

На правах рукописи



КУЗЬМИН
Антон Васильевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ГЕНЕРАЦИИ СУЛЬФОНИЛНИТРЕНОВ
И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОЛЕФИНАМИ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Шаинян Баграт Арменович

Официальные оппоненты:

Грицан Нина Павловна,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химической кинетики и
горения им. В. В. Воеводского СО РАН,
лаборатория механизмов реакций,
заведующая

Кобычев Владимир Борисович,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет», кафедра физической и
коллоидной химии, профессор

Ведущая организация

ФГБУН Новосибирский институт
органической химии им. Н. Н. Ворожцова
СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 15 ноября 2016 года в 9⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского
института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Автореферат разослан «___» сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н.

Тимохина Людмила Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из задач органической химии является изучение механизмов химических реакций, глубокое понимание которых лежит в основе большого числа промышленных и биохимических процессов. Интермедиаты во многих из этих процессов характеризуются коротким временем жизни (от нескольких пикосекунд до десятков микросекунд) и очень высокой реакционной способностью. Среди них в отдельную группу выделяют секстетные валентно-ненасыщенные интермедиаты – нитрены (изоэлектронные аналоги карбенов). Данные соединения имеют широкие возможности практического применения в таких областях как фотохимия, биохимия, спектроскопия, материаловедение, литография, и др. Такой интерес вызван возможностью управлять реакционной способностью и физическими свойствами в зависимости от структуры и спинового состояния нитренов.

Среди нитренов особое место занимают сульфонилнитрены и другие нитрены с электроноакцепторными заместителями у атома азота, проявляющие свойства сильных электрофилов в синглетном состоянии. Значительный прогресс в изучении процессов генерации и превращений сульфонилнитренов связан, в первую очередь, с развитием низкотемпературных методов анализа (ЭПР и матричная изоляционная спектроскопия и др.), методов высокоскоростной лазерной спектроскопии (нано- и фемтосекундная ИК спектроскопия), а также развитием современных квантово-химических методов. Наиболее ценными продуктами взаимодействия сульфонилнитренов являются *N*-сульфонилазиридины и *N*-функционализированные сульфониамиды, получаемые, например, по реакциям сульфонилнитренов с олефинами.

Актуальной проблемой, требующей решения, является поиск новых прекурсоров для генерации и изучения свойств сульфонилнитренов. В большинстве работ в качестве прекурсоров используются азиды, хотя известны и другие соединения. Поэтому, исследование спектроскопических и кинетических свойств сульфонилнитренов, наряду с поиском их новых прекурсоров, а также исследование механизмов реакций с участием сульфонилнитренов является актуальной задачей.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по теме: «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфониамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (№ государственной регистрации 01201281994). Работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (12-03-31295) и Германской службы академических обменов (91529234-57048249).

Целью работы является теоретическое и экспериментальное изучение процессов генерации сульфонилнитренов из различных прекурсоров и изучение механизмов взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном. Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Методом B3LYP/6-31+G(d) изучить влияние заместителей в сериях карбенов и нитренов на величину синглет-триплетного расщепления ΔE_{ST} . Провести сравнительную оценку величины ΔE_{ST} для некоторых представителей карбенов и нитренов методом связанных кластеров CCSD(T) и теории возмущений MP2.

2. Используя метод B3LYP/6-311++G(d,p) изучить образование синглетных и триплетных сульфонилнитренов RSO_2N путем элиминирования простых молекул из таких прекурсоров как: сульфонилазиды, *N*-хлорсульфониамиды и их соли, *N*-гидроксисульфониамиды, а также сульфонилимино- λ^3 -иоданы и -броманы.

3. Экспериментально изучить возможность фотохимической генерации сульфонилнитренов из *n*-бромфенил-, *n*-толил- и метилсульфонилазидов в полярных и неполярных растворителях методом лазерной фемтосекундной ИК спектроскопии с УФ облучением. Оценить различия в кинетическом поведении алкил- и арилсульфонилнитренов.

4. С помощью метода B3LYP/6-311++G(d,p) теоретически исследовать взаимодействие синглетных и триплетных сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном приводящими к образованию *N*-сульфонилазиридинов, *N*-этилиденсульфонамидов и *N*-сульфонил-2-винилазиридинов и *N*-сульфонил-3-пирролинов.

Научная новизна и практическая значимость работы. В результате выполненных квантово-химических расчетов показано основное состояние и энергии синглет-триплетного расщепления ΔE_{ST} в сериях карбенов и нитренов с различными заместителями в рамках единого метода B3LYP/6-31+G(d). Показано, что для сульфонилнитренов и некоторых других нитренов и карбенов величина ΔE_{ST} в рамках выбранного метода и с использованием расширенного базисного набора 6-311++G(d,p) хорошо согласуется с таковой рассчитанной с использованием времязатратных высокоуровневых вычислений CCSD(T).

Впервые теоретически изучены сечения поверхности потенциальной энергии при генерации синглетных и триплетных сульфонилнитренов RSO_2N в результате элиминирования молекул N_2 , HCl, NaCl, H_2O и ArX из соответствующих прекурсоров (RSO_2N_3 , RSO_2NHCl , $RSO_2N(Na)Cl$, RSO_2NHOH и $ArX=NSO_2R$, где $R = CF_3$, CH_3 , Tol^P ; $X = Br, I$). Для некоторых прекурсоров установлена склонность к спонтанной перегруппировке псевдо-Курциуса/Гофмана с образованием *N*-сульфониламинов $RN=SO_2$. Показано, что активационные барьеры образования сульфонилнитренов увеличиваются в ряду: сульфолимино- λ^3 -броманы ($12 \div 25$ ккал/моль) < -иоданы ($15 \div 30$ ккал/моль) < сульфолазиды ($35 \div 40$ ккал/моль) << *N*-натрий-*N*-хлор- (~ 60 ккал/моль) \approx *N*-хлор- (~ 65 ккал/моль) \approx *N*-гидроксисульфонамиды ($60 \div 75$ ккал/моль).

Впервые с применением метода фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением (267 нм) изучена генерация синглетных и триплетных сульфонилнитренов из *n*-бромфенил- (BsN_3), *n*-толил- (TsN_3) и метилсульфонилазидов (MsN_3) в CH_2Cl_2 и CCl_4 (в качестве растворителей) при комнатной температуре. Для *n*-бромфенилсульфонилазида зарегистрировано электронно-возбужденное S_1 состояние, константа скорости распада которого коррелирует с константами скоростей образования релаксированного синглетного нитрена $^1(BsN)$ и *N*-сульфонил-*n*-броманилина. Экспериментально определено время жизни релаксированных синглетных арилнитренов $^1(BsN)$ и $^1(TsN)$. Триплетные нитрены являются более долгоживущими (>3 нс) интермедиатами, а константы скоростей их образования коррелируют с временами жизни соответствующих синглетных нитренов. При фотолизе метилсульфонилазида зарегистрирован триплетный нитрен $^3(MsN)$ образующийся с константой $\tau(CH_2Cl_2) = 34 \pm 3$ пс.

Впервые теоретически изучены термодинамические особенности механизмов взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном. Показано, что синглетные сульфонилнитрены присоединяются к этилену безбарьерно высокоэкзотермично (до 90 ккал/моль) с образованием *N*-сульфонилазиридинов. Последние, способны претерпевать экзотермическое раскрытие цикла с образованием *N*-этилиденсульфонамидов ($\Delta E^\ddagger = 57 \div 60$ ккал/моль). Показано, что *N*-сульфонил-азиридины являются кинетическими, а *N*-этилиденсульфонамиды – термодина-

мическими продуктами взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом. Установлено, что триплетный аддукт C -присоединения ${}^3(\text{RSO}_2\text{N})$ к этилену в зависимости от конформации может приводить как к образованию N -сульфонилиазиридина, так и N -этилиденсульфонамида. Отрыв атома водорода триплетными сульфонилнитренами от этилена приводит к образованию N -винилсульфонамидов. Активационный барьер отрыва атома водорода на $7 \div 36$ ккал/моль выше, чем для C -присоединения, поэтому C -присоединение является кинетически предпочтительным.

Теоретическое исследование взаимодействия синглетного и триплетного $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ с *s-цис*- и *s-транс*-1,3-бутадиеном показало, что синглетный нитрен ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ безбарьерно дает только N -(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридин по реакции *син*-[1+2]-циклоприсоединения, а реакция с триплетным нитреном идет постадийно. Показано, что образование N -(трифторметил)сульфонил-3-пирролина из N -(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина является результатом [1,3]-сигма-тропной перегруппировки последнего, а не одностадийного [1+4]-циклоприсоединения ${}^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к 1,3-бутадиену или внутримолекулярной рекомбинации радикальных центров в синглетном аддукте ${}^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к 1,3-бутадиену после интеркомбинационной конверсии.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении всех этапов диссертационной работы – от постановки проблемы, поиска путей её решения и выполнения расчетов и экспериментов до интерпретации полученных результатов, подготовки и написании статей.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы обсуждались на IV Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2015) и XIX Молодёжной конференции-школе по органической химии кластера конференций «Оргхим-2016» (Санкт-Петербург, 2016). Отдельные разделы работы были представлены на конкурсе проектов молодых учёных ИрИХ СО РАН в рамках II и IV Научных чтений, посвященных памяти академика А. Е. Фаворского (Иркутск, 2014, 2016). Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях и 2 тезисах докладов Всероссийских конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 141 стр. машинописного текста. Первая глава посвящена анализу литературных данных в области спектроскопии и электронной структуры, методов генерации и реакционной способности сульфонилнитренов. Результаты собственных исследований обсуждаются во второй главе. В третьей главе описаны проведённые эксперименты и спектральные данные полученных соединений. Завершается рукопись выводами и списком цитируемой литературы (217 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Энергия синглет – триплетного расщепления ΔE_{ST} в карбенах и нитренах

Мультиплетность карбенов и нитренов в основном состоянии играет важную роль, поскольку она определяет их реакционную способность. Основным параметром, позволяющим предсказать реакционную способность карбенов и нитренов является величина энергии синглет-триплетного расщепления $\Delta E_{ST} = E_{\text{синглет}} - E_{\text{триплет}}$, зависящая от природы заместителя при секстетном центре. В качестве синглетного состояния карбенов и нитренов использована конфигурация с закрытой оболочкой.

Задачей первого этапа работы являлось изучение влияния заместителей в сериях карбенов и нитренов на величину ΔE_{ST} в рамках единого метода (B3LYP/6-31+G(d)) и некоторых других.

1.1. Карбены

Основным состоянием метилена и других алкилкарбенов является триплет, при этом ΔE_{ST} резко уменьшается при переходе от метилена (13)^{*} к метилкарбену (6) и далее по мере увеличения длины алкильного радикала (2, СНВuⁿ). Простейшие представители моно- и дигалогенкарбенов характеризуются синглетным основным состоянием, при этом ΔE_{ST} имеет большие абсолютные значения для дигалогенкарбенов и увеличивается с возрастанием порядкового номера галогена (–52 CF₂; –18 CCl₂; –15 CBr₂). Для карбенов с атомом галогена удаленным от секстетного центра влияние природы и числа атомов галогена C(H)CH_nHal_{3-n} на величину ΔE_{ST} носит нелинейный характер (от –0.1 C(H)CH₂F до 11 C(H)CF₃), при этом возможна перегруппировка с образованием соответствующего алкена. Так, в процессе оптимизации методом B3LYP синглетных трихлорметил- и трибромметилкарбенов обнаружена 1,2-миграция атома галогена в трихлор- и трибромэтилен (СНСX₃ → ХНС=СХ₂, где Х = Cl, Br). В случае синглетного C(H)CHF₂ оптимизация геометрии приводит к 1,2-миграции атома водорода и образованию СН₂=CF₂. 1,2-Миграция атома водорода/галогена не обнаружена для моно- C(H)CH₂X и дигалогенметилкарбенов C(H)CHX₂, где Х = Cl, Br и трифторметилкарбена.

Результаты расчетов ΔE_{ST} некоторых O-, S-, N- и Si-содержащих карбенов показывают, что кислородсодержащие карбены C(H)OR имеет синглетное основное состояние (–24 R = H), а величина ΔE_{ST} незначительно увеличивается с ростом R. Аналогичная ситуация наблюдается и для меркапто- C(H)SR (–20 R = H) и аминокарбенов C(H)NR₁R₂ (–41 R₁ = R₂ = H). Ацил- и силилкарбены, напротив, более стабильны в триплетном состоянии (от 4 C(H)C(O)Me до 18 C(H)C(O)F; 22 C(H)SiH₃).

1.2. Нитрены

Основное состояние имидогена NH – триплет (51). Алкилнитрены NCH₂R в синглетном состоянии перегруппировываются в имины HN=CHR, поэтому ΔE_{ST} определить не удалось. Галогеннитрены имеют триплетное основное состояние и характеризуются высокими значениями ΔE_{ST} (38 NBr; 46 NF). Галогеналкилнитрены NCH_nX_{n-3} (где Х = F, Cl, Br; n = 0, 1, 2) также стабильны в триплетном состоянии (25 ÷ 42). 1,2-Миграция атома водорода обнаружена при оптимизации геометрии синглетных NCHF₂ и NCH₂F, тогда как в случае NCHCl₂ наблюдается 1,2-миграция

* Здесь и далее в п. 1 по тексту курсивом приводятся значения величины ΔE_{ST} в ккал/моль

атома хлора. Основным состоянием оксинитренов NOR, где R = H (20), CH₃ (16) является триплет. Синглетное состояние серосодержащих нитренов NSR с теми же R лежит немного ниже триплетного (-1 и -6). Аналогичная ситуация наблюдается и для аминонитренов, причем ΔE_{СТ} принимает большие отрицательные значения, а абсолютное значение растет вместе с донирующей способностью аминного атома (-42 NNHNH₂; -15 NNH₂). Ацилнитрены NC(O)R характеризуются триплетным основным состоянием (от 4 NC(O)R до 15 NC(O)F).

1.3. Сульфонилнитрены

Сульфонилнитрены NSO₂R имеют триплетное состояние в качестве основного и средние значения ΔE_{СТ}. При этом ΔE_{СТ} слабо зависит от природы заместителя при сульфониальной группе и составляет 14 ÷ 16 для R = H, Alk (B3LYP/6-31+G(d)); 16 ÷ 23 для R = H, Alk, Hal, Ar (B3LYP/6-311++G(d,p)); 17 ÷ 22 для R = H, Alk, Hal, Ar (CCSD(T)*); и 12 ÷ 20 для R = H, Alk, Hal, OH (MP2/6-311++G(d,p)). Следует отметить, что разница в значениях методов B3LYP с базисными наборами 6-31+G(d) и 6-311++G(d,p) и CCSD(T)* не превышает 2 ккал/моль.

2. Формирование сульфонилнитренов из различных прекурсоров (теоретический анализ)

Теоретическое изучение генерации сульфонилнитренов NSO₂R (где R = CF₃, CH₃, Tol^p) выполнено на примере сульфоилазидов RSO₂N₃, N-хлорсульфонамидов RSO₂NHCl, их солей RSO₂N(Na)Cl, N-гидроксисульфонамидов RSO₂NHOH, сульфонилимино-λ³-иоданов RSO₂N=I^{Ph} и -броманов RSO₂N=BrC₆H₄CF₃^p. Для данных прекурсоров были построены сечения ППЭ при генерации синглетных и триплетных сульфонилнитренов путем пошагового элиминирования молекул N₂, HCl, NaCl, H₂O и ArX, соответственно, методом B3LYP с базисными наборами 6-311++G(d,p) для H, C, N, O, F, S, Cl, Br и DGDZVP для I.

2.1. Сульфоилазиды

Энергетические профили элиминирования N₂ из RSO₂N₃ (S₀) для R = CF₃, CH₃, Tol^p похожи; активационные барьеры формирования синглетных нитренов ¹(RSO₂N) составляют ~40, а триплетных ³(RSO₂N) – ~35 ккал/моль. Увеличение расстояния N_α...N_β в CH₃SO₂N_α=N_βN_γ приводит к увеличению энергии до 49 ккал/моль и далее резко падает до -31 ккал/моль (рис. 1). Резкому падению энергии системы предшествует постепенное уменьшение ∠CSN от ~100° до <90° вызванное миграцией метильной группы к атому азота, в конечном итоге приводящее к образованию продукта перегруппировки Курциуса – N-сульфонилметиламина, CH₃N=SO₂ (M-PCP). Образование ¹(RSO₂N) и ³(RSO₂N) происходит эндотермически (~33 и ~16), а RN=SO₂ экзотермически (-45 ÷ -30). Попытки локализовать переходное состояние (ПС) между синглетным нитреном и продуктом перегруппировки Курциуса не привели к желаемому результату. Однако, ПС может быть локализовано между исходным состоянием азида и продуктом перегруппировки Курциуса.

* CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p)

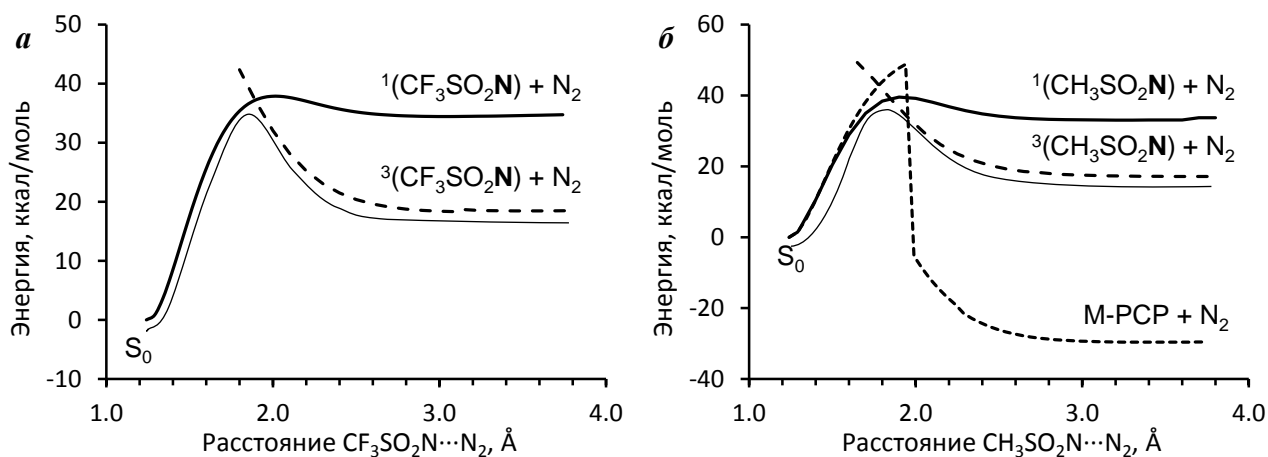


Рис. 1. Энергетические профили элиминирования молекулы N_2 из (а) $CF_3SO_2N_3$, (б) $CH_3SO_2N_3$.

2.2. *N*-Хлор-, *N*-натрий-*N*-хлор- и *N*-гидроксисульфонамиды

Элиминирование двух заместителей при нитреновом атоме азота осуществлено путем добавления гостевого атома (Vq) и фиксации расстояний $Vq \cdots H$, $Vq \cdots Cl$, $Vq \cdots Na$ и $Vq \cdots O$, что позволяет, таким образом, рассматривать в качестве координаты реакции расстояние $Vq \cdots N$.

Увеличение расстояния $Vq \cdots N$ в системе $RSO_2N \cdots (HCl)Vq$ из основного S_0 состояния приводит к формированию синглетных сульфонилнитренов; активационные барьеры для $R = CH_3$ и Tol^p составляют 65 и 63 ккал/моль, тогда как для $R = CF_3$ обнаружено два барьера. Первый соответствует образованию *N*-хлортрифторметилсульфонимидовой кислоты и составляет 66 ккал/моль, второй – $^1(CF_3SO_2N)$, 73 ккал/моль. *N*-Хлортрифторметилсульфонимидовая кислота (интермедиат) лежит на 32 ккал/моль выше S_0 азиды и на 33 ккал/моль ниже $^1(CF_3SO_2N) + HCl$. Предположительно, подобное поведение CF_3SO_2NHCl связано с высокой NH кислотностью. Основное триплетное состояние нитренов лежит на 50, 49 и 46 ккал/моль выше S_0 состояния *N*-хлорсульфонамида для $R = CF_3$, CH_3 и Tol^p , соответственно. Тепловой эффект образования $RN=SO_2$ в результате перегруппировки Гофмана $RSO_2NHCl \rightarrow RN=SO_2 + HCl$ немного экзотермичен для $R = CH_3$ и Tol^p (–2 и –4 ккал/моль), в то время как для $R = CF_3$ значительно экзотермичен (–14 ккал/моль), что указывает на увеличение экзотермичности перегруппировки под влиянием электрооакцепторных R . Тем не менее, при сканировании расстояния $Vq \cdots N$ в $RSO_2N \cdots (HCl)Vq$ спонтанная перегруппировка Гофмана не обнаружена.

Увеличение расстояния $N \cdots Vq$ в $RSO_2N \cdots (NaCl)Vq$ приводит к спонтанной перегруппировке псевдо-Гофмана в *N*-сульфонамины для $R = CH_3$, Tol^p ; а ее тепловой эффект составляет –12, –3 и –10 ккал/моль для $R = CF_3$, CH_3 и Tol^p . Синглетные нитрены $^1(RSO_2N)$ лежат на 69, 60 и 57 ккал/моль выше исходных $RSO_2N(NaCl)$, соответственно, что немного меньше, чем для RSO_2NHCl .

Спонтанная перегруппировка псевдо-Гофмана наблюдается также при увеличении расстояния $N \cdots Vq$ в $Tol^pSO_2N \cdots (OH)Vq$, продукт которой ($Tol^pN=SO_2$) лежит на 20 ккал/моль ниже своего прекурсора. Тепловые эффекты реакции для $R = CF_3$ и CH_3 составляют –21 и –8 ккал/моль, соответственно. Для RSO_2NHOH , где $R = CF_3$ и CH_3 , в процессе сканирования наблюдается локальный минимум, отвечающий интермедиату $RSO(OH)=N(OH)$ ($\Delta E^\ddagger = 57$ ккал/моль), и далее образуется

$^1(\text{RSO}_2\text{N})$; барьер активации составляет ~ 60 (CF_3) и 75 ккал/моль (CH_3). Синглетные нитрены $^1(\text{RSO}_2\text{N})$ лежат на 60 , 49 и 53 ккал/моль выше исходных RSO_2NHOH .

Следует отметить, что энергетические барьеры образования синглетных нитренов $^1(\text{RSO}_2\text{N})$ из RSO_2NHOH , $\text{RSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$ и RSO_2NHOH достаточно велики и превышают такие разложения азидов на $30 \div 35$ ккал/моль и *N*-сульфониламино- λ^3 -броманов и -иоданов на ~ 50 ккал/моль, а тепловые эффекты реакций более эндотермичны по сравнению с азидами и *N*-амидоброманами на $33 \div 40$ ккал/моль и $37 \div 49$ ккал/моль, соответственно.

2.3. *N*-Сульфоиламидоброманы и -иоданы

Энергетический профиль генерации синглетных и триплетных RSO_2N из $\text{RSO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^p$ представлен на рис. 2. Увеличение расстояния $\text{N}\cdots\text{Br}$ сопровождается монотонным увеличением энергии, что, в конечном счете, приводит к безбарьерному образованию $^1(\text{RSO}_2\text{N})$, которые лежат на 33 (CF_3), 15 (CH_3) и 11 ккал/моль (ToI^p) выше исходных броманов. Триплетные нитрены $^3(\text{RSO}_2\text{N})$ лежат на 6 ккал/моль (CF_3) выше, а для CH_3 и ToI^p ниже на 1 и 6 ккал/моль, соответственно.

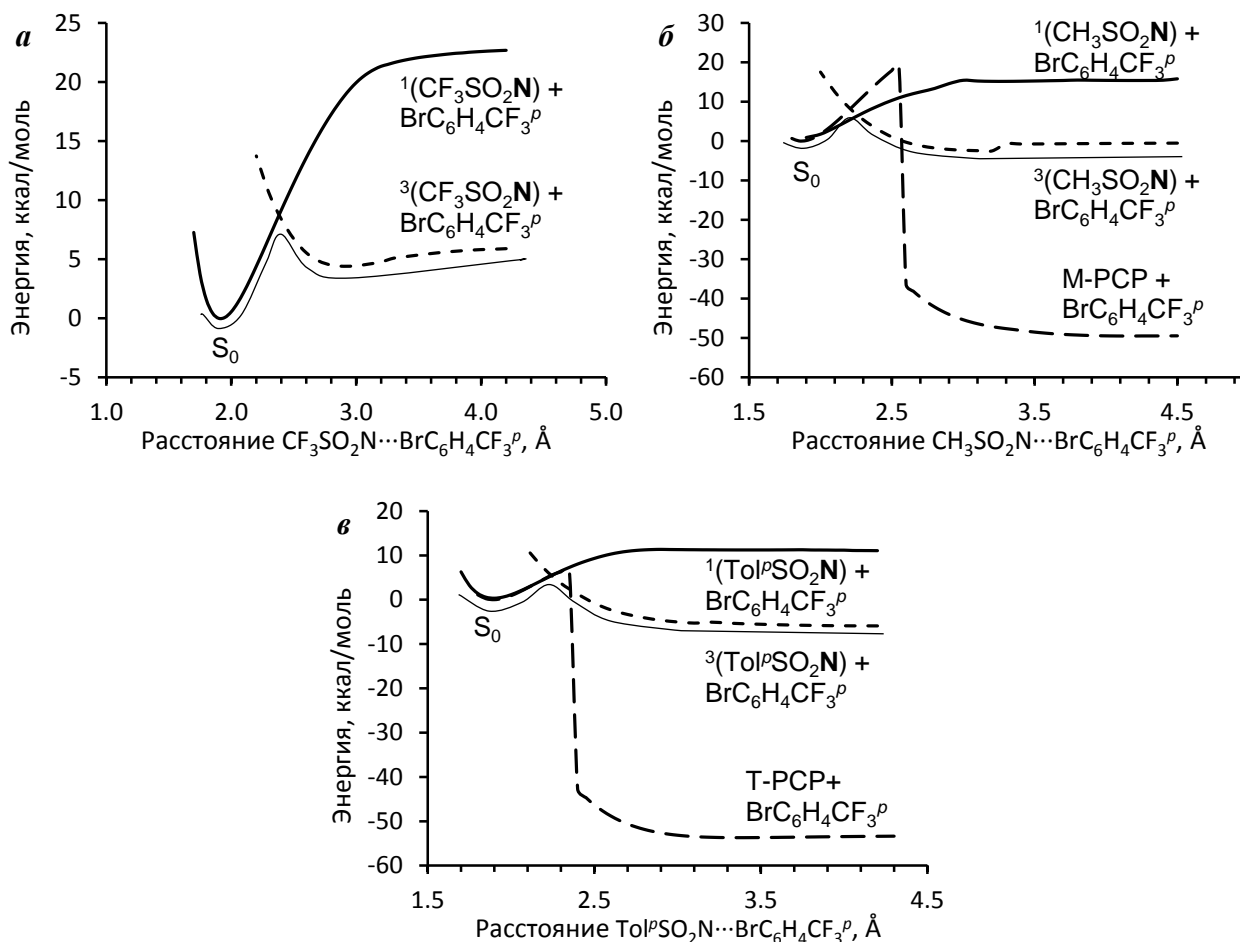


Рис. 2. Энергетические профили элиминирования молекулы $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^p$ из $\text{RSO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3^p$, где (1) $\text{R} = \text{CF}_3$, (2) CH_3 и (3) ToI^p .

Пересечение кривых потенциальной энергии синглетного и триплетного нитренов (интеркомбинационная конверсия, ISC, оценка сверху) наблюдается при $r_{\text{N}\cdots\text{Br}} \sim 2.5 \text{ \AA}$, а активационный барьер $\Delta E_{\text{ISC}}^\ddagger$ очень мал и составляет менее

8 ккал/моль. Увеличение расстояния $N\cdots Br$ в $RSO_2N=BrC_6H_4CF_3^P$ ($R = CH_3, Tol^P$) приводит к образованию продукта перегруппировки псевдо-Курциуса $RN=SO_2$ и $BrC_6H_4CF_3^P$ экзотермически с тепловым эффектом -47 и -53 ккал/моль, соответственно.

Энергетические профили элиминирования иодбензола из $RSO_2N=IPh$ аналогичны таковым $RSO_2N=BrC_6H_4CF_3^P$. Различия заключаются лишь в значениях относительных энергий нитренов и $RN=SO_2$. Синглетные нитрены $^1(RSO_2N)$ лежат на 33 (CF_3), 25 (CH_3) и 23 ккал/моль (Tol^P), а триплетные на 16 (CF_3), 9 (CH_3) и 6 ккал/моль (Tol^P) выше исходных иоданов, в то время как продукты перегруппировки псевдо-Курциуса образуются высокоэкзотермично (тепловой эффект составляет -45 (CF_3), -35 (CH_3) и -42 ккал/моль (Tol^P)). Активационный барьер ΔE^\ddagger_{ISC} составляет $12 \div 15$ ккал/моль.

3. Фотохимическая генерация сульфонилнитренов из азидов

Фотохимическая генерация сульфонилнитренов выполнена на примере *n*-бромфенил- (BsN_3), *n*-толил- (TsN_3) и метилсульфонилазидов (MsN_3) в CCl_4 и CH_2Cl_2 (в качестве растворителей) методом фемтосекундной ИК спектроскопии с УФ облучением ($\lambda_{ex} = 267$ нм) на Ti:сапфировом лазерном комплексе (100 фс, 1 кГц, 800 нм). Отнесение полос поглощений исходных азидов и интермедиатов (синглетных и триплетных нитренов и *N*-сульфониламинов) в ИК спектре также осуществлено с применением квантово-химических расчетов на уровнях B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и M06-2X/6-311++G(d,p).

3.1. Область валентного колебания N_3 группы ($2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$)

Короткоимпульсное облучение УФ светом с длиной волны 267 нм BsN_3 приводит к формированию отрицательного сигнала в ИК спектре при 2128 см^{-1} (CCl_4), соответствующего $\nu(N_3)$ колебанию основного состояния азидов (S_0 , рис. 3). Внутренняя конверсия (IC) $S_1 \rightarrow S_0$ BsN_3 наблюдается при $\tau_{IC} = 45$ (CCl_4) и 31 пс (CH_2Cl_2), а ее квантовый выход одинаков в обоих растворителях для BsN_3 и TsN_3 ($\Phi_{IC} = 0.15$). Скорость внутренней конверсии $R_{IC} = \Phi_{IC}\tau_{IC}^{-1}$ составляет $(3.3 \pm 0.3) \times 10^9\text{ с}^{-1}$ (BsN_3, CCl_4). В случае с MsN_3 внутренняя конверсия $S_1 \rightarrow S_0$ не обнаружена. Других значимых сигналов (S_1 и T_1 состояния сульфонилазидов) в данном спектральном диапазоне не обнаружено.

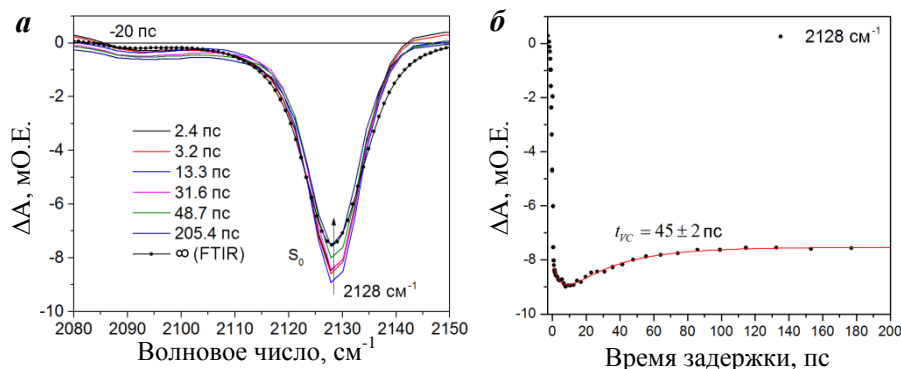


Рис. 3. (а) ИК спектры с различной временной задержкой при фотолизе BsN_3 в CCl_4 ($\lambda_{ex} = 267$ нм); (б) кинетическая кривая реверсии S_0 состояния BsN_3 при 2128 см^{-1} .

3.2. Область валентного колебания ароматического кольца (1500–1600 cm^{-1})

В данном спектральном диапазоне зарегистрировано электронно-возбужденное S_1 состояние BsN_3 в CH_2Cl_2 (рис. 4), в то время как в CCl_4 наблюдается низкая воспроизводимость сигнала. Полоса отрицательной интенсивности исходного S_0 BsN_3 наблюдается при 1575 cm^{-1} и имеет временную константу внутренней конверсии $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 28 \pm 1 \text{ пс}$, которая согласуется с таковой $\nu(\text{N}_3)$ колебания ($31 \pm 1 \text{ пс}$).

Полоса положительной интенсивности в ИК спектре с максимумом при 1559 cm^{-1} , детектируемый в первые 30 пс, соответствует S_1 BsN_3 . Время жизни S_1 BsN_3 составляет $\tau_{S_1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 22 \pm 2 \text{ пс}$ и хорошо коррелирует с временной константой $\tau_{\text{IC}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 28 \pm 1 \text{ пс}$ для S_0 BsN_3 в данном спектральном диапазоне. Устойчивый сигнал с максимумом при 1564 cm^{-1} , наблюдаемый в интервале 50 пс – 3 нс, принадлежит триплетному нитрену $^3(\text{BsN})$ на основании квантово-химических расчетов полос колебаний и его отсутствию в ИК спектре по окончании лазерного эксперимента (FTIR, рис. 4а).

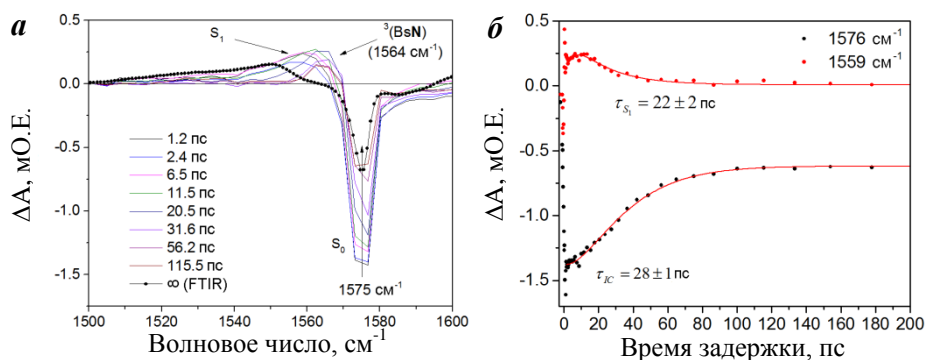


Рис. 4. (а) ИК спектры с различной временной задержкой в диапазоне 1500–1600 cm^{-1} при облучении BsN_3 в CH_2Cl_2 ; (б) кинетические кривые полос при 1576 cm^{-1} (S_0 BsN_3) и 1559 cm^{-1} (S_1 BsN_3) в CH_2Cl_2 .

3.3. Область валентного колебания SO_2 группы (ν^{as} , 1300–1400 cm^{-1})

В данном спектральном диапазоне (рис. 5) наблюдается две полосы отрицательной интенсивности исходного BsN_3 , соответствующие $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и $\nu_2(\text{N}_3)$ при 1377 и 1393 cm^{-1} (CH_2Cl_2) и 1391 и 1387 cm^{-1} (CCl_4). При этом формирование электронно-возбужденных состояний (S_1) в ИК спектре для всех исследованных азидов не обнаружено, что, по-видимому, связано с особенностями симметрии S_1 состояния.

Электронно-возбужденное S_1 состояние BsN_3 является нестабильным, что проявляется в элиминировании молекулы азота и образовании синглетного нитрена $^1(\text{BsN})$. Ввиду избытка энергии, полученной азидом при возбуждении, над необходимой для образования $^1(\text{BsN})$, последний “рождается” в виде колебательно-горячего состояния и далее релаксирует (рис. 5). В CCl_4 время жизни синглетных арилсульфонилнитренов $^1(\text{BsN})$ и $^1(\text{TsN})$ существенно больше, чем колебательно горячих. Временные константы формирования релаксированных $^1(\text{BsN})$ и $^1(\text{TsN})$ составляют $\sim 20 \text{ пс}$ в CCl_4 (в CH_2Cl_2 – не определено). Сульфонилнитрены в синглетном состоянии являются крайне короткоживущими интермедиатами, поскольку быстро превращаются в более стабильные триплетные изомеры. Новые устойчивые полосы $\nu^{\text{as}}(\text{SO}_2)$ $^3(\text{BsN})$ (рис. 6) и $^3(\text{TsN})$ формируются с временными

константами интеркомбинационной конверсии $\tau_{ISC} \sim 20$ пс (CH_2Cl_2) и 0.70 ± 0.23 и 0.44 ± 0.26 нс (CCl_4), соответственно.

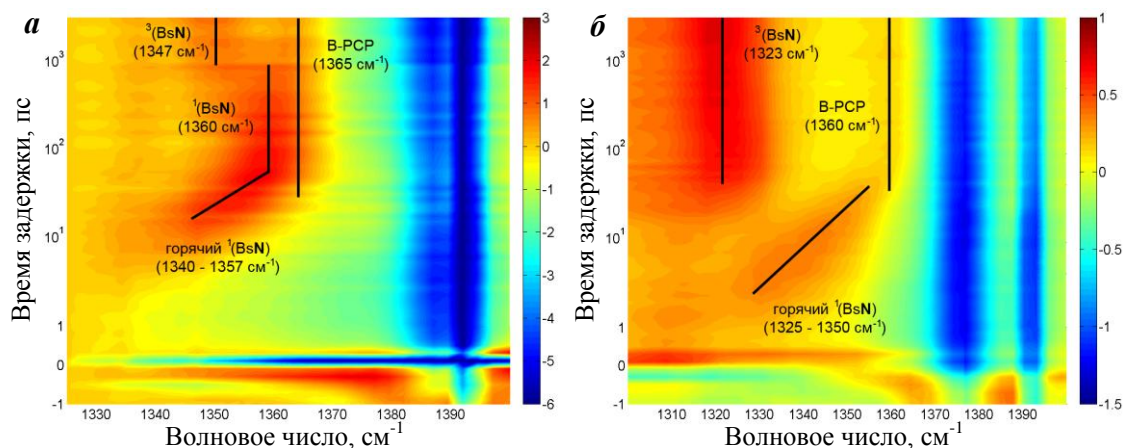


Рис. 5. 3D-ИК спектры полученные при фотолизе BsN_3 в (а) CCl_4 и (б) CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{ex}} = 267$ нм) в области $1320(1300) - 1400$ cm^{-1} .

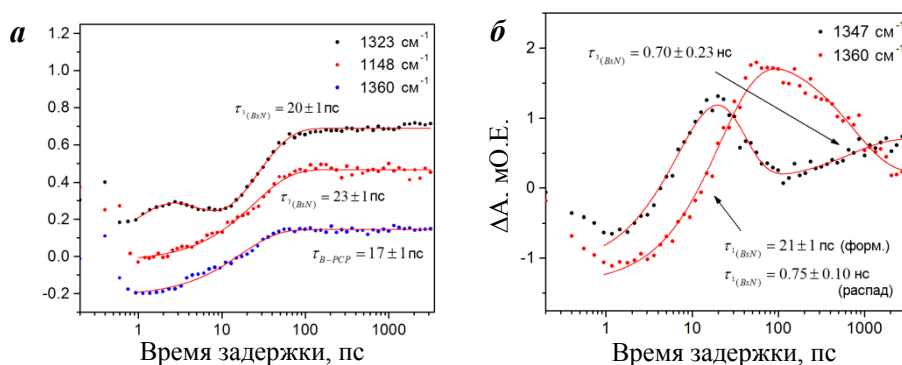


Рис. 6. (а) Кинетические кривые полос при 1323 cm^{-1} $\{^3(\text{BsN})$ и пик горячего синглетного нитрена $\}$, 1148 cm^{-1} $\{v^i(\text{SO}_2), ^3(\text{BsN})\}$ и 1360 cm^{-1} (B-PCP) в CH_2Cl_2 ; (б) кинетические кривые полос при 1360 cm^{-1} $\{\text{релаксированный } ^1(\text{BsN})\}$ и 1347 cm^{-1} $\{\text{пик горячего синглетного нитрена и } ^3(\text{BsN})\}$ в CCl_4 .

Наряду с образованием нитренов при фотолизе сульфонилазидов в спектре наблюдается еще одна полоса, соответствующая продукту перегруппировки Курциуса ($\text{RN}=\text{SO}_2$, R-PCP). *N*-сульфонил-*n*-броманилин (B-PCP) детектируется в спектре при 1365 (CCl_4) и 1360 cm^{-1} (CH_2Cl_2 , см. рис. 5). Полоса при 1365 cm^{-1} значительно перекрывается с полосой $^1(\text{BsN})$, поэтому временная константа формирования B-PCP определена только в CH_2Cl_2 , где составляет 17 ± 1 пс (рис. 6) и хорошо коррелирует с временем жизни S_1 состояния BsN_3 . Образование R-PCP при фотохимических условиях происходит исключительно в результате перегруппировки в электронно-возбужденном состоянии сульфонилазида, а не из синглетных сульфонилнитренов. Данное обстоятельство также подтверждается невозможностью локализации переходного состояния между $^1(\text{BsN})$ и B-PCP в результате выполненных квантово-химических расчетов.

Исследование фотохимических превращений TsN_3 показало сходство с таковой BsN_3 вследствие структурного подобия. Однако для MsN_3 не удалось зарегистрировать полос поглощения ни синглетного нитрена $^1(\text{MsN})$, ни M-PCP. Для MsN_3 также не наблюдается внутренняя конверсия. Тем не менее, устойчивый сигнал (>3 нс) положительной интенсивности обнаружен в области $v^i(\text{SO}_2)$ при 1134 cm^{-1}

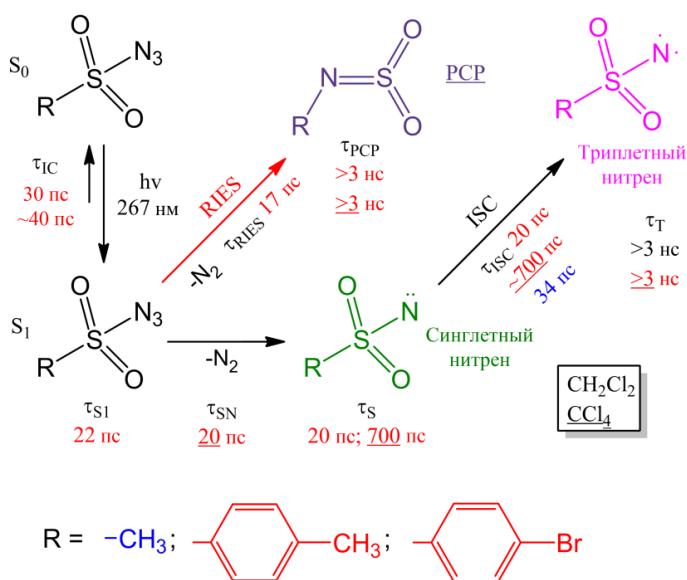


Рис. 7. Механизм фотохимических превращений сульфонилазидов при облучении 267 нм УФ светом.

(CH_2Cl_2), соответствующий образованию триплетного нитрена $^3(MsN)$, временная константа формирования которого $\tau_{ISC} = 34 \pm 3$ пс. Суммарная схема фотохимических превращений исследованных сульфонилазидов приведена на рис. 7.

4. Взаимодействие сульфонилнитренов с этиленом

Механизм взаимодействия синглетных и триплетных сульфонилнитренов RSO_2N , где $R = CF_3, CH_3$ и Tol^p , с этиленом изучен методом V3LYP/6-311++G(d,p). Несмотря на кажущуюся простоту реакционной системы, в которой, на первый взгляд, могут протекать лишь реакции C-

присоединения и отрыва атома водорода, показана теоретическая возможность формирования целого ряда продуктов: *N*-сульфонилазиридинов (**1**), *N*-этилиденсульфонамидов (**2**), *N*-винилсульфонамидов (**3**) и 4,5-дигидро-1,2,3-оксазтиазол-2-оксидов (**4**) (рис. 8).

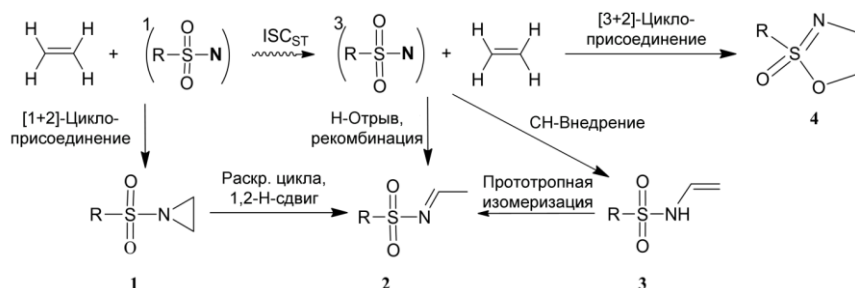


Рис. 8. Продукты взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом.

Образование *N*-сульфонилазиридинов **1** из этилена и синглетных сульфонилнитренов $^1(RSO_2N)$ происходит высокоэкзотермически (рис. 9а). Тем не менее, *N*-сульфонилазиридины **1** следует рассматривать в качестве кинетических продуктов реакции, поскольку тепловой эффект их образования ниже, чем соответствующих *N*-этилиденсульфонамидов **2**, являющихся термодинамическими продуктами (табл. 1). Попытки локализовать переходное состояние между **1** и **2** (ПС_{1,2}) путем увеличения расстояния между атомами N и C(1) в **1** привели к нахождению нового локального минимума, соответствующего 4,5-дигидро-1,2,3-оксазтиазол-2-оксиду **4** (ПС_{1,4} обнаружено только для $R = CF_3$), в то время как ПС_{1,2} обнаружено для всех R.

Высокие активационные барьеры образования **2** из **1** через ПС_{1,2} обусловлены: 1) вкладом энергии, необходимой для раскрытия азиридинового кольца и 2) барьером 1,2-миграции атома водорода. Поэтому, несмотря на экзотермичность реакции **1** → **2**, высокий энергетический барьер, разделяющий эти две молекулы, делает превращение **1** → **2** маловероятным.

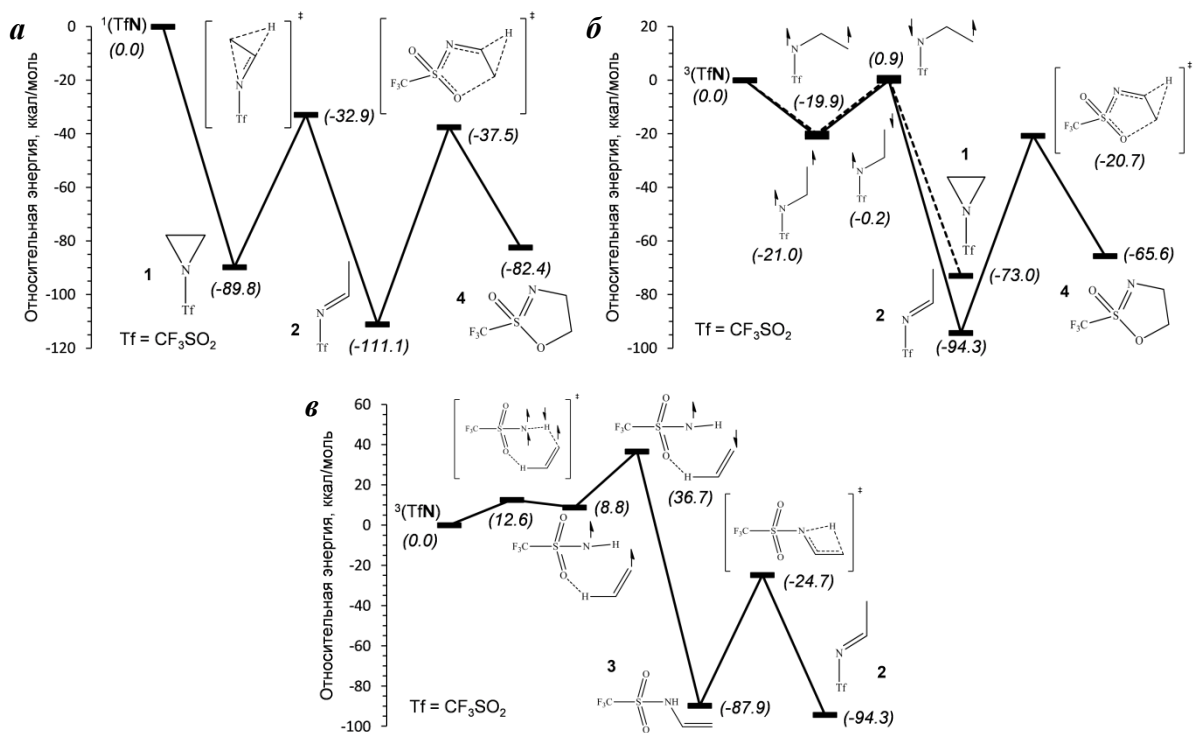


Рис. 9. Энергетические профили (а) присоединения синглетного $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к этилену; (б) С-присоединения и (в) отрыва атома водорода $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ от этилена.

С-Присоединение триплетных сульфонилнитренов $^3(\text{RSO}_2\text{N})$ к этилену (рис. 9б, табл. 1) протекает безбарьерно путем образования триплетных дирадикальных аддуктов $\text{RSO}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{H}_2$ $^3(\mathbf{5})$ и $^3(\mathbf{5}')$ различающихся ориентацией терминальной CH_2 группы за счет вращения вокруг связи $\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ в $\text{SNC}_{\text{sp}^3}\text{C}_{\text{sp}^2}$ фрагменте. В зависимости от заместителя при сульфонильной группе двугранный угол $\angle\text{SNCC}$ составляет $165\text{--}170^\circ$ в $^3(\mathbf{5})$ и $35\text{--}49^\circ$ в $^3(\mathbf{5}')$. Разница в энергии между $^3(\mathbf{5})$ и $^3(\mathbf{5}')$ составляет ~ 1.5 ккал/моль в пользу $^3(\mathbf{5})$ для всех R (табл. 1), а барьер вращения вокруг $\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ не превышает 2 ккал/моль.

Интеркомбинационная конверсия $^3(\mathbf{5}) \rightarrow ^1(\mathbf{5})$ является эндотермическим процессом; формирование $^1(\mathbf{5})$ из $^3(\text{RSO}_2\text{N})$ и этилена слабоэкзотермично для $\text{R} = \text{CF}_3$ (-0.2 ккал/моль) и эндотермично для $\text{R} = \text{CH}_3$ и ToI^p ($+3$ и $+7$ ккал/моль) (табл. 1). Смена мультиплетности в реакции $^3(\mathbf{5}') \rightarrow ^1(\mathbf{5}')$ протекает также эндотермически (табл. 1). Последующая оптимизация геометрии синглетных аддуктов $^1(\mathbf{5})$ из оптимизированной геометрии $^3(\mathbf{5})$ приводит к образованию *N*-этилиденсульфонамидов **2**. В противоположность, оптимизация геометрии конформера $^1(\mathbf{5}')$ приводит к образованию исключительно *N*-сульфонилазиридинов **1**. Малая разница в энергии и низкий барьер взаимопревращения между $^3(\mathbf{5})$ и $^3(\mathbf{5}')$ позволяют, на основании принципа Кертвина-Гаммета, сделать вывод о том, что движущей силой образования *N*-этилиденсульфонамидов **2**, в отличие от *N*-сульфонилазиридинов **1** в равновесной системе $^3(\mathbf{5}) \rightleftharpoons ^3(\mathbf{5}')$ является низкая энергия **2**, а также, в соответствии с принципом Белла-Эванса-Поляни, низкий активационный барьер образования **2** (в случае $\text{R} = \text{CF}_3$ и CH_3).

Первая стадия отрыва атома водорода триплетными сульфонилнитренами проходит через переходное состояние ПС_Н и приводит к образованию радикальной пары, удерживаемой внутримолекулярной водородной связью, образуемой сульфонильным атомом кислорода и атомом водорода CH_2 группы этилена

(триплетный аддукт $^3(\mathbf{6})$, рис. 9в, табл. 1). Формирование аддуктов $^3(\mathbf{6})$ протекает эндотермически (+8.8, +10.6 и +14.3 ккал/моль для R = CF₃, CH₃ и Tol^p) по отношению к нереагирующей системе. Последующая интеркомбинационная конверсия $^3(\mathbf{6}) \rightarrow ^1(\mathbf{6})$ эндотермична на 0.4 ккал/моль для R = CH₃ и Tol^p, в то время как для R = CF₃ сильно эндотермична (28 ккал/моль, рис. 9в). Последующая оптимизация геометрии синглетных аддуктов $^1(\mathbf{6})$ для всех R приводит к формированию *N*-винилсульфонамидов **3** с понижением энергии системы (табл. 1).

Таблица 1

Относительные энергии (ккал/моль) интермедиатов в реакции синглетных и триплетных сульфонилнитренов RSO₂N (R = CF₃, CH₃, Tol^p) с этиленом (B3LYP/6-311++G(d,p))

Структура	R		
	CF ₃	CH ₃	Tol ^p
<i>Присоединение $^1(\text{RSO}_2\text{N})$ к этилену</i>			
$^1(\text{RSO}_2\text{N}) + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.0
<i>N</i> -Сульфоилазиридин 1	-89.8	-86.0	-82.9
ПС ₁₋₂	-32.9	-26.5	-22.9
ПС ₁₋₄	-30.1	-	-
<i>N</i> -Этилиденсульфонамид 2	-111.1	-107.4	-104.4
ПС ₂₋₄	-37.5	-28.3	-24.7
4,5-Дигидро-1,2,3-оксаиазол-2-оксид 4	-82.4	-78.0	-76.2
<i>C-Присоединение $^3(\text{RSO}_2\text{N})$ к этилену</i>			
$^3(\text{RSO}_2\text{N}) + \text{C}_2\text{H}_4$	0.0	0.0	0.0
$^3(\mathbf{5})$	-21.0	-18.8	-15.1
$^1(\mathbf{5})$	-0.2	2.6	6.8
<i>N</i> -Этилиденсульфонамид 2	-94.3	-90.8	-87.3
$^3(\mathbf{5}')$	-19.9	-17.0	-13.4
$^1(\mathbf{5}')$	0.9	3.9	6.3
<i>N</i> -Сульфоилазиридин 1	-73.0	-69.4	-65.8
<i>Отрыв атома водорода $^3(\text{RSO}_2\text{N})$ от этилена</i>			
ПС _H	12.6	15.0	17.9
$^3(\mathbf{6})$	8.8	10.6	14.3
$^1(\mathbf{6})$	36.7	11.0	14.7
<i>N</i> -Винилсульфонамид 3	-87.9	-84.3	-81.5
ПС ₃₋₂	-24.7	-20.0	-17.6
<i>N</i> -этилиденсульфонамид 2	-94.3	-90.8	-87.3

Перегруппировка *N*-винилсульфонамидов **3** в *N*-этилиденсульфонамиды **2** протекает путем 1,3-миграции атома водорода через ПС₃₋₂ ($\Delta E^\ddagger_{3 \rightarrow 2} \approx 65$ ккал/моль; табл. 1). Высокий активационный барьер вызван, по-видимому, ограничениями, налагаемыми правилами сохранения орбитальной симметрии, которые предсказывают, что при термоллизе 1,3-миграция атома водорода запрещена по симметрии. Более того, такая миграция протекает антрафациально, что в свою очередь стерически невозможно.

Сравнение результатов в табл. 1 показывает, что взаимодействие этилена с триплетными сульфонилнитренами по пути *C*-присоединения ($\Delta E^\ddagger < 7$ ккал/моль)

термодинамически более предпочтительно над отрывом атома водорода ($\Delta E^\ddagger = 15 \div 36$ ккал/моль) на ~ 36 (CF_3) и 11 ккал/моль (CH_3 и ToI^p).

Влияние неспецифической природы растворителя на энергетический профиль взаимодействия синглетного и триплетного трифторметилсульфонил-нитрена $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ с этиленом изучено в рамках модели поляризуемого континуума (IEF-PCM). В качестве растворителей рассмотрены метанол и тетрахлорметан. Расчеты показывают, что использование модели PCM незначительно влияет на относительные энергии продуктов, интермедиатов и переходных состояний и не приводит к изменению направления реакции трифторметилсульфонилнитрена с этиленом.

4. Присоединение трифторметилсульфонилнитрена к 1,3-бутадиену

Реакции сопряженных 1,3-диенов с сульфонилнитренами являются малоизученными. Однако, известно, что они приводят к образованию азиридинов путем [1+2]-циклоприсоединения к одной двойной связи диена или 3-пирролинов путем [1+4]-циклоприсоединения по терминальным атомам углерода диена. Так, в настоящей работе теоретически изучена возможность формирования *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** в результате присоединения $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ в синглетном и триплетном состоянии к *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиену (рис. 10).

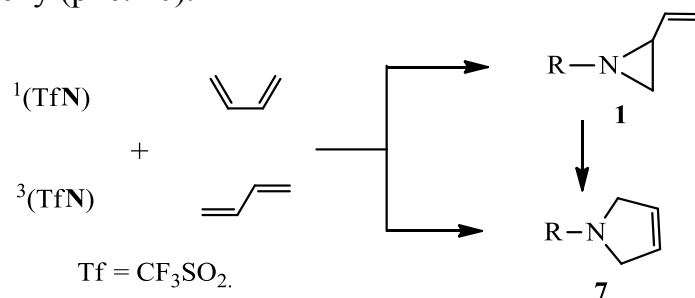


Рис. 10. Продукты взаимодействия $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном.

[1+2]-Циклоприсоединение $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к *s*-*цис*-1,3-бутадиену приводит к безбарьерному формированию 2-винилазиридина **1** (кинетический продукт) с уменьшением энергии системы до -86 ккал/моль (рис. 11а) относительно нереагирующей системы. В случае *s*-*транс*-1,3-бутадиена образование **1** немного более экзотермично (-89 ккал/моль). Стоит отметить, что барьер вращения винильной группы в **1** вокруг $\text{C}(2)\text{--C}_{\text{sp}2}$ протекает практически свободно ($\Delta E_{\text{rot}} < 3.5$ ккал/моль).

Формирование *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** (термодинамический продукт) происходит в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки в 2-винилазиридине **1** (*s*-*цис* конфигурация исходного 1,3-бутадиена) через переходное состояние $\text{ПС}_{1.7}$ ($\Delta E^\ddagger_{1.7} \approx 40$ ккал/моль). Попытки найти $\text{ПС}_{1.7}$ в случае с *s*-*транс*-конфигурацией конформера *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** не привели к желаемому результату. Тепловой эффект образования **7** из исходного $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ и *s*-*цис*-1,3-бутадиена составляет -114 ккал/моль, что на 25 ккал/моль больше, чем при формировании *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1**.

Присоединение $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиену приводит к формированию дирадикалов **8-цис** и **8-транс** экзотермически (рис. 11б). Барьер вращения терминальной винильной группы $\text{C}(3)=\text{C}(4)$ вокруг $\text{C}(2)\text{--C}(3)$ связи в **8** составляет ~ 15 ккал/моль в противоположность практически свободному вращению вокруг $\text{C}(2)\text{--C}_{\text{sp}2}$ связи в *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридине **1**. Таким

образом, фрагмент C(2)–C(3)–C(4) в **8-цис** и **8-транс** является π -аллильным радикалом, спиновая электронная плотность в котором локализована на C(2) и C(4) атомах (~ 0.73 и ~ 1.0 ; спиновая плотность по Малликену).

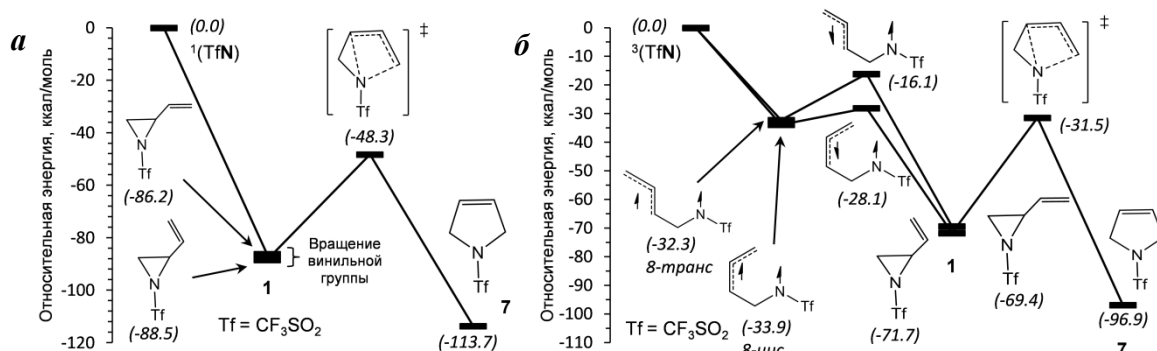


Рис. 11. Энергетические профили формирования *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина **1** и *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** в результате взаимодействия $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ в (а) синглетном и (б) триплетном состоянии с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном.

Интеркомбинационная конверсия триплетных **8-цис** и **8-транс** в синглетные происходит эндотермически, тепловой эффект реакции составляет +6 и +16 ккал/моль, соответственно. Последующая оптимизация геометрии дирадикалов **8-цис** и **8-транс** в синглетном состоянии приводит к формированию исключительно 2-винилазиридина **1**. Как видно, на рис. 11б, синглетный *s*-*цис*-дирадикал (**8-цис**) структурно находится на грани циклизации, приводящей к образованию *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролина **7** путем внутримолекулярной рекомбинации радикальных центров и формирования N–C(4) связи. Однако, попытки симулировать данный процесс не увенчались успехом и 3-пирролин **7** формируется исключительно в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки 2-винилазиридина **1** (рис. 12).

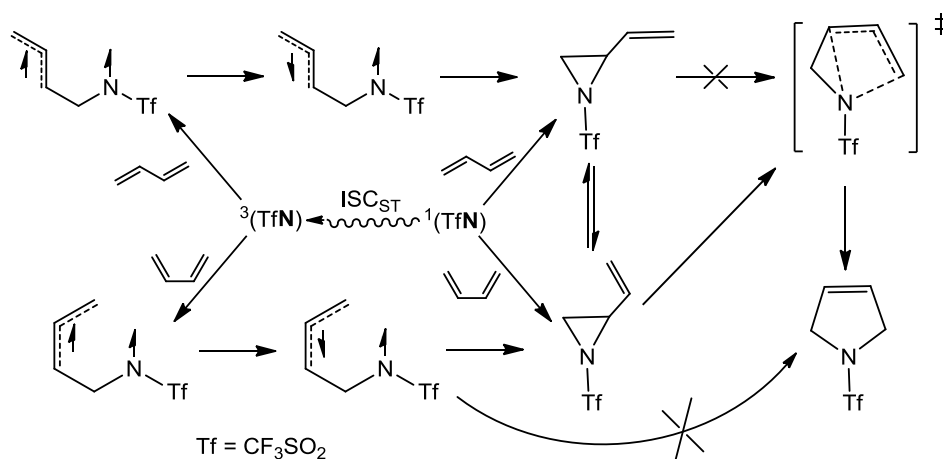


Рис. 12. Схема элементарных стадий взаимодействия синглетного и триплетного трифторметилсульфонилнитрена $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном.

Выводы

1. Выполнено комплексное экспериментально-теоретическое исследование процессов генерации сульфонилнитренов, их превращений, перегруппировок и взаимодействия с алкенами методами молекулярной фемтосекундной спектроскопии и квантовой химии на различных уровнях – от теории функционала плотности до метода связанных кластеров.

2. Изучение генерации сульфонилнитренов из *n*-бромфенил-, *n*-толил- и метилсульфонилазидов методом фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением позволило зарегистрировать электронно-возбужденное состояние S_1 *n*-бромфенилсульфонилазида азиды с константой скорости распада в CH_2Cl_2 21 ± 3 пс, которая коррелирует с константами скоростей образования синглетного нитрена $^1(\text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}) \sim 20$ пс и продукта перегруппировки Курциуса $\text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{SO}_2$ 17 ± 1 пс. Время жизни релаксированных синглетных нитренов $^1(\text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N})$ и $^1(\text{ToI}^p\text{SO}_2\text{N})$ в CCl_4 составляет 0.75 ± 0.10 и 0.66 ± 0.10 нс, соответственно. Время жизни триплетных нитренов превышает 3 нс, а константы их образования коррелируют с временами жизни соответствующих синглетных нитренов. Константа скорости образования триплетного метилсульфонилнитрена $^3(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N})$ в CH_2Cl_2 составляет 34 ± 3 пс, тогда как синглетный метилсульфонилнитрен не зафиксирован.

3. Показано, что метод функционала плотности B3LYP/6-31+G(d) дает энергии синглет-триплетного расщепления карбенов и нитренов, близкие к вычисленным с помощью времязатратных высокоуровневых методов.

4. Теоретический анализ сечений поверхности потенциальной энергии при генерации сульфонилнитренов путем элиминирования молекул N_2 , HCl , NaCl , H_2O и ArX из соответствующих прекурсоров (RSO_2N_3 , RSO_2NHHal , $\text{RSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Hal}$, RSO_2NHOH , $\text{ArX}=\text{NSO}_2\text{R}$) на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) показал, что формирующийся вначале синглетный нитрен претерпевает интеркомбинационную конверсию в триплетное состояние $S \rightarrow T$ или перегруппировку псевдо-Курциуса/Гофмана в *N*-сульфониламин $\text{RN}=\text{SO}_2$. Энергия активации образования нитренов увеличивается в ряду: сульфолимино- λ^3 -броманы ($12 \div 25$ ккал/моль) < -иоданы ($15 \div 30$ ккал/моль) < сульфолиазидазы ($35 \div 40$ ккал/моль) \ll *N*-натрий-*N*-хлор- (~ 60 ккал/моль) \approx *N*-хлор- (~ 65 ккал/моль) \approx *N*-гидроксисульфонилазиды ($60 \div 75$ ккал/моль).

5. Теоретический анализ взаимодействия сульфонилнитренов RSO_2N ($\text{R} = \text{CF}_3$, CH_3 , ToI^p) с этиленом на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) показал, что синглетные нитрены экзотермично ($-83 \div -90$ ккал/моль) присоединяются к этилену, образуя *N*-сульфонилазиридины, как кинетически контролируемые продукты. Последние способны претерпевать экзотермическое раскрытие цикла с образованием термодинамически контролируемых продуктов – *N*-этилиденсульфонилазидов. Триплетные сульфонилнитрены реагируют с этиленом по пути *C*-присоединения или отрыва атома водорода. Показано, что триплетный аддукт, в зависимости от конформации, может превращаться как в *N*-сульфонилазирин, так и в *N*-этилиденсульфонилазид. Отрыв атома водорода от этилена приводит к образованию *N*-винилсульфонилазидов. Активационный барьер отрыва атома водорода на $7 \div 36$ ккал/моль выше, чем для *C*-присоединения, поэтому кинетически предпочтительным процессом является *C*-присоединение. Учет влияния неспецифической сольватации среды

методом РСМ в реакции этилена с трифторметилсульфонилнитреном выявил лишь незначительное изменение относительных энергий интермедиатов и продуктов.

6. Теоретическое исследование взаимодействия нитрена $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ с *s-цис*- и *s-транс*-1,3-бутадиеном на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) показало, что образуется продукт [1+2]-циклоприсоединения, *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридин. В случае синглетного нитрена процесс его образования протекает безбарьерно и одностадийно, а в случае триплетного – постадийно. Продукт [1+4]-циклоприсоединения, *N*-(трифторметил)сульфонил-3-пирролин, образуется из *N*-(трифторметил)сульфонил-2-винилазиридина в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки, а не путем одностадийного [1+4]-циклоприсоединения $^1(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к 1,3-бутадиену или внутримолекулярной рекомбинации радикальных центров в синглетном состоянии аддукта *C*-присоединения $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$ к 1,3-бутадиену после его интеркомбинационной конверсии.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Kuzmin, A. V. Exploring Photochemistry of *p*-Bromophenylsulfonyl, *p*-Tolylsulfonyl and Methylsulfonyl Azides by Ultrafast Time-Resolved UV pump – IR Probe Spectroscopy and Computational Algorithms / A. V. Kuzmin, C. Neumann, L. J. G. W. van Wilderen, B. A. Shainyan, J. Bredenbeck // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18, № 12. – P. 8662-8672.

2. Kuzmin, A. V. Computational Study of Singlet and Triplet Sulfonylnitrenes Insertion into the C–C or C–H Bonds of Ethylene / A. V. Kuzmin, B. A. Shainyan // *J. Phys. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 27, № 10. – P. 794-802.

3. Shainyan, B. A. Computational Study of Singlet and Triplet Sulfonylnitrenes Insertion into 1,3-Butadienes: 1,2- or 1,4-Cycloaddition? / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin // *J. Phys. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 27, № 6. – P. 527-531.

4. Shainyan, B. A. Sulfonyl Nitrenes from Different Sources: Computational Study of Formation and Transformations / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin // *J. Phys. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 27, № 2. – P. 156-162.

5. Shainyan, B. A. Carbenes and Nitrenes. An Overview / B. A. Shainyan, A. V. Kuzmin, M. Yu. Moscalik // *Computational and Theoretical Chemistry.* – 2013. – Vol. 1006. – P. 52-61.

6. Кузьмин, А. В. Изучение фотохимии арилсульфонил- и метилсульфонил-азидов методами фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии и квантово-химических вычислений. Материалы IV Всероссийской конференции по органической химии / А. В. Кузьмин. – Москва, Россия. – 2015. – С. 178.

7. Кузьмин, А. В. Изучение фотохимии арилсульфонил- и метилсульфонил-азидов методом фемтосекундной ИК спектроскопии. Материалы XIX Молодёжной конференции-школы по органической химии кластера конференций «Оргхим-2016» / А. В. Кузьмин. – Санкт-Петербург, Россия. – 2016. – С. 132-133.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.