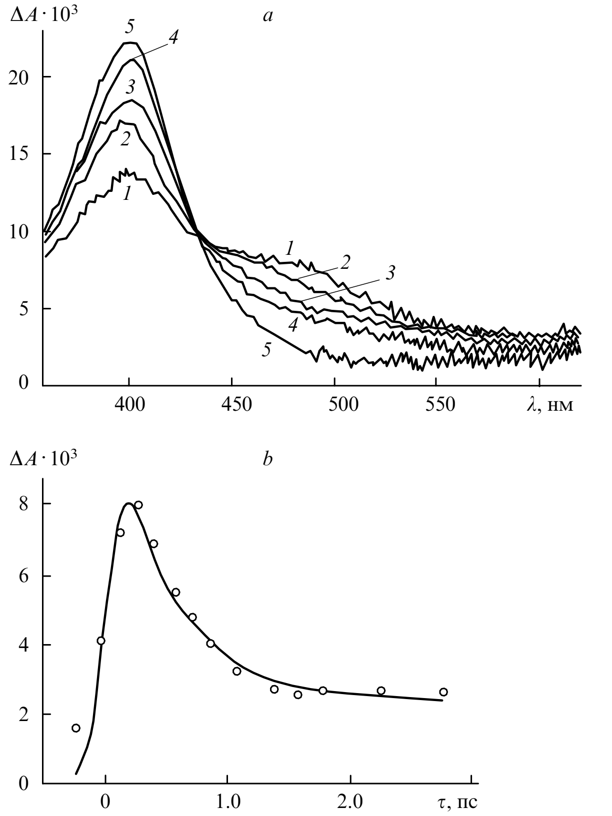


Рис. 3. Спектры поглощения *о*-бифенилазида в ацетонитриле, зарегистрированные в диапазоне 0.3–1.3 пс после лазерного импульса (*a*), и кинетика изменения оптической плотности на длине волны 480 нм (*b*).[78]
ΔA — изменение оптической плотности, τ — время.
1 — 0.3 пс, *2* — 0.4 пс, *3* — 0.5 пс, *4* — 0.7 пс, *5* — 1.3 пс.

колебаний азидогруппы при 2138 см$^{-1}$ наблюдали появление полос колебаний кетенимина в области 1880 см$^{-1}$ (промежуточно образующийся синглетный нитрен не имеет характеристических полос в ИК-спектре). При фотолизе изомерных бифенилилазидов в 88%-ной муравьиной кислоте распад азидов происходил менее чем 1 пс, образующиеся синглетные нитрены далее протонировались до катионов нитрения.[80]

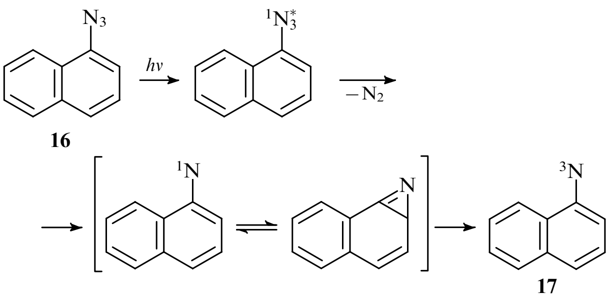
При фотолизе 2-азидо-3,5-дихлорбифенила спектр синглетного нитрена наблюдали через 40 пс после лазерного импульса.[81] Два атома хлора в молекуле этого азида препятствуют перегруппировке образующегося синглетного нитрена в азирин. При комнатной температуре происходила перегруппировка синглетного нитрена в изокарбазол (константа скорости $3.8 \cdot 10^9$ с$^{-1}$), а при 77 K — интеркомбинационная конверсия синглетного нитрена в триплетный (константа скорости $1.4 \cdot 10^7$ с$^{-1}$).

При исследовании 2-азидонитробензола методом ИЛФ[82] последовательно наблюдали спектр возбужденного азида (широкая полоса 400–450 нм), а затем спектр синглетного нитрена. Таким образом, было экспериментально показано, что фотоциклизация этого азида в бензофуроксан происходит не синхронно с разрывом $N-N_2$-связи, а последовательно, и синглетный нитрен является интермедиатом реакции циклизации.

На основании результатов изучения замещенных фенилазидов можно сделать следующий вывод: если в бензольном кольце азида имеется заместитель в *орто*-положении (например, нитро- или фенильная группа), способный взаимодействовать с синглетным нитреном, то последний вступает в быстрые внутримолекулярные реакции (в пикосекундном диапазоне времени), поэтому бимолекулярные ловушки для синглетного нитрена в этих случаях неэффективны.[77, 82] Исключение составляет реакция протонирования *o*-бифенилилнитрена в муравьиной кислоте, приводящая к образованию катиона нитрения, которая конкурирует с перегруппировкой.[80]

При исследовании гетероароматических азидов — 2-азидопиримидина,[83] 8-азидоаденозина,[84] *N*-окиси 4-азидопиридина[85] — методом наносекундного ИЛФ зафиксировано образование синглетных нитренов. При фотолизе азидокриптанда[86] образуется долгоживущий синглетный нитрен с временем жизни 1.4 мкс. В присутствии ионов натрия и калия время жизни этого нитрена уменьшалось до 200 и 160 нс.

Выше отмечалось, что при наносекундном ИЛФ 1-нафтилазида (**16**) наблюдается образование триплетного нитрена **17**, предшественником которого (при комнатной температуре) является равновесная смесь синглетного нитрена с азирином.[59]



При 77 K единственным предшественником триплетного 1-нафтилнитрена является синглетный нитрен (образующийся за время < 10 нс), так как при низкой температуре процесс интеркомбинационной конверсии превалирует над перегруппировкой.[87] Однако следует учитывать, что азирин может образоваться фотохимически из триплетного нитрена.[88]

При фемтосекундном ИЛФ 1-нафтилазида[78] в пределах времени разрешения спектрометра (300 фс) наблюдалось образование интермедиата, поглощающего в области 460 нм (для возбуждения использовали коротковолновый (266 нм) свет). На основании квантово-химических расчетов (см. ниже) это поглощение было приписано возбужденному S_2-состоянию азида. В результате внутренней конверсии в S_1-состояние и разрыва $N-N_2$-связи возбужденный азид в течение 730 фс превращался в синглетный нитрен.

Аналогичная последовательность процессов наблюдалась при фемтосекундном ИЛФ 2-азидонафталина и 2-азидо-1-хлорнафталина.[89] Облучение светом с длиной волны 266 нм также приводило к возбуждению в S_2-состояние, время жизни которого < 300 фс, т.е. короче, чем для 1-азидонафталина. После распада возбужденного азида наблюдали спектр синглетного нитрена. Время жизни синглетного нитрена увеличивалось при переходе от незамещенного нафтилнитрена к хлорзамещенному нафтилнитрену (атом хлора препятствует изомеризации).

Таким образом, в настоящее время образование синглетных нитренов при фотолизе ароматических азидов доказано как химическими, так и спектроскопическими методами, и протекание реакции фотодиссоциации по синглетному механизму не вызывает сомнений. Фотодиссоциация азидов в триплетном состоянии с образованием сразу триплетных нитренов протекает только в условиях сенсибилизированного фотолиза.

Как правило, синглетные нитрены — это короткоживущие интермедиаты с временами жизни порядка нано- и пикосекунд. Самое короткое экспериментально зарегистрированное время жизни, равное 1.8 пс, имеет 2-нафтилнитрен.[89] Согласно квантово-химическим расчетам более короткие времена жизни имеют 4-нитреноацетофенон[73] и 8-нитреноаденозин[84] — 1.1 пс и 400 фс соответственно. При наличии внутримолекулярных взаимодействий происходит стабилизация синглетных состояний нитренов и времена их жизни существенно увеличиваются, например, время жизни нитренокриптанда составляет ~ 1.4 мкс.[86] Подробно свойства синглетных нитренов рассмотрены в обзорах[6, 7]. Чаще всего спектры синглетных нитренов наблюдаются сразу после лазерного импульса, иногда удается измерить скорость образования нитрена (по росту оптической плотности), и лишь в немногих случаях удается зафиксировать синглетно-возбужденные состояния азидов в качестве предшественников синглетных нитренов и исследовать кинетику диссоциации азидогруппы. Это объясняется чрезвычайно коротким временем жизни возбужденных азидов (большой константой скорости разрыва $N-N_2$-связи).

Спектры поглощения азидов в синглетно-возбужденных состояниях и значения констант скорости диссоциации этих состояний представлены в табл. 2. Пока что ряд исследованных азидов ограничен несколькими производными фенил- и

Таблица 2. Спектры поглощения синглетно-возбужденных азидов, константы скоростей диссоциации (k_r) производных фенилазида и нафтилазидов в синглетно-возбужденном состоянии и константы скоростей гибели (k_d) синглетных нитренов, измеренные методом ИЛФ.

Азид	Растворитель	λ, нм	k_r, 10^{10} c^{-1}	k_d, 10^9 c^{-1}	Ссылки
PhN_3	CH_2Cl_2	~400	1 ± 0.3	~1.7	64
	88%-ная HCO_2H	~500	> 330	80	66
	MeCN – Et_2NH	–	~100	–	66
4-$Me_2NC_6H_4N_3$	Толуол	–	> 17	8	62
2,4,6-$Br_3C_6H_2N_3$	CH_2Cl_2	–	6 ± 0.2	0.94 ± 0.03	64
2-$PhC_6H_4N_3$	MeCN	480	220 – 360	60	77, 78
	88%-ная HCO_2H	–	> 100	130	80
2,4-Cl_2-6-$PhC_6H_2N_3$	Циклогексан	–	$\geqslant 500$	3.8 ± 0.8	81
4-$PhC_6H_4N_3$	MeCN	480	~1000	90	77, 78
	88%-ная HCO_2H	–	> 100	87	80
2-$NO_2C_6H_4N_3$	MeCN	–	200 ± 70	120	82
1-Нафтилазид	MeCN	460	140	80	78
2-Нафтилазид	MeCN, MeOH	350	> 330	560	89

нафтилазидов. Для некоторых азидов значения k_r оценены по уравнению (1) и путем сравнения с константами скоростей конкурентных процессов. Например, для константы скорости диссоциации 4-азидоацетофенона в S_1-состоянии предложено значение $k_r > 3 \cdot 10^{10}$ c^{-1} исходя из сравнения с константой скорости интеркомбинационной конверсии ароматических кетонов (k_{isc} в уравнении (1)) и в предположении, что этот азид, как и кетоны, имеет низшее синглетно-возбужденное состояние $n\pi^*$-типа (см.[68]).

Для большинства азидов синглетно-возбужденные состояния характеризуются полосами поглощения в видимой области спектра, а значения k_r варьируются в пределах $10^{12}-10^{13}$ c^{-1} (см. табл. 2). Лишь в работе[64] приведены на два порядка меньшие значения k_r; возможно, в этой работе, из-за недостаточной разрешающей способности установки ИЛФ получена нижняя оценка величины константы диссоциации.

Значения констант скоростей гибели синглетных нитренов, измеренные по уменьшению оптической плотности в спектре поглощения, варьируются в более широких пределах (около трех порядков), чем k_r (см. табл. 2), и для разных азидов относятся к разным процессам трансформации синглетных нитренов — интеркомбинационной конверсии, внутримолекулярной перегруппировке, бимолекулярным реакциям. Следовательно, приведенные величины k_d характеризуют «брутто»-стабильность нитренов по наиболее быстрой реакции в конкретных экспериментальных условиях.

На основании имеющегося ограниченного ряда значений k_r нельзя сказать, какие структурные параметры азида влияют на скорость его диссоциации в возбужденном состоянии. Учитывая отсутствие корреляции между k_r и k_d, можно сделать вывод, что процессы образования и гибели синглетных нитренов «контролируются» разными параметрами.

Приняв значение предэкспоненциального фактора в уравнении константы скорости спин-разрешенного процесса равным $\sim 10^{13}$ c^{-1}, получим оценочное значение энергии активации реакции диссоциации азидогруппы в синглетно-возбужденном состоянии (фотоактивных азидов) $E_a < 4$ ккал·моль$^{-1}$ (при 293 K). С учетом того что квантовый выход фотодиссоциации сохраняет высокие значения при низкой температуре, верхняя граница энергии активации понижается до $E_a < 1$ ккал·моль$^{-1}$ (при 77 K).

Квантово-химические расчеты *ab initio* дают для диссоциации азидов в S_1-состоянии следующие значения E_a: 0.2 ккал·моль$^{-1}$ для HN_3 (метод CASSCF(8,7)/cc-pVDZ с учетом энергии нулевых колебаний),[90] 7–9 (верхний предел) ккал·моль$^{-1}$ для 2- и 4-бифенилилазидов, 2 и 5 ккал·моль$^{-1}$ для 1- и 2-нафтилазидов соответственно (метод RI-CC2/TZVP).[78, 89]

При наличии в молекуле азида кроме азидогруппы других фотоактивных групп реакция разрыва $N-N_2$-связи является доминирующим процессом вследствие высокой константы скорости фотодиссоциации азидогруппы. Так, фотодиссоциация $N-N_2$-связи превалирует над фотоизомеризацией двойной связи в азидостирилхинолинах[41] и над фотоциклизацией в карбазол производных дифениламина.[43] В азидоиодбензолах фотодиссоциация лабильной связи C–I конкурирует с фотодиссоциацией азидогруппы,[91] однако для перфторпроизводных первичной реакцией является разрыв $N-N_2$-связи.[92]

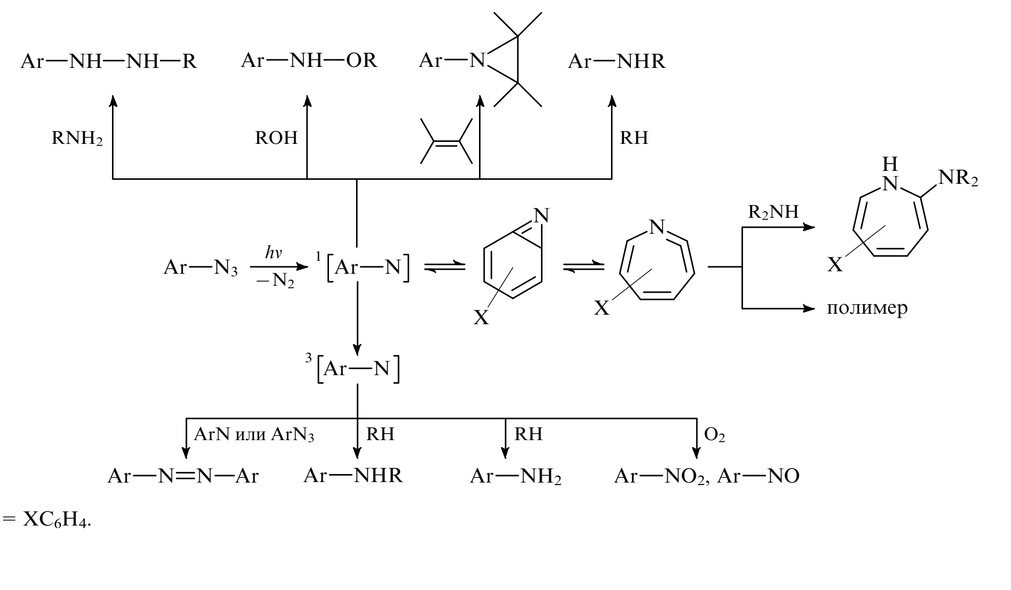
В литературе практически отсутствуют данные по временам жизни возбужденных состояний фотоинертных азидов и процессам их дезактивации. Сообщалось, что азидокраситель **15** при 77 K люминесцирует с квантовым выходом 0.3; его спектр люминесценции идентичен спектру красителя без азидогруппы, а время флуоресценции составляет 5 нс.[48]

Предположив, что значения константы скорости фотофизических процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсии, флуоресценции) для фотоинертных азидов варьируются в обычных для ароматических соединений пределах (10^8 до 10^{12} c^{-1}), можно заключить, что резкое уменьшение квантовых выходов фотодиссоциации азидогруппы при переходе от фотоактивных к фотоинертным азидам связано с резким уменьшением константы k_r в уравнении (1), т.е. с резким увеличением активационного барьера реакции. Например, для азидокрасителя **15** оценочное значение k_r равно $2 \cdot 10^7$ c^{-1} (см.[48]), что на 5–6 порядков меньше, чем для фотоактивных азидов. Согласно квантово-химическим расчетам S_1-состояния, заселяемые при возбуждении фотоактивных и фотоинертных азидов в области ДВПП, имеют разную природу. Этим можно объяснить неэффективность фотодиссоциации последних (см. ниже).

Таким образом, фотодиссоциация ароматических азидов при прямом (не сенсибилизированном) возбуждении протекает из синглетно-возбужденного состояния. Основные пути превращения ароматических нитренов можно представить в виде схемы 1, на которой приведены и конечные продукты этих превращений.[1, 2, 6, 10, 93]

Преобладание того или иного направления реакции зависит от структуры азида и экспериментальных условий — температуры, растворителя, присутствия других реагентов.

Схема 1



Ar = XC_6H_4.

IV. Квантово-химические расчеты строения азидов и путей реакции диссоциации

В отличие от многочисленных квантово-химических расчетов энергий, геометрического и электронного строения молекул нитренов, продуктов их перегруппировок и переходных состояний, проведенных на высоком уровне,[5, 6] расчеты самих азидов проведены в основном полуэмпирическими методами и лишь для немногих простых азидов — методами *ab initio* и функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)). Это объясняется сложностью оптимизации синглетно-возбужденного состояния, а именно оно, как ясно из изложенного выше, ответственно за диссоциацию азидогруппы при прямом фотолизе азидов.

Имеет смысл кратко рассмотреть данные квантово-химических расчетов строения простейшего азида — азотистоводородной кислоты HN_3. Благодаря относительно простому строению этот азид исследован разнообразными экспериментальными методами[94–101] и квантово-химическими методами разного уровня.[90, 98, 100, 102–105]

Согласно данным микроволновой спектроскопии,[106] молекула HN_3 в основном ($X\ ^1A'$) состоянии имеет симметрию C_s, длина связи $HN-N_2$ составляет 1.243 Å, а валентный угол NNN — 171.3°. Электронная конфигурация основного состояния $\ldots(8a')^2(9a')^2(2a'')^2$, причем две высшие занятые МО соответствуют π-несвязывающей электронной паре, локализованной на азидогруппе.[105]

Возбуждение в S_1-состояние ($\tilde{A}\ ^1A''$) связано с переходом электрона с π-МО $2a''$, локализованной вне плоскости молекулы, на π-разрыхляющую МО $10a'$, локализованную в плоскости молекулы. По данным расчетов методом CASSCF(8,7)/cc-pVDZ (см.[90]), при этом происходит существенное изменение геометрии молекулы: связь $HN-N_2$ удлиняется до 1.465 Å и угол NNN уменьшается до 118.3°.

Рассчитанный тем же методом барьер диссоциации $N-N_2$-связи в S_1-состоянии составил 1.1 ккал·моль$^{-1}$; а при учете энергии нулевых колебаний этот барьер уменьшился до 0.2 ккал·моль$^{-1}$, что согласуется с экспериментальными данными об отсутствии заметных энергетических препятствий на пути разрыва $N-N_2$-связи.[96] По данным работы[97], при возбуждении молекулы HN_3 в ДВПП происходит ее прямая диссоциация.

Первые квантово-химические расчеты ароматических азидов, проведенные в π-электронном приближении методом Хюккеля, показали понижение порядка $N-N_2$-связи[9] и уменьшение энергии ее разрыва[107] в возбужденном состоянии.

Методом AM1 для фенилазида были рассчитаны ППЭ по координате реакции диссоциации $N-N_2$-связи в низших синглетно-возбужденном (S_1) и триплетно-возбужденном (T_1) состояниях; найдено, что потенциальный барьер реакции составляет 42.2 ккал·моль$^{-1}$ в первом случае и 13.7 ккал·моль$^{-1}$ — во втором.[108] На этом основании сделан вывод, что после возбуждения азида в S_1-состояние сначала происходит его интеркомбинационная конверсия в T_1-состояние и лишь затем диссоциация азидогруппы. Однако этот вывод противоречит имеющимся экспериментальным данным (см. выше).

Более полные полуэмпирические расчеты ППЭ фенилазида с учетом не только расстояния между атомами азота, но и двугранных углов показали,[109] что при внеплоскостном изгибании азидогруппы сильно снижается энергия T_1-состояния — на 23 ккал·моль$^{-1}$, в то время как энергия основного состояния повышается незначительно — на 3.5 ккал·моль$^{-1}$. По мнению авторов работы[109], выход концевого атома азота из плоскости молекулы приводит к смешиванию нижних возбужденных состояний $^1n\pi^*$ и $^1\pi\pi^*$, что является движущей силой процесса диссоциации. Ароматическое ядро действует как антенна — поглощает свет, после чего энергия возбуждения концентрируется на азидогруппе.

В чистом виде «антенный» эффект наблюдается в алкилазидах, содержащих ароматический заместитель, не находящийся в π-сопряжении с азидогруппой.[110–112] В этом случае свет поглощается только ароматическим ядром (внутримолекулярный спектральный сенсибилизатор), затем происходит резонансный перенос энергии на азидогруппу с ее последующей диссоциацией.

Авторами работ[113–116] проведены систематические квантово-химические расчеты серии азидов разных классов, как фотоактивных, так и фотоинертных, в основном (S_0) и низших возбужденных (S_1, T_1) состояниях, а также анион-радикалов азидов (D_1^-, D_2^-) в дублетных состояниях. Анион-радикалы, образующиеся при электрохимическом восстановлении азидов[117–119] или при фотопереносе электрона,[120–126] нестабильны и диссоциируют с образованием анион-радикалов нитренов.

Расчеты ППЭ по координате реакции диссоциации $N-N_2$-связи показали, что в низших электронно-возбужденных состояниях азидов и дублетных состояниях анион-радикалов потенциальный барьер этой реакции уменьшается (рис. 4).[114, 115] Структурные параметры анион-радикала D_1^- коррелируют со структурными параметрами азидов в возбужденных состояниях S_1 и T_1. Во всех этих состояниях по сравнению с состоянием S_0 уменьшается энергия активации реакции диссоциации азидогруппы.[115] Аналогия в поведении азидов при фотовозбуждении и при переносе электрона состоит в том, что в обоих случаях заполняется одна и та же вакантная МО или за счет переноса электрона с нижележащей заполненной МО, или за счет акцептирования внешнего электрона.

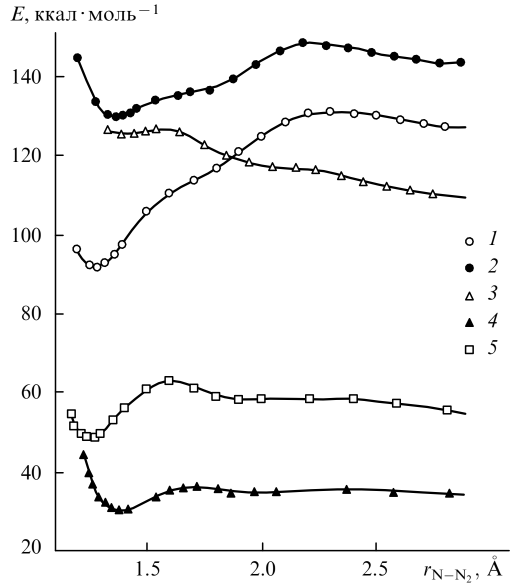


Рис. 4. Минимальные энергетические пути диссоциации $N-N_2$-связи для 4-нитрофенилазида **3** в состояниях S_0 (*1*), S_1 (*2*), T_1 (*3*) и для анион-радикала азида **3** в состояниях D_1^- (*4*) и D_2^- (*5*).[114, 115]
Расчет методом PM3.

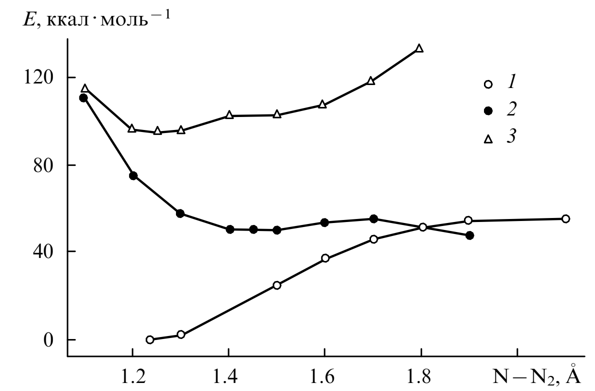


Рис. 5. Минимальные энергетические пути диссоциации $N-N_2$-связи для 2-нафтилазида в состояниях S_0 (*1*), S_1 (*2*) и S_2 (*3*).[89] Расчет методом RI-CC2/TZVP.

Попытки рассчитать строение ряда простых арилазидов в возбужденном состоянии методом TD-B3LYP оказались неудачными вследствие проблем со сходимостью результатов при оптимизации структуры.[77] Однако удалось провести расчеты *ab initio* методом RI-CC2/TZVP.[78,89] Была также рассчитана релаксированная ППЭ по координате реакции диссоциации (рис. 5). Результаты данных расчетов и расчетов с привлечением полуэмпирических методов качественно совпали: при переходе из состояния S_0 в S_1 существенно уменьшается потенциальный барьер диссоциации $N-N_2$-связи. С учетом этого был сделан вывод о диссоциативном характере S_1-терма. Состояние S_2 в отличие от S_1 является стабильным по отношению к диссоциации; структурные параметры азидов в этом и основном состояниях близки.

Параметры геометрического и электронного строения азидов разного типа в S_0- и S_1-состояниях приведены в табл. 3. Путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными по фотоактивности азидов были выявлены параметры, которые определяют квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы. В основном состоянии все арилазиды (по данным рентгеноструктурного анализа) имеют сходное строение азидогруппы:[127–129] квазилинейную геометрию (валентный угол NNN $\sim 170°$), длину связи $N-N_2$ (1.26–1.30 Å), близкую к длине двойной связи, и значительный положительный заряд на двух концевых атомах азота (см. табл. 3). Азидогруппа располагается в плоскости молекулы, барьер вращения вокруг связи C–N, например, в азидопиридинах, находится в пределах 3–7 ккал · моль$^{-1}$ (расчет методом MP2/6-31G**).[130]

Однако в состоянии S_1 структуры фотоактивных и фотоинертных арилазидов существенно различаются (см. табл. 3). В соответствии с расчетом методом PM3, в фотоактивных азидах **1**–**11** в возбужденном состоянии S_1 связи $N-N_2$ на 0.05–0.1 Å длиннее, валентные углы NNN (130–140°) меньше, а также меньше заряд на концевой группе N_2 (которая отрывается при диссоциации в виде нейтральной молекулы азота), чем в основном состоянии S_0. Расчет методом RI-CC2/TZVP [78,89] предсказывает несколько большее различие длин $N-N_2$-связи (на ~ 0.2 Å) и углов NNN (123° в S_1) в состояниях S_1 и S_0. В то же время параметры фотоинертных азидов **12**–**15** в возбужденном и основном состояниях практически одинаковы (расчет методом PM3).[116]

Подобие в строении разных азидов в основном состоянии и различие в S_1-состоянии объясняются тем, что и фотоактивные, и фотоинертные азиды имеют один и тот же тип граничных МО в S_0-состоянии, но разный в S_1-состоянии. Во всех исследованных азидах в S_0-состоянии граничные МО — высшая занятая (ВЗМО) и низшая вакантная (НВМО) — являются орбиталями π-типа, которые локализованы преимущественно на ароматических ядрах с небольшим участием атомных p-орбиталей азидогруппы. Это показано на рис. 6 на примере 4-азидоацетофенона (**4**). Одной из вышележащих вакантных МО является орбиталь, локализованная на азидогруппе. Она состоит из s- и p-орбиталей атомов азота, лежит в плоскости молекулы и является разрыхляющей по связи $N-N_2$. В соответствии с этими признаками такая орбиталь обозначается как σ^*_{NN}-МО.[113,114] В азиде **4** σ^*_{NN}-МО является

Таблица 3. Некоторые структурные параметры азидов **1**–**15** в состояниях S_0 и S_1, рассчитанные методом PM3, и корреляция фотоактивности с заполнением σ_{NN^*}-МО в S_1-состоянии.[113–115]

Азид	r, Å		∠NNN, град		Z_{N_2}, e		Фото-активность	Заполнение σ^*_{NN}-МО
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1		
1	1.26	1.34	169.6	137.0	0.38	−0.05	Фотоактивен	Заполнена
2	1.26	1.33	169.6	140.2	0.37	−0.07	»	»
3	1.27	1.35	169.2	133.5	0.42	−0.03	»	»
4	1.27	1.34	169.3	135.0	0.40	−0.04	»	»
5	1.27	1.35	169.5	133.4	0.40	−0.03	»	»
6	1.30	1.40	168.4	129.3	0.54	0.08	»	»
7	1.27	1.32	169.7	139.2	0.39	−0.06	»	»
8	1.28	1.38	168.9	127.8	0.47	0.02	»	»
9	1.27	1.35	169.3	137.9	0.41	−0.05	»	»
10	1.27	1.33	169.6	133.3	0.39	−0.05	»	»
11	1.27	1.35	169.5	135.2	0.41	−0.05	»	»
12	1.28	1.36	169.7	168.6	0.45	0.56	Фотоинертен	Не заполнена
13	1.27	1.26	163.3	162.7	0.27	0.22	»	»
14	1.28	1.27	170.2	170.2	0.44	0.47	»	»
15	1.28	1.28	169.4	169.9	0.47	0.43	»	»

Примечание. Приняты следующие обозначения: *r* — длина связи $N-N_2$, ∠NNN — валентный угол, Z_{N_2} — эффективный заряд (по Малликену) на концевой группе N_2. Расчеты приведены для катионов без противоионов.

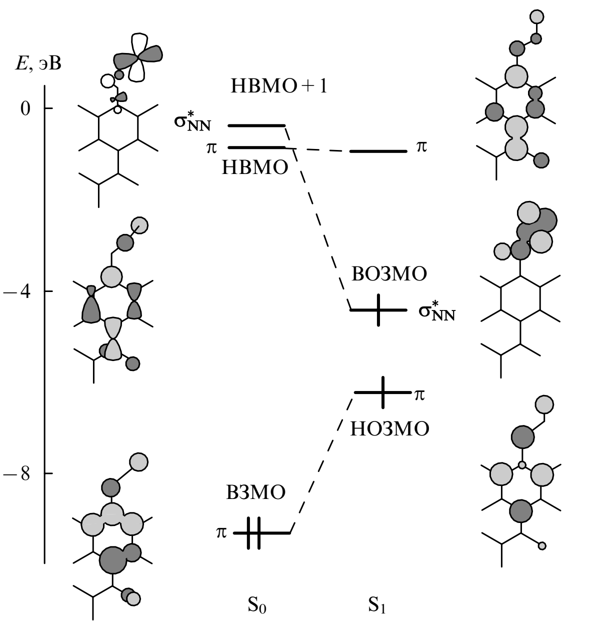


Рис. 6. Диаграмма молекулярных орбиталей 4-азидоацетофенона (расчет методом PM3) в основном (S_0) и возбужденном (S_1) состояниях.[114]
НОЗМО — низшая однократно заполненная МО, ВОЗМО — высшая однократно заполненная МО.

НВМО + 1 (см. рис. 6). В работах [78, 89] эта МО идентифицирована как «орбиталь, лежащая в плоскости π*-азида».

В фотоактивных азидах при возбуждении в S_1-состояние структура граничных МО изменяется: в результате релаксации вместо НВМО заполняется σ^*_{NN}-МО (см. рис. 6). Уменьшение заселенности ВЗМО, которая в S_1-состоянии становится низшей однократно заполненной молекулярной орбиталью (НОЗМО), и заполнение σ^*_{NN}-МО, которая становится высшей однократно заполненной молекулярной орбиталью (ВОЗМО), приводит к наблюдаемым изменениям структурных параметров в фотоактивных азидах: переносу электронной плотности от ароматического ядра на азидогруппу, изгибанию азидогруппы и удлинению связи $N-N_2$. В фотоинертных азидах в S_1-состоянии заполняется ароматическая π-МО, а σ^*_{NN}-МО остается вакантной.[116]

В рамках метода валентных связей можно сказать, что в фотоинертных азидах при переходе из состояния S_0 в S_1 атомные орбитали центрального атома азота азидогруппы сохраняют тип гибридизации sp (валентный угол $\sim 180°$), в то время как в фотоактивных азидах при возбуждении происходит регибридизация атомных орбиталей центрального атома N в sp^2-тип (валентный угол $\sim 120°$).

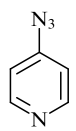
Данные о способности ароматических азидов разлагаться при облучении в ДВПП с квантовым выходом фотодиссоциации $\varphi > 0.1$ и о заполняемости σ^*_{NN}-МО в S_1-состоянии приведены в двух последних колонках табл. 3. Видно, что между этими параметрами существует прямая корреляция, т.е. фотоактивность азида связана с заполнением в возбужденном состоянии σ^*_{NN}-орбитали. Этот расчетный параметр можно использовать в качестве критерия фотоактивности ароматического азида: в фотоактивных азидах, для которых $\varphi > 0.1$, в S_1-состоянии заполняется локализованная на азидогруппе σ^*_{NN}-МО, являющаяся разрыхляющей по связи $N-N_2$; в фотоинертных азидах, для которых $\varphi < 0.01$, эта орбиталь остается вакантной.[115]

Руководствуясь этим критерием, можно проводить поиск такой молекулярной структуры ароматического азида, которая обеспечивала бы заданные спектральные свойства и заполнение σ^*_{NN}-МО в возбужденном состоянии.

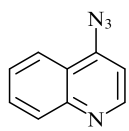
Здесь следует подчеркнуть, что рассмотренные результаты относятся к S_1-состоянию. Это состояние заселяется при возбуждении молекулы светом с длиной волны в области ДВПП и характеризует длинноволновую светочувствительность ароматического азида. При облучении более коротковолновым светом квантовый выход фотодиссоциации может существенно изменяться,[48] поскольку при этом происходит заселение высших возбужденных состояний (S_n), которые по структуре и свойствам отличаются от S_1-состояния (см., например, зависимость φ от λ для азида **15** на рис. 2).

Поскольку в основном состоянии во всех азидах на двух концевых атомах азота азидогруппы сосредоточен значительный положительный заряд, а в результате диссоциации выделяется нейтральная молекула азота, то обязательным этапом диссоциации $N-N_2$-связи должен быть перенос электронной плотности от ароматического ядра на отрывающуюся молекулу N_2. Этот процесс действительно наблюдается в фотоактивных азидах, но отсутствует в фотоинертных (см. табл. 3). На основании того, что все фотоинертные азиды являются катионами, было высказано предположение, что положительный заряд ароматического ядра служит зарядовым барьером для переноса электронной плотности и препятствует реакции диссоциации.[21] Действительно, при переходе от нейтрального соединения **11** к положительно заряженному азиду **12** с аналогичной структурой квантовый выход снижается более чем на 2 порядка. Однако азиды **5** и **6** также различаются только зарядом ядра, но при переходе от соединения **5** к **6** квантовый выход уменьшается незначительно, и азид **6** остается фотоактивным (см. табл. 1).

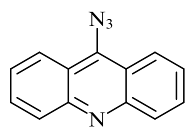
Очевидно, что эффект заряда зависит от размера ароматического ядра: азиды **5** и **11** принадлежат к одному классу азагетероароматических азидов и различаются только размером ароматического ядра. С целью детального исследования данного явления и установления закономерностей взаимного влияния размера и заряда ароматического ядра на фотохимическую активность азида были проведены квантово-химические расчеты катаконденсированных азагетероароматических соединений — от пиридина до азагексацена.[131, 132]



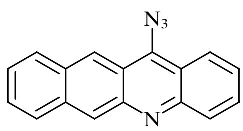
5



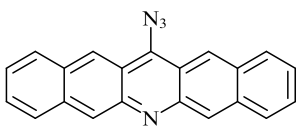
9



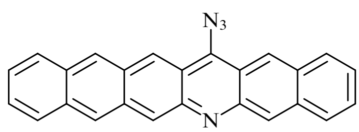
18



19



20



21

Расчеты показали, что в основном состоянии азиды **5**, **9**, **18**–**21** в нейтральной и протонированной (катионной) формах имеют близкое строение: квазилинейную геометрию и значительный положительный заряд на двух концевых атомах азота. В S_1-состоянии для азидов **5**, **9**, **18**–**20** и протонированных форм азидов **5**, **9**, **18**, **19** наблюдались изменения параметров, характерные для фотоактивных азидов: удлинение связи $N-N_2$ и одновременное снижение ее порядка, изгиб азидогруппы и уменьшение заряда на концевой группе N_2. Параметры азидогруппы в нейтральном азиде **21** и протонированных азидах **20** и **21** в S_1-состоянии мало изменялись по сравнению с параметрами этих азидов в основном состоянии, что характерно для фотоинертных азидов.[132]

Переход от фотоактивных азидов к фотоинертным с увеличением размера ароматической системы наглядно проявился при анализе структуры орбиталей, заполняемых в S_1-состоянии. В нейтральных азидах **5**, **9**, **18**–**20** (азиды **5**, **20** на рис. 7) и протонированных азидах **5**, **9**, **18**, **19** — высшей однократно заполненной МО является σ^*_{NN}-МО. При переходе к нейтральному азиду **21** (см. рис. 7) и протонированным азидам **20** и **21** происходит резкое изменение типа ВОЗМО — она становится орбиталью π-типа, локализованной на ароматическом ядре.

Интересные закономерности изменения относительного положения ВЗМО, НВМО и σ^*_{NN}-МО в основном состоянии на примере нейтральных азидов **5**, **9**, **18**–**21** иллюстрирует рис. 8. Обе граничные МО являются орбиталями π-типа, локализованными преимущественно на ароматических ядрах. С увеличением числа аннелированных бензольных колец уровень ВЗМО постепенно повышается, а уровень НВМО понижается, в результате энергетическая щель ВЗМО–НВМО существенно сужается: от 8.98 эВ в азиде **5** до 5.55 эВ в азиде **21** (расчет методом PM3).[132]

Энергия вакантной σ^*_{NN}-МО меняется незначительно: немного увеличивается при переходе от соединения **9** к **18**. Повышение уровня этой МО при переходе к азиду **18** связано с выходом азидогруппы из плоскости ароматического кольца из-за стерических трудностей, создаваемых атомами водорода в *пери*-положении (для 9-азидоакридина (**18**) это показано методом рентгеноструктурного анализа[133]). В результате теряется сопряжение азидогруппы с ароматической системой и происходит дестабилизации σ^*_{NN}-МО.

Поскольку с увеличением размера ароматической системы уровень σ^*_{NN}-МО сохраняется, а уровень НВМО понижается, при переходе от азида **5** к **21** энергетическая щель между σ^*_{NN}-МО и НВМО существенно увеличивается (от 0.21 до 1.87 эВ), а пространство между этими МО заполняется π-орбиталями, локализованными на ароматическом ядре.

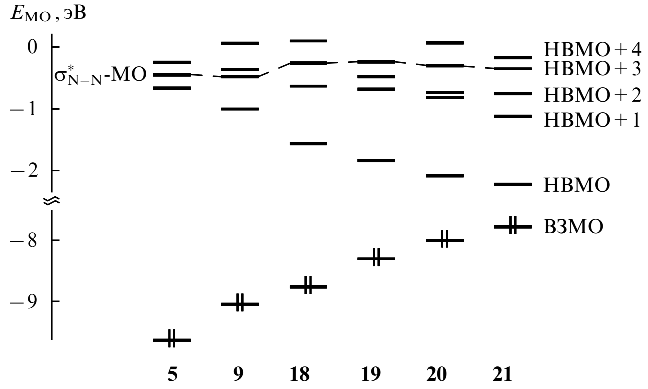


Рис. 8. Диаграмма молекулярных орбиталей нейтральных азидов **5**, **9**, **18**–**21** в S_0-состоянии.[132]
Отмечено положение σ^*_{NN}-МО, которая является НВМО + 1 в азиде **5** и НВМО + 3 в соединении **21**. Расчет методом PM3.

Изменение энергетических щелей между МО нейтральных и протонированных азидов **5**, **9**, **18**–**21** в основном состоянии приводит к тому, что в S_1-состоянии σ^*_{NN}-МО заполняется для соединений, стоящих в начале рассматриваемого ряда (большая энергетическая щель ВЗМО–НВМО, малая щель НВМО–σ^*_{NN}-МО), но перестает заполняться для соединений, стоящих в конце ряда (малая энергетическая щель ВЗМО–НВМО, большая щель НВМО–σ^*_{NN}-МО). Граница, разделяющая фотоактивные (в которых σ^*_{NN}-МО заполняется в S_1-состоянии) и фотоинертные азиды (в которых σ^*_{NN}-МО остается вакантной в S_1-состоянии), проходит для нейтральных соединений между азидами **20** и **21**, а для протонированных — между соединениями **19** и **20**.

Таким образом, существует «размерная граница» фотоактивности ароматических азидов. Пороговый размер ароматической системы, выше которого σ^*_{NN}-МО перестает заполняться в S_1-состоянии и азид становится фотоинертным, составляет 22 и 18 π-электронов для нейтральных (**20**) и протонированных (**19**) азидов соответственно. Положительный заряд сдвигает пороговый размер в сторону уменьшения числа π-электронов.

Рассмотренные выше фотоинертные азиды **12**–**15** (см. табл. 1) имеют размер π-системы больше 18e, т.е. выше порогового значения. Интересный пример представляют собой азиды **11** и **12**, размер π-системы которых 20e. Это ниже порогового значения для нейтральных, но выше — для протонированных азидов. Действительно, нейтральный азид **11** является фотоактивным, а катион **12** — фотоинертным (см. табл. 1). «Выключение» фотоактивности при переходе от нейтральной к положительно заряженной форме может быть достигнуто путем протонирования, а поскольку степень протонирования зависит от концентрации кислоты, этот эффект был использован для контроля фотоактивности азида путем изменения кислотности среды.[38, 39]

Детальное экспериментальное исследование зависимости квантового выхода фотодиссоциации от заряда ароматического ядра 4-азидопиридина (**5**),[21] 4-азидохинолина (**9**),[24] 9-азидоакридина (**18**) (см.[25]) показало, что эти азиды при

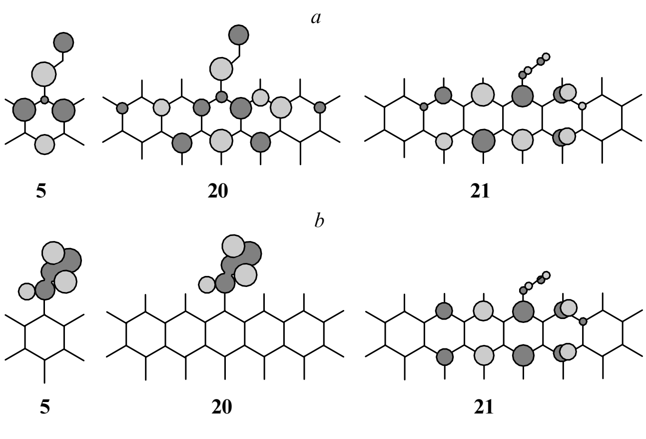
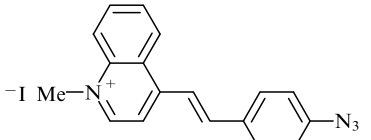


Рис. 7. Структуры низшей (*a*) и высшей (*b*) однократно заполненных МО для азидов **5**, **20** и **21** в S_1-состоянии.[132]

переходе от нейтральной к протонированной форме сохраняют фотохимическую активность, однако квантовый выход фотодиссоциации для соединений **5**, **9** уменьшается, оставаясь по величине больше 0.1.

Такой эффект можно объяснить увеличением энергии активации реакции диссоциации азидов в S_1-состоянии при переходе от нейтральной формы азида **5** к хлоргидрату **5**·HCl (см.[21]). Увеличение кулоновского барьера приводит к уменьшению константы k_r (см. уравнение (1)) и, следовательно, к уменьшению φ. При переходе от азидоакридина **18** с большей по размеру ароматической системой к соли **18**·HCl квантовый выход остается неизменным, так как электронное облако ароматического ядра (14e) экранирует действие положительного заряда (см. табл. 1).

Теоретический вывод о том, что для проявления азидом фотоактивности как в нейтральной, так и в катионной формах размер его π-системы не должен превышать 18e, подтвержден экспериментально на примере азидопроизводных изомерных стирилхинолинов.[41, 134, 135] π-Система азидостирилхинолинов включает именно 18 электронов. Полосы поглощения этих соединений в нейтральной форме находятся в диапазоне 300 – 400 нм, а для протонированной формы они сдвигаются в область 400 – 480 нм. Квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы в обеих формах равен 0.7 – 0.9. Производное 4-стирилхинолина — азидогемицианиновый краситель **22** — обладает наиболее длинноволновой светочувствительностью из известных ароматических азидов: при облучении светом с длиной волны 485 нм квантовый выход его фотодиссоциации равен 0.85.[42]



22

С учетом корреляции между фотоактивностью азида и типом молекулярной орбитали, заполняемой в возбужденном состоянии, можно теоретически обосновать экспериментально наблюдаемое соотношение между спектральными и фотохимическими свойствами ‡ ароматических азидов.

Как спектральные, так и фотохимические свойства арилазидов определяются относительным положением одних и тех же граничных МО. Положение длинноволновой полосы в спектре поглощения зависит в первую очередь от величины энергетической щели ВЗМО – НВМО, а заполняемость σ^*_{NN}-МО — от соотношения энергетических щелей ВЗМО – НВМО и НВМО – σ^*_{NN}-МО. Для батохромного сдвига ДВПП необходимо уменьшить щель ВЗМО – НВМО, увеличив размер ароматической π-системы или переведя соединение в положительно заряженную форму. Но это неизбежно приведет к тому, что σ^*_{NN}-орбиталь перестанет заселяться в S_1-состоянии, и азид будет фотоинертным.

Отсюда следует, что требование длинноволновой светочувствительности азидов противоречиво. С одной стороны, для наличия полос поглощения в видимой области спектра азид должен представлять собой краситель, а большинство красителей имеют протяженную систему сопряженных π-связей и являются катионами.[136] С другой стороны, с увеличением размера π-системы и появлением положительного заряда азид теряет фотоактивность, квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы резко уменьшается до значений < 0.01.

Следует отметить, что кроме размерной границы фотоактивности ароматических азидов, связанной с заполнением в возбужденном состоянии σ^*_{NN}-МО, существует энергетическая граница фоточувствительности. Частично этот вопрос обсуждался выше. Энергетическая граница определяется энергией активации реакции диссоциации связи $N-N_2$, которая для ароматических азидов составляет ~35 ккал · моль$^{-1}$ (см.[137]). Энергии света с длиной волны > 800 нм недостаточно для диссоциации азидогруппы.

Путем сопоставления фотоактивности азидов **5**, **9**, **18 – 21** с их спектрами поглощения была оценена предельная длинноволновая граница светочувствительности ароматических азидов.[138] Спектры рассчитывали методами PM3-CI и TD-B3LYP. Для начальных соединений этого ряда в нейтральной и протонированной формах установлена почти линейная зависимость максимума ДВПП азида от числа π-электронов в ароматической системе, которая оказалась близкой к экспериментально наблюдаемой зависимости (рис. 9). Квантово-химические расчеты, а также регрессионный анализ экспериментальных данных показали, что могут быть получены фотоактивные азиды (распадающиеся с квантовым выходом > 0.1), ДВПП которых сдвинута в область 580 – 670 нм, т.е. батохромно на 100 – 200 нм по сравнению с ДВПП известных азидов. Азиды с более длинноволновым поглощением, как предсказывают расчеты, будут фотоинертными (φ < 0.01).[138]

Таким образом, в результате исследования закономерностей процесса фотодиссоциации азидов показано, что основными факторами, определяющими фотохимическую активность ароматических азидов, являются размер сопряженной π-системы и ее заряд. Обосновано и доказано

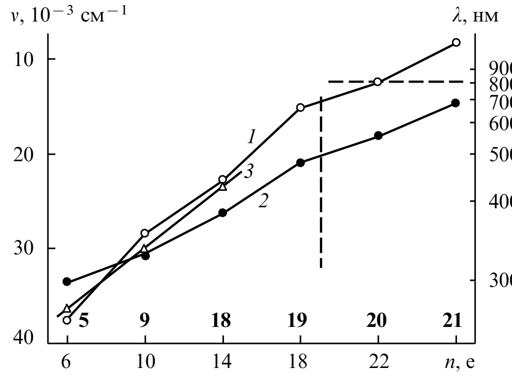


Рис. 9. Зависимость частоты ν (длины волны λ) максимума ДВПП азида от числа π-электронов (n) ароматической системы для протонированных азидов **5**, **9**, **18 – 21**.[138]
1 — расчет методом TD B3LYP/6-31G*//PM3, *2* — расчет методом PM3-CI, *3* — экспериментальные данные (точки) и регрессионная прямая; вертикальной штриховой линией указана «размерная граница фотоактивности» (азиды с меньшей по размеру π-системой являются фотоактивными, с большей — фотоинертными); горизонтальной штриховой линией отмечена энергетическая граница фотоактивности (энергии света с большей длиной волны недостаточно для разрыва $N-N_2$-связи).

‡ Область спектральной чувствительности большинства фотоактивных азидов ограничена УФ- и коротковолновым видимым диапазоном, поэтому большинство азидокрасителей, имеющих полосы поглощения в видимой области, являются фотоинертными (см. рис. 1).

Таблица 4. Размерный и зарядовый эффекты в фотохимии ароматических азидов.[43]

n	Эффект заряда	Квантовый выход		
		φ_0	φ_+	соотношение φ_0 и φ_+
6	Слабый	> 0.1	> 0.1	$\varphi_0 > \varphi_+$
14	Отсутствует	> 0.1	> 0.1	$\varphi_0 \approx \varphi_+$
20	Сильный	> 0.1	< 0.01	$\varphi_0 \gg \varphi_+$
$\geqslant$26	Отсутствует	< 0.01	< 0.01	$\varphi_0 \approx \varphi_+$

Примечание. n — число π-электронов в ароматической системе, φ_0 и φ_+ — квантовые выходы фотодиссоциации азидов в нейтральной и катионной формах соответственно.

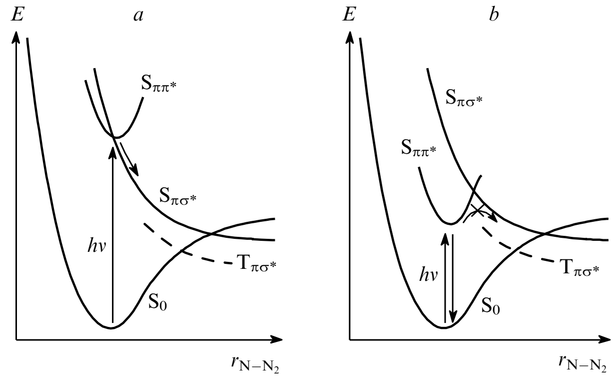


Рис. 10. Схема расположения термов основного (S_0) и локально-возбужденных ($S_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\sigma^*}$) состояний фотоактивных (*a*) и фотоинертных (*b*) азидов в зависимости от длины $N-N_2$-связи.

существование размерного и зарядового эффектов в реакции фотодиссоциации ароматических азидов, т.е. зависимости квантового выхода фотодиссоциации азидогруппы от размера и заряда π-системы, причем существуют 4 области соотношения фотоактивностей нейтрального и заряженного азидов (табл. 4).

1. Азиды с малым размером π-системы (6e) фотоактивны ($\varphi > 0.1$) и в нейтральной, и в заряженной формах, однако в заряженной форме квантовый выход несколько меньше. Это область слабого зарядового эффекта.

2. Азиды со средним размером π-системы ($\sim$14e) также фотоактивны в обеих формах, но в заряженной форме квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы не меняется. Это область отсутствия зарядового эффекта, причем азиды в обеих формах имеют большие квантовые выходы ($\varphi > 0.1$).

3. Азиды с большим размером π-системы ($\sim$20e) фотоактивны в нейтральной форме ($\varphi > 0.1$), но теряют активность при переходе в заряженную форму ($\varphi < 0.01$). Это область сильного зарядового эффекта.

4. Азиды с размером π-системы $\geqslant$26e фотоинертны и в нейтральной, и в заряженной формах. Это область отсутствия зарядового эффекта, но в отличие от второй области здесь азиды в обеих формах имеют малые квантовые выходы ($\varphi < 0.01$).

Результаты теоретических и экспериментальных исследований ароматических азидов разной структуры и фотоактивности можно обобщить, используя представления об орбитальной природе электронно-возбужденных состояний. Последняя определяется типом МО, участвующих в электронных переходах.[139–141] Например, при рассмотрении реакции *цис–транс*-фотоизомеризации стиролов[142, 143] в зависимости от локализации МО, заполняемых неспаренным электроном, различают «олефиновое» и «ароматическое» локально-возбужденные состояния, причем квантовый выход фотоизомеризации зависит от относительного положения соответствующих термов.

Схема термов основного и локально-возбужденных состояний для фотоактивных и фотоинертных азидов в зависимости от длины $N-N_2$-связи представлена на рис. 10. В азидах можно выделить «ароматическое» локально-возбужденное состояние, в котором заполняется ароматическая π-МО (ему соответствует $S_{\pi\pi^*}$-терм); и «азидное» локально-возбужденное состояние, в котором заполняется σ^*_{NN}-МО (ему соответствует $S_{\pi\sigma^*}$-терм). По результатам исследований можно предположить наличие для терма $S_{\pi\sigma^*}$ небольшого (< 1 ккал · моль$^{-1}$) потенциального барьера (не показан на рис. 10) при расстоянии между атомами азота 1.6 – 1.7 Å.

Для полноты картины на рис. 10 отмечено также положение $T_{\pi\sigma^*}$-терма, который заселяется при сенсибилизированном фотолизе азидов. Основное состояние азида, как и большинства молекул, — синглетное с закрытой электронной оболочкой. Основное состояние нитрена — триплетное, а низшее синглетное состояние нитрена имеет открытую электронную конфигурацию, поэтому эти термы пересекаются. Относительная энергия разных состояний нитрена определяет относительное положение асимптот на рис. 10. Для простейшего нитрена HN низшее синглетное состояние ($a^1\Delta$) и возбужденное синглетное состояние ($b^1\Sigma^+$) лежат соответственно на 36.0 и 60.7 ккал · моль$^{-1}$ выше по энергии основного триплетного состояния ($X^3\Sigma^-$).[7] По данным метода CASSCF(8,7)/cc-pVDZ,[90] рассчитанная точка пересечения T_1- и S_0-термов лежит по энергии на 40.6 ккал · моль$^{-1}$ выше минимума основного состояния HN_3, что соответствует экспериментально измеренной энергии активации термической диссоциации. Согласно данным работы[144] по кинетике термической диссоциации HN_3, вероятность запрещенного по спину синглет-триплетного перехода составляет 10^{-3} – 10^{-2}.

В ароматических нитренах энергетические щели существенно «сужаются». В PhN величина синглет-триплетного расщепления между основным триплетным ($^3A_2$) и низшим синглетным ($^1A_2$) состояниями равна $\sim$18 ккал · моль$^{-1}$, а возбужденное синглетное состояние ($^1A_1$) лежит по энергии еще на $\sim$12 ккал · моль$^{-1}$ выше.[6] Расчеты методом RI-CC2/TZVP поверхностей потенциальной энергии 1-азидонафталина и бифенилилазидов показали,[78] что термы S_0 и S_1 пересекаются при значении координаты реакции диссоциации (расстояния между атомами азота) $\sim$1.7 Å. Авторы статьи[78] предполагают, что пересечение этих термов может представлять путь дезактивации азидов из возбужденного состояния в основное.

Положение πσ*-термов определяется азидогруппой (на асимптоте — нитреном), имеющей во всех азидах близкое строение, и мало зависит от структуры азида в целом. В отличие от этого положение терма $S_{\pi\pi^*}$ определяется ароматической π-системой азида. Относительное положение термов S_0, $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\sigma^*}$ определяет спектральные и фотохимические свойства азидов.

Схема термов для фотоактивных азидов с небольшой по размеру π-системой представлена на рис. 10,*a*. Низшее синглетно-возбужденное (S_1) состояние имеет $S_{\pi\sigma^*}$-характер. При облучении светом в области ДВПП франк-кондоновский переход соответствует в основном ππ*-возбуждению,[25, 78, 89, 132] однако система быстро (в течение сотен фемтосекунд) релаксирует в $S_{\pi\sigma^*}$-состояние и далее происходит диссоциация $N-N_2$-связи с константой скорости

$\sim 10^{12}-10^{13}$ c^{-1}. Квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы высок (0.1 – 1.0).

С увеличением размера ароматической π-системы или введением положительного заряда $S_{\pi\pi^*}$-терм существенно понижается и S_1-состояние приобретает ππ*-характер (что отражено на рис. 10,*b*), азид становится фотоинертным. В фотоинертных азидах при возбуждении в области ДВПП система оказывается в потенциальной яме $S_{\pi\pi^*}$-состояния, которое дезактивируется вследствие излучательных и безызлучательных процессов. Константа скорости диссоциации $N-N_2$-связи уменьшается на 5 – 6 порядков, в результате квантовый выход фотодиссоциации азидогруппы также резко уменьшается (до $\varphi < 0.01$).

С учетом схемы локально-возбужденных термов можно перефразировать высказанный выше принцип управления фотоактивностью ароматического азида: для получения заданных спектральных и фотохимических свойств необходимо целенаправленно изменять положение $S_{\pi\pi^*}$-терма относительно $S_{\pi\sigma^*}$-терма путем варьирования размера и заряда π-системы азида.

V. Заключение

За последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в исследовании закономерностей реакции фотодиссоциации азидогруппы в ароматических азидах. Показано, что по своей фотохимической активности азиды делятся на две группы — фотоактивные и фотоинертные; основными факторами, определяющими квантовый выход фотодиссоциации, являются размер сопряженной π-системы и ее заряд. Обосновано существование взаимосвязи между спектральными и фотохимическими свойствами ароматических азидов, поскольку эти свойства определяются структурой и энергетикой граничных молекулярных орбиталей. Получены экспериментальные данные по кинетике реакции фотодиссоциации, показано, что реакция разрыва $N-N_2$-связи в фотоактивных азидах протекает в субпикосекундном диапазоне времени в нижнем синглетно-возбужденном состоянии.

Данные о каналах диссипации энергии возбуждения в фотоинертных азидах практически отсутствуют. Для таких соединений вероятно существование двухквантовых процессов диссоциации азидогруппы, например, в высших электронно-возбужденных синглетных или триплетных состояниях, что можно было бы использовать в системах трехмерной записи информации.

Следует отметить ряд нерешенных вопросов в фотохимии ароматических азидов. Фотолиз простых азидов XN_3 (X = H, Cl, Me) протекает по двум реакционным каналам — молекулярное элиминирование N_2 и радикальный разрыв связи X – N,[145 – 147] — соотношение между которыми зависит от длины волны действующего света. Например, в 2-азидо-1,3-дифенилпропан-1-оне квантовый выход образования продукта разрыва связи C – N при облучении светом 313 нм составил 0.05.[148] При фотолизе HN_3 квантовый выход разрыва связи H – N увеличивается с 0.04 до 0.2 при уменьшении длины воздействующего света от 266 до 248 нм.[149] Для ароматических азидов имеются лишь отдельные упоминания о конкурентном процессе разрыва C – N-связи.[135, 150]

Также практически не исследована проблема относительной реакционной способности разных азидных групп в полиазидах, имеются лишь единичные данные по селективному фотолизу полиазидопиридинов.[151, 152] В то же время следует отметить прогресс в использовании реакции фотолиза полиазидов для получения полинитренов [153 – 164] — высокоспиновых модельных систем для исследования молекулярного магнетизма и разработки органических магнитных материалов, перспективных для применения в молекулярной электронике. Вследствие стремительного роста числа экспериментальных и теоретических данных по этой тематике она требует отдельного рассмотрения.

Литература

1. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, М.В.Алфимов. *Успехи химии*, **61**, 48 (1992)
2. Н.П.Грицан, Е.А.Притчина. *Успехи химии*, **61**, 910 (1992)
3. M.S.Platz. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 487 (1995)
4. W.T.Borden, N.P.Gritsan, C.M.Hadad, W.L.Karney, C.R.Kemnitz, M.S.Platz. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 765 (2000)
5. N.P.Gritsan, M.S.Platz. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **36**, 255 (2001)
6. N.P.Gritsan, M.S.Platz. *Chem. Rev.*, **106**, 3844 (2006)
7. Н.П.Грицан. *Успехи химии*, **76**, 1218 (2007)
8. С.В.Зеленцов, Н.В.Зеленцова, А.Б.Жезлов, А.В.Олейник. *Химия высоких энергий*, **34**, 201 (2000)
9. A.Reiser, R.Marley. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1806 (1968)
10. A.Reiser, H.M.Wagner. In *The Chemistry of the Azido Group.* (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1971. P. 441
11. В.Я.Починок, Л.Ф.Авраменко, П.А.Кондратенко, В.Н.Скопенко, В.И.Нагорный, Н.П.Чибисова. *Укр. хим. журн.*, **45**, 1204 (1979)
12. В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, М.В.Алфимов, Л.И.Тылтина, Л.Ф.Авраменко. *Химия высоких энергий*, **15**, 526 (1981)
13. M.W.Geiger, M.E.Elliot, V.D.Karacostas, T.J.Moricone, J.B.Salmon, V.C.Sideli, M.A.S.Onge. *Photochem. Photobiol.*, **40**, 545 (1984)
14. Е.А.Притчина, Н.П.Грицан, Н.М.Бажин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1749 (1986)
15. T.Liang, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7803 (1987)
16. R.F.Jenkins, W.H.Waddell, H.W.Richter. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1583 (1987)
17. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, М.В.Алфимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 752 (1992)
18. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, М.В.Алфимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1340 (1991)
19. M.Toriumi, M.Hayashi, M.Hashimoto, S.Nonogaki, T.Ueno, T.Iwayanagi. *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 868 (1989)
20. А.В.Ельцов, А.Ханчманн, Н.И.Ртищев. *Журн. орг. химии*, **8**, 465 (1977)
21. М.Ф.Будыка, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова, О.Д.Лаухина. *Журн. физ. химии*, **79**, 1876 (2005)
22. J.A.Hyatt, J.S.Swenton. *J. Org. Chem.*, **37**, 3216 (1972)
23. А.В.Починок, В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, В.Я.Починок, Л.Ф.Авраменко, Т.Ф.Григоренко. *Химия высоких энергий*, **16**, 151 (1982)
24. M.F.Budyka, N.V.Biktimirova, T.N.Gavrishova, O.D.Laukhina, D.B.Zemtsov. *J. Photochem. Photobiol., A*, **173**, 70 (2005)
25. М.Ф.Будыка, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова. *Химия высоких энергий*, **40**, 208 (2006)
26. H.Yamada, H.Shizuka, K.Matsui. *J. Org. Chem.*, **40**, 1351 (1975)
27. T.Goka, H.Shizuka, K.Matsui. *J. Org. Chem.*, **43**, 1361 (1978)
28. В.Я.Починок, Л.Ф.Авраменко, А.В.Починок, П.А.Кондратенко, В.Н.Скопенко, В.И.Нагорный, Н.П.Чибисова, Н.Е.Кругляк. *Укр. хим. журн.*, **45**, 1200 (1979)
29. D.I.Schuster, W.C.Probst, G.K.Ehrlich, G.Singh. *Photochem. Photobiol.*, **49**, 785 (1989)
30. J.Brunner. *Annu. Rev. Biochem.*, **62**, 483 (1993)
31. M.S.Platz. *Photochem. Photobiol.*, **65**, 193 (1997)
32. R.S.Pandurangi, K.V.Katti, R.R.Kuntz, C.L.Barnes, W.A.Volkert. *Inorg. Chem.*, **35**, 3716 (1996)
33. М.И.Добриков, С.А.Гайдамаков, А.А.Кошкин, Г.В.Шишкин, В.В.Власов. *Докл. АН*, **351**, 547 (1996)
34. M.J.Bouchet, M.Goeldner. *Photochem. Photobiol.*, **65**, 195 (1997)

35. В.Я.Починок, В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, Л.Ф.Авраменко, Л.И.Тылтина, Т.Ф.Григоренко, И.А.Ольшевская, В.Н.Скопенко. *Укр. хим. журн.*, **50**, 296 (1984)
36. N.P.Gritsan, A.A.Koshkin, A.Yu.Denisov, Yu.Ya.Markushin, E.V.Cherepanova, A.V.Lebedev. *J. Photochem. Photobiol., B*, **37**, 40 (1997)
37. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, Р.М.Фаткулбаянов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1504 (1997)
38. M.F.Budyka, N.V.Biktimirova, T.N.Gavrishova, O.D.Laukhina. *Mendeleev Commun.*, **14**, 119 (2004)
39. М.Ф.Будыка, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова, О.Д.Лаухина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2655 (2005)
40. М.Ф.Будыка, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова. *Химия гетероцикл. соединений*, 555 (2007)
41. М.Ф.Будыка, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова. *Химия высоких энергий*, **41**, 115 (2007)
42. M.F.Budyka, N.V.Biktimirova, T.N.Gavrishova, V.I.Kozlovskii. *Mendeleev Commun.*, **17**, 159 (2007)
43. М.Ф.Будыка. *Химия высоких энергий*, **41**, 213 (2007)
44. R.A.Abramovich, E.P.Kyba. In *The Chemistry of the Azido Group*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1971. P. 221
45. Р.С.Степанов, Л.А.Круглякова, Э.С.Бука. *Кинетика и катализ*, **27**, 479 (1986)
46. L.K.Dyall, J.A.Ferguson. *Aust. J. Chem.*, **45**, 1991 (1992)
47. Y.C.Tseng, W.M.Mullins, K.Park. *Biomaterials*, **14**, 392 (1993)
48. В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, М.В.Алфимов, Л.И.Тылтина, Л.Ф.Авраменко. *Химия высоких энергий*, **13**, 156 (1979)
49. В.А.Смирнов, М.В.Алфимов. *Успехи науч. фотографии*, **19**, 168 (1978)
50. Т.Ф.Горяйнова, Ю.А.Ершов, Р.М.Лившиц. *Химия высоких энергий*, **9**, 99 (1975)
51. J.S.Swenton, T.J.Ikeler, B.H.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3103 (1970)
52. A.Reiser, L.Leyshon. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4051 (1971)
53. A.K.Schrock, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5228 (1984)
54. E.Leyva, M.S.Platz, G.Persy, J.Wirz. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3783 (1986)
55. A.Marcinek, E.Leyva, D.Whitt, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8609 (1993)
56. A.Albini, G.Bettinetti, G.Minoli. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3104 (1999)
57. C.Carra, T.Bally, A.Albini. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5552 (2005)
58. M.Sumitani, S.Nagakura, K.Yoshihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2995 (1976)
59. A.K.Schrock, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5234 (1984)
60. Y.Li, J.P.Kirbi, M.W.George, M.Poliakoff, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8092 (1988)
61. A.Miura, T.Kobayashi. *J. Photochem. Photobiol., A*, **53**, 223 (1990)
62. T.Kobayashi, H.Ohtani, K.Suzuki, T.Yamaoka. *J. Phys. Chem.*, **89**, 776 (1985)
63. N.P.Gritsan, T.Yuzawa, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5059 (1997)
64. R.Born, C.Burda, P.Senn, J.Wirz. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5061 (1997)
65. N.P.Gritsan, H.B.Zhai, T.Yuzava, D.Karweik, J.Brooke, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2833 (1997)
66. J.Wang, J.Kubicki, M.S.Platz. *Org. Lett.*, **9**, 3973 (2007)
67. N.P.Gritsan, A.D.Gudmundsdottir, D.Tigelaar, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3458 (1999)
68. N.P.Gritsan, D.Tigelaar, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4465 (1999)
69. P.Ramlall, R.A.McClelland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 225 (1999)
70. N.P.Gritsan, I.Likhotvorik, M.L.Tsao, N.Celebi, M.S.Platz, W.L.Karney, C.R.Kemnitz, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1425 (2001)
71. Д.А.Польшаков, Ю.П.Центалович, Н.П.Грицан. *Изв. АН. Сер. хим.*, 49 (2000)
72. N.P.Gritsan, A.D.Gudmundsdottir, D.Tigelaar, Z.Zhu, W.L.Karney, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1951 (2001)
73. M.R.Cline, S.M.Mandel, M.S.Platz. *Biochemistry*, **46**, 1981 (2007)
74. N.P.Gritsan, Z.Zhu, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1202 (1999)
75. R.A.McCleland, M.J.Kahley, P.A.Davidse, G.Hadzialic. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4794 (1996)
76. M.L.Tsao, N.Gritsan, T.R.James, M.S.Platz, D.A.Hrovat, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9343 (2003)
77. G.T.Burdzinski, T.L.Gustafson, J.C.Hackett, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13764 (2005)
78. G.T.Burdzinski, J.C.Hackett, J.Wang, T.L.Gustafson, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13402 (2006)
79. G.T.Burdzinski, C.T.Middleton, T.L.Gustafson, M.S.Platz. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14804 (2006)
80. J.Wang, G.Burdzinski, Z.Zhu, M.S.Platz, C.Carra, T.Bally. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8380 (2007)
81. N.P.Gritsan, D.A.Polshakov, M.L.Tsao, M.S.Platz. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**, 23 (2005)
82. R.D.McCulla, G.Burdzinski, M.S.Platz. *Org. Lett.*, **8**, 1637 (2006)
83. M.Cerrolopez, N.P.Gritsan, Z.D.Zhu, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9681 (2000)
84. D.Polshakov, S.Rai, R.M.Wilson, E.T.Mack, M.Vogel, J.A.Krause, G.Burdzinski, M.S.Platz. *Biochemistry*, **44**, 11241 (2005)
85. K.J.Hostetler, K.N.Crabtree, J.S.Poole. *J. Org. Chem.*, **71**, 9023 (2006)
86. G.Bucher, C.Tonshoff, A.Nicolaides. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6883 (2005)
87. M.L.Tsao, M.S.Platz. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1169 (2004)
88. A.Maltsev, T.Bally, M.L.Tsao, M.S.Platz, A.Kuhn, M.Vosswinkel, C.Wentrup. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 237 (2004)
89. J.Wang, J.Kubicki, G.Burdzinski, J.C.Hackett, T.L.Gustafson, C.M.Hadad, M.S.Platz. *J. Org. Chem.*, **72**, 7581 (2007)
90. W.H.Fang. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4045 (2000)
91. E.Leyva, D.H.S.Chang, M.S.Platz, D.S.Watt, P.J.Crocker, K.Kawada. *Photochem. Photobiol.*, **54**, 329 (1991)
92. W.Sander, M.Winkler, B.Cakir, D.Grote, H.F.Bettinger. *J. Org. Chem.*, **72**, 715 (2007)
93. E.F.V.Scriven, K.Turnbull. *Chem. Rev.*, **88**, 297 (1988)
94. F.Rohrer, F.Stuhl. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4788 (1988)
95. J.J.Chu, P.Marcus, P.J.Dagdigian. *J. Chem. Phys.*, **93**, 257 (1990)
96. K.H.Gericke, T.Haas, M.Lock, R.Theinl, F.J.Comes. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6104 (1991)
97. M.Hawley, A.P.Baronavski, H.H.Nelson. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2638 (1993)
98. G.Schonnenbeck, H.Biehl, F.Stuhl, U.Meier, V.Stuhl, U.Meier, V.Staemmler. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2210 (1998)
99. P.A.Cook, S.R.Langford, M.N.R.Ashfold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 45 (1999)
100. J.Zhang, P.Zhang, Y.Chen, K.Yuan, S.A.Harich, X.Wang, Z.Wang, X.Yang, K.Morokuma, A.M.Wodtke. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1690 (2006)
101. J.Y.Zhang, K.J.Yuan, Y.Chen, S.A.Harich, X.Y.Wang, X.M.Yang, A.M.Wodtke. *Chin. J. Chem. Phys.*, **20**, 345 (2007)
102. M.H.Alexander, H.J.Werner, T.Hemmer, P.J.Knowles. *J. Chem. Phys.*, **93**, 3307 (1990)
103. U.Meier, V.Staemmler. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6111 (1991)
104. H.J.Himmel, M.Junker, H.Schnockel. *J. Chem. Phys.*, **117**, 3321 (2002)
105. P.A.Cook, P.Jimeno, M.N.R.Ashfold, G.G.Balint-Kurti, R.N.Dixon. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1513 (2002)
106. B.P.Winnewisser. *J. Mol. Spectrosc.*, **82**, 220 (1980)
107. П.А.Кондратенко, Е.В.Шрубович. *Фундаментальные основы оптической памяти и среды*, **16**, 99 (1985)
108. W.H.Fang, G.Q.Shao. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **369**, 183 (1996)

109. M.Tsuda, S.Oikawa, K.Nagayama. *Photogr. Sci. Eng.*, **27**, 118 (1983)
110. G.Abbenante, G.T.Le, D.P.Fairlie. *Chem. Commun.*, 4501 (2007)
111. S.Muthukrishnan, S.M.Mandel, J.C.Hackett, P.N.D.Singh, C.M.Hadad, J.A.Krause, A.D.Gudmundsdottir. *J. Org. Chem.*, **72**, 2757 (2007)
112. P.N.D.Singh, S.M.Mandel, J.Sankaranarayanan, S.Muthukrishnan, M.Chang, R.M.Robinson, P.M.Lahti, B.S.Ault, A.D.Gudmundsdottir. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 16263 (2007)
113. M.F.Budyka, T.S.Zyubina. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **419**, 191 (1997)
114. М.Ф.Будыка, Т.С.Зюбина. *Журн. физ. химии*, **72**, 1420 (1998)
115. М.Ф.Будыка, Т.С.Зюбина. *Журн. физ. химии*, **72**, 1634 (1998)
116. М.Ф.Будыка, Т.С.Зюбина, М.М.Кантор. *Журн. физ. химии*, **74**, 1115 (2000)
117. Л.В.Кононенко, Т.А.Юрре, В.Н.Дмитриева, Л.С.Эфрос, В.Д.Безуглый. *Журн. общ. химии*, **40**, 1359 (1970)
118. R.N.McDonald, A.K.Chowduri. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5118 (1980)
119. D.Herbranson, M.Hawley. *J. Org. Chem.*, **55**, 4297 (1990)
120. C.J.Shields, D.E.Falvey, G.B.Schuster, O.Buchardt, P.E.Nielsen. *J. Org. Chem.*, **53**, 3501 (1988)
121. S.Murata, R.Nakatsuji, H.Tomioka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 793 (1995)
122. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, Р.М.Фаткулбаянов. *Журн. науч. прикл. фотографии*, **41**, 25 (1996)
123. M.F.Budyka, M.M.Kantor, R.M.Fatkulbayanov. *Sci. Appl. Photo.*, **38**, 365 (1997)
124. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, Р.М.Фаткулбаянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 280 (1997)
125. М.Ф.Будыка, М.М.Кантор, Т.С.Зюбина. *Химия высоких энергий*, **32**, 31 (1998)
126. M.Warrier, M.K.F.Lo, H.Monbouquette, M.A.Garcia-Garibay. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **3**, 859 (2004)
127. A.Sasaki, L.Mahe, A.Izuoka, T.Sugawara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1259 (1998)
128. E.Kessenich, K.Polborn, A.Schulz. *Inorg. Chem.*, **40**, 1102 (2001)
129. M.Kawano, T.Takayama, H.Uekusa, Y.Ohashi, Y.Ozawa, K.Matsubara, H.Imabayashi, M.Mitsumi, K.Toriumi. *Chem. Lett.*, **32**, 922 (2003)
130. R.H.Abu-Eittah, M.K.Khedr. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **822**, 74 (2007)
131. М.Ф.Будыка, И.В.Ошкин. *Химия высоких энергий*, **39**, 259 (2005)
132. M.F.Budyka, I.V.Oshkin. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **759**, 137 (2006)
133. M.F.Budyka, G.V.Shilov, N.V.Biktimirova, D.V.Korchagin, T.N.Gavrishova. *Russ. J. Phys. Chem. Suppl. 1*, **80**, S49 (2006)
134. М.Ф.Будыка. *Химия высоких энергий*, **41**, 108 (2007)
135. М.Ф.Будыка, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова, В.И.Козловский. *Химия высоких энергий*, **41**, 305 (2007)
136. П.Гордон, П.Грегори. *Органическая химия красителей*. Мир, Москва, 1987
137. L.K.Dyall. In *The Chemistry of the Azido Group, Supplement D, The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1983. P. 287
138. М.Ф.Будыка. *Химия высоких энергий*, **41**, 356 (2007)
139. J.Michl, V.Bonacic-Koutecky. *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*. Wiley, New York, 1990
140. H.Sato. *Chem. Rev.*, **101**, 2687 (2001)
141. В.Г.Плотников, В.А.Смирнов, М.В.Алфимов. *Химия высоких энергий*, **41**, 166 (2007)
142. T.Arai, K.Tokumaru. *Chem. Rev.*, **93**, 32 (1993)
143. B.G.Levine, T.J.Martinez. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 613 (2007)
144. O.Kajimoto, T.Yamamoto, T.Fueno. *J. Phys. Chem.*, **83**, 429 (1979)
145. N.Hansen, A.M.Wodtke, A.V.Komissarov, M.C.Heaven. *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 568 (2003)
146. S.J.Goncher, N.E.Sveum, D.T.Moore, N.D.Bartlett, D.M.Neumark. *J. Chem. Phys.*, **125**, 224304 (2006)
147. C.Larson, Y.Ji, P.C.Samartzis, A.Quinto-Hernandez, J.J.M.Lin, T.T.Ching, C.Chaudhuri, S.H.Lee, A.M.Wodtke. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1105 (2008)
148. R.F.Klima, A.V.Jadhav, P.N.D.Singh, M.Chang, C.Vanos, J.Sankaranarayanan, M.Vu, N.Ibrahim, E.Ross, S.McCloskey, R.S.Murthy, J.A.Krause, B.S.Ault, A.D.Gudmundsdottir. *J. Org. Chem.*, **72**, 6372 (2007)
149. M.Lock, K.H.Gericke, F.J.Comes. *Chem. Phys.*, **213**, 385 (1996)
150. А.Ю.Колендо. *Химия гетероцикл. соединений*, 1426 (1998)
151. S.V.Chapyshev, R.Walton, P.M.Lahti. *Mendeleev Commun.*, 7 (2000)
152. S.V.Chapyshev, R.Walton, P.M.Lahti. *Mendeleev Commun.*, 187 (2000)
153. H.Tomioka, S.Sawai. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 4441 (2003)
154. R.S.Kalgutkar, P.M.Lahti. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2625 (2003)
155. T.Sato, A.Narazaki, Y.Kawaguchi, H.Niino, G.Bucher, D.Grote, J.J.Wolff, H.H.Werk, W.Sander. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7846 (2004)
156. S.V.Chapyshev, R.Walton, P.R.Serwinski, P.M.Lahti. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6643 (2004)
157. K.Sugisaki, K.Toyota, K.Sato, D.Shiomi, T.Takui. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2257 (2006)
158. S.V.Chapyshev, P.M.Lahti. *J. Phys. Org. Chem.*, **19**, 637 (2006)
159. С.В.Чапышев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1536 (2006)
160. Р.Б.Моргунов, В.Л.Бердинский, М.В.Кирман, И.Танимото, С.В.Чапышев. *Химия высоких энергий*, **41**, 37 (2007)
161. С.И.Кузина, А.И.Михайлов, С.В.Чапышев. *Химия высоких энергий*, **41**, 289 (2007)
162. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, В.Ф.Лавицкий, С.В.Чапышев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2284 (2007)
163. S.V.Chapyshev, S.I.Kuzina, A.I.Mikhailov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 207 (2007)
164. С.И.Кузина, Д.В.Корчагин, Г.В.Шилов, С.В.Чапышев, А.И.Михайлов, С.М.Алдошин. *Докл. АН*, **418**, 341 (2008)

PHOTODISSOCIATION OF AROMATIC AZIDES

M.F.Budyka

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
1, Prosp. Acad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation
Fax +7(496)515–5420

For the first time the quantitative data on photochemical activity of aromatic azides, mechanism and kinetics of azidogroup photodissociation reaction are systematised and analysed. Results of quantum chemical calculations of azide structure in the ground and the lowest electronic excited states and potential energy surfaces along the coordinate of the $N-N_2$-bond dissociation reaction are considered.
Bibliography — 164 references.

Received 20th March 2008