

*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 9<sup>00</sup> 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  $\Delta E_{ST}$ . Провести сравнительную оценку величины  $\Delta E_{ST}$  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*-гидрокисульфониамиды, а также сульфонилимино- $\lambda^3$ -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  $\Delta E_{ST}$  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  $\Delta E_{ST}$  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*-сульфонаминов  $RN=SO_2$ . Показано, что активационные барьеры образования сульфонилнитренов увеличиваются в ряду: сульфолимино- $\lambda^3$ -броманы ( $12 \div 25$  ккал/моль) < -иоданы ( $15 \div 30$  ккал/моль) < сульфолазиды ( $35 \div 40$  ккал/моль) << *N*-натрий-*N*-хлор- ( $\sim 60$  ккал/моль)  $\approx$  *N*-хлор- ( $\sim 65$  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  $N$ -сульфонилазиридина, 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 $\Delta E_{ST}$ 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  $\Delta E_{ST}$  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  $\Delta E_{ST}$  резко уменьшается при переходе от метилена (13)<sup>\*</sup> к метилкарбену (6) и далее по мере увеличения длины алкильного радикала (2, СНВu<sup>n</sup>). Простейшие представители моно- и дигалогенкарбенов характеризуются синглетным основным состоянием, при этом  $\Delta E_{ST}$  имеет большие абсолютные значения для дигалогенкарбенов и увеличивается с возрастанием порядкового номера галогена (–52 CF<sub>2</sub>; –18 CCl<sub>2</sub>; –15 CBr<sub>2</sub>). Для карбенов с атомом галогена удаленным от секстетного центра влияние природы и числа атомов галогена C(H)CH<sub>n</sub>Hal<sub>3-n</sub> на величину  $\Delta E_{ST}$  носит нелинейный характер (от –0.1 C(H)CH<sub>2</sub>F до 11 C(H)CF<sub>3</sub>), 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 (СНСX<sub>3</sub> → ХНС=СХ<sub>2</sub>, где X = Cl, Br). В случае синглетного C(H)CHF<sub>2</sub> оптимизация геометрии приводит к 1,2-миграции атома водорода и образованию СН<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>. 1,2-Миграция атома водорода/галогена не обнаружена для моно- C(H)CH<sub>2</sub>X и дигалогенметилкарбенов C(H)CHX<sub>2</sub>, где X = Cl, Br и трифторметилкарбена.

Результаты расчетов  $\Delta E_{ST}$  некоторых O-, S-, N- и Si-содержащих карбенов показывают, что кислородсодержащие карбены C(H)OR имеет синглетное основное состояние (–24 R = H), а величина  $\Delta E_{ST}$  незначительно увеличивается с ростом R. Аналогичная ситуация наблюдается и для меркапто- C(H)SR (–20 R = H) и аминокарбенов C(H)NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (–41 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H). Ацил- и силлилкарбены, напротив, более стабильны в триплетном состоянии (от 4 C(H)C(O)Me до 18 C(H)C(O)F; 22 C(H)SiH<sub>3</sub>).

#### 1.2. Нитрены

Основное состояние имидогена NH – триплет (51). Алкилнитрены NCH<sub>2</sub>R в синглетном состоянии перегруппировываются в имины HN=CHR, поэтому  $\Delta E_{ST}$  определить не удалось. Галогеннитрены имеют триплетное основное состояние и характеризуются высокими значениями  $\Delta E_{ST}$  (38 NBr; 46 NF). Галогеналкилнитрены NCH<sub>n</sub>X<sub>n-3</sub> (где X = F, Cl, Br; n = 0, 1, 2) также стабильны в триплетном состоянии (25 ÷ 42). 1,2-Миграция атома водорода обнаружена при оптимизации геометрии синглетных NCHF<sub>2</sub> и NCH<sub>2</sub>F, тогда как в случае NCHCl<sub>2</sub> наблюдается 1,2-миграция

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

атома хлора. Основным состоянием оксинитренов NOR, где R = H (20), CH<sub>3</sub> (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<sub>СТ</sub> принимает большие отрицательные значения, а абсолютное значение растет вместе с донирующей способностью аминного атома (-42 NNHNH<sub>2</sub>; -15 NNH<sub>2</sub>). Ацилнитрены NC(O)R характеризуются триплетным основным состоянием (от 4 NC(O)R до 15 NC(O)F).

### 1.3. Сульфонилнитрены

Сульфонилнитрены NSO<sub>2</sub>R имеют триплетное состояние в качестве основного и средние значения ΔE<sub>СТ</sub>. При этом ΔE<sub>СТ</sub> 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.

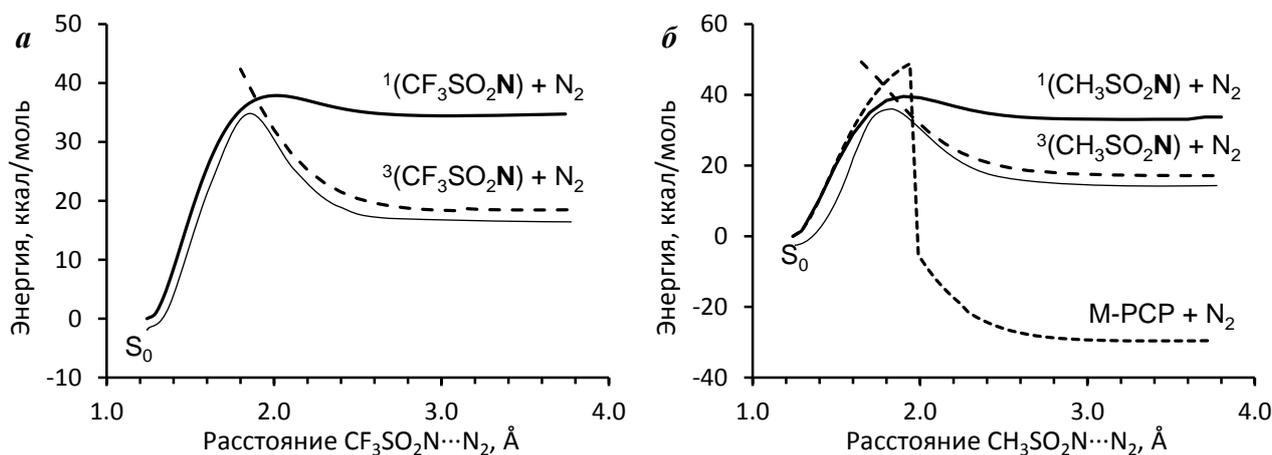
## 2. Формирование сульфонилнитренов из различных прекурсоров (теоретический анализ)

Теоретическое изучение генерации сульфонилнитренов NSO<sub>2</sub>R (где R = CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Tol<sup>p</sup>) выполнено на примере сульфоилазидов RSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, N-хлорсульфонамидов RSO<sub>2</sub>NHCl, их солей RSO<sub>2</sub>N(Na)Cl, N-гидроксисульфонамидов RSO<sub>2</sub>NHOH, сульфонилимино-λ<sup>3</sup>-иоданов RSO<sub>2</sub>N=I<sup>p</sup> и -броманов RSO<sub>2</sub>N=BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub><sup>p</sup>. Для данных прекурсоров были построены сечения ППЭ при генерации синглетных и триплетных сульфонилнитренов путем пошагового элиминирования молекул N<sub>2</sub>, HCl, NaCl, H<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub> из RSO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (S<sub>0</sub>) для R = CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Tol<sup>p</sup> похожи; активационные барьеры формирования синглетных нитренов <sup>1</sup>(RSO<sub>2</sub>N) составляют ~40, а триплетных <sup>3</sup>(RSO<sub>2</sub>N) – ~35 ккал/моль. Увеличение расстояния N<sub>α</sub>...N<sub>β</sub> в CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N<sub>α</sub>=N<sub>β</sub>N<sub>γ</sub> 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, CH<sub>3</sub>N=SO<sub>2</sub> (M-PCP). Образование <sup>1</sup>(RSO<sub>2</sub>N) и <sup>3</sup>(RSO<sub>2</sub>N) происходит эндотермически (~33 и ~16), а RN=SO<sub>2</sub> 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 электроноакцепторных  $R$ . 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  $RSO_2NHCl$ .

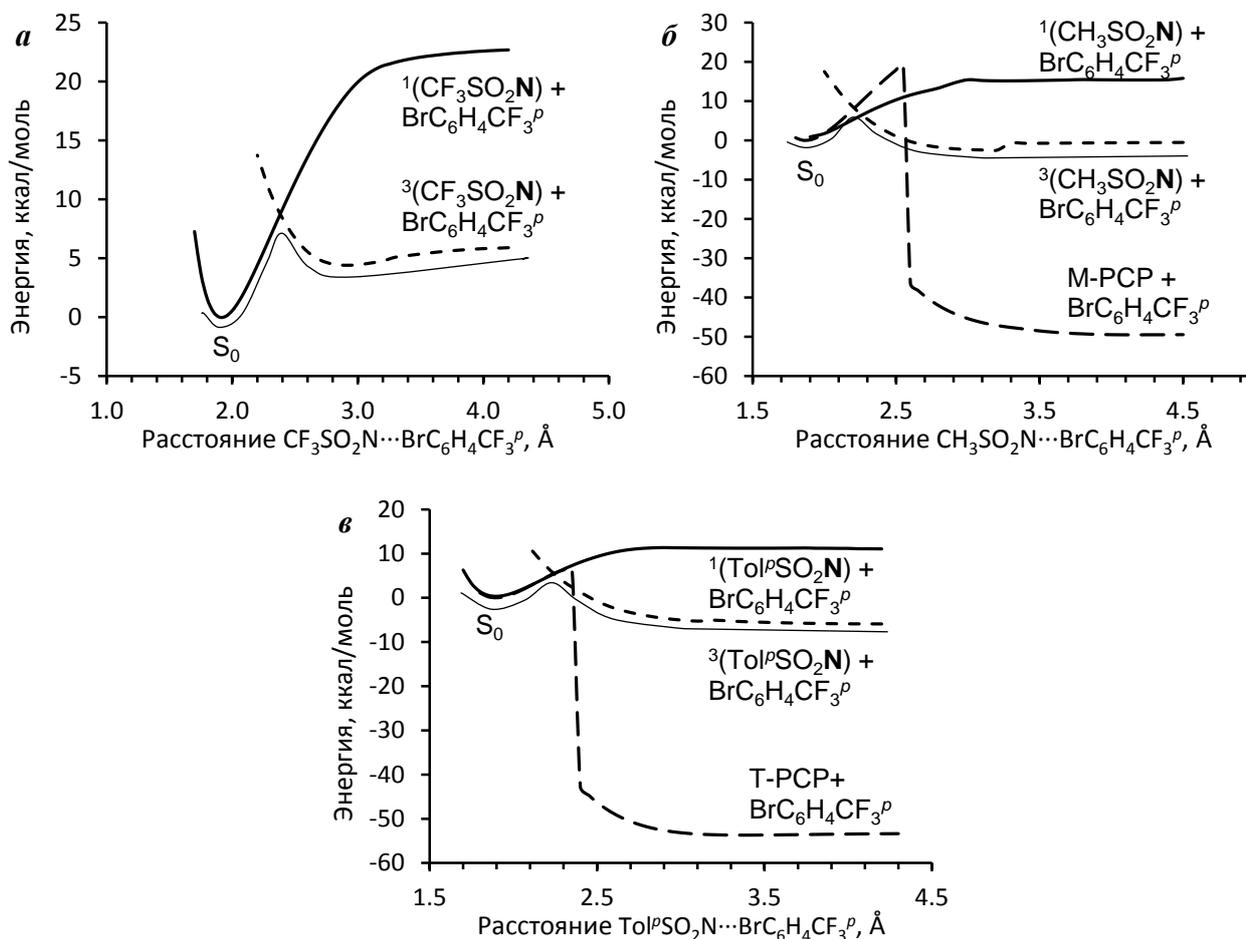
Спонтанная перегруппировка псевдо-Гофмана наблюдается также при увеличении расстояния  $N \cdots Vq$  в  $Tol^pSO_2N \cdots (OH)Vq$ , продукт которой ( $Tol^pN=SO_2$ ) лежит на 20 ккал/моль ниже своего прекурсора. Тепловые эффекты реакции для  $R = CF_3$  и  $CH_3$  составляют –21 и –8 ккал/моль, соответственно. 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  $\sim 60$  ( $\text{CF}_3$ ) и  $75$  ккал/моль ( $\text{CH}_3$ ). Синглетные нитрены  $^1(\text{RSO}_2\text{N})$  лежат на  $60$ ,  $49$  и  $53$  ккал/моль выше исходных  $\text{RSO}_2\text{NHOH}$ .

Следует отметить, что энергетические барьеры образования синглетных нитренов  $^1(\text{RSO}_2\text{N})$  из  $\text{RSO}_2\text{NHOH}$ ,  $\text{RSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl}$  и  $\text{RSO}_2\text{NHOH}$  достаточно велики и превышают таковые разложения азидов на  $30 \div 35$  ккал/моль и  $N$ -сульфониламино- $\lambda^3$ -броманов и -иоданов на  $\sim 50$  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  $\text{RSO}_2\text{N}$  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  $33$  ( $\text{CF}_3$ ),  $15$  ( $\text{CH}_3$ ) и  $11$  ккал/моль ( $\text{ToI}^p$ ) выше исходных броманов. Триплетные нитрены  $^3(\text{RSO}_2\text{N})$  лежат на  $6$  ккал/моль ( $\text{CF}_3$ ) выше, а для  $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$  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)  $\text{CH}_3$  и (3)  $\text{ToI}^p$ .

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.

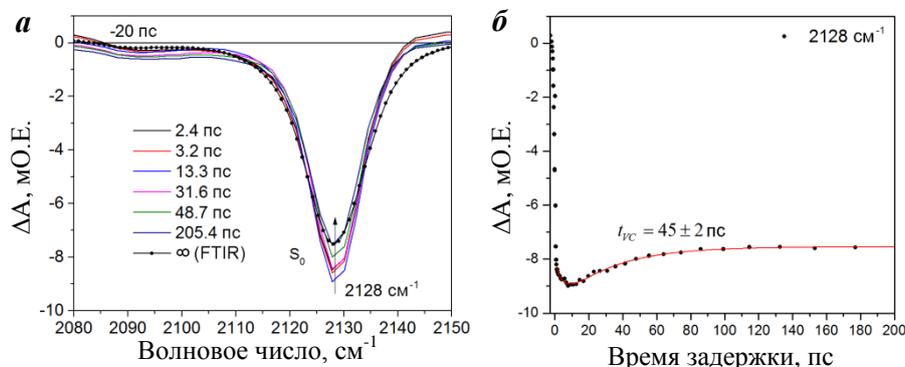
Энергетические профили элиминирования иодбензола из  $RSO_2N=IPh$  аналогичны таковым  $RSO_2N=BrC_6H_4CF_3^P$ . Различия заключаются лишь в значениях относительных энергий нитренов и  $RN=SO_2$ . Синглетные нитрены  $^1(RSO_2N)$  лежат на 33 ( $CF_3$ ), 25 ( $CH_3$ ) и 23 ккал/моль ( $Tol^P$ ), а триплетные 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  $\Delta E_{IS}^\ddagger$  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  $2128\text{ см}^{-1}$  ( $CCl_4$ ), 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.

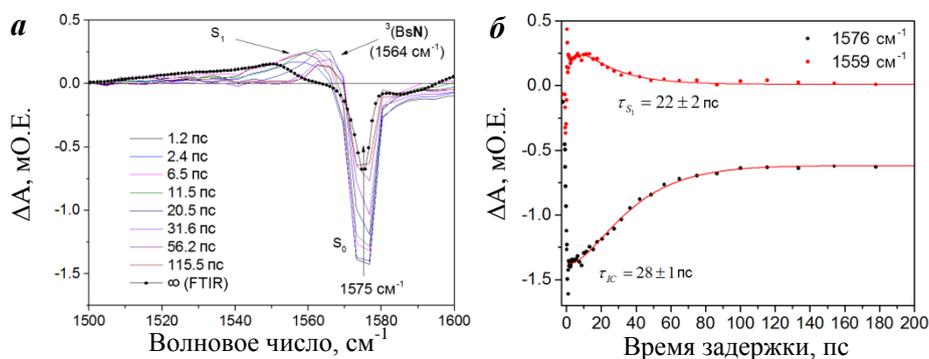


**Рис. 3.** (а) ИК спектры с различной временной задержкой при фотолизе  $BsN_3$  в  $CCl_4$  ( $\lambda_{ex} = 267$  нм); (б) кинетическая кривая реверсии  $S_0$  состояния  $BsN_3$  при  $2128\text{ см}^{-1}$ .

### 3.2. Область валентного колебания ароматического кольца (1500–1600 см<sup>-1</sup>)

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  $1575\text{ см}^{-1}$  и имеет временную константу внутренней конверсии  $\tau_{IC}(CH_2Cl_2) = 28 \pm 1$  пс, которая согласуется с таковой  $\nu(N_3)$  колебания ( $31 \pm 1$  пс).

Полоса положительной интенсивности в ИК спектре с максимумом при  $1559\text{ см}^{-1}$ , детектируемый в первые 30 пс, соответствует  $S_1$   $BsN_3$ . Время жизни  $S_1$   $BsN_3$  составляет  $\tau_{S_1}(CH_2Cl_2) = 22 \pm 2$  пс и хорошо коррелирует с временной константой  $\tau_{IC}(CH_2Cl_2) = 28 \pm 1$  пс для  $S_0$   $BsN_3$  в данном спектральном диапазоне. Устойчивый сигнал с максимумом при  $1564\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый в интервале 50 пс – 3 нс, принадлежит триплетному нитрену  $^3(BsN)$  на основании квантово-химических расчетов полос колебаний и его отсутствию в ИК спектре по окончании лазерного эксперимента (FTIR, рис. 4а).



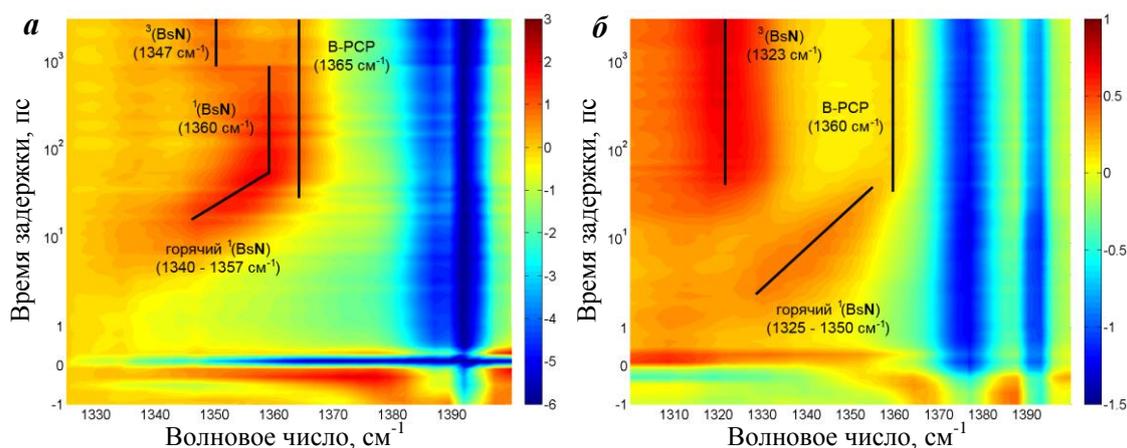
**Рис. 4.** (а) ИК спектры с различной временной задержкой в диапазоне 1500–1600 см<sup>-1</sup> при облучении  $BsN_3$  в  $CH_2Cl_2$ ; (б) кинетические кривые полос при  $1576\text{ см}^{-1}$  ( $S_0$   $BsN_3$ ) и  $1559\text{ см}^{-1}$  ( $S_1$   $BsN_3$ ) в  $CH_2Cl_2$ .

### 3.3. Область валентного колебания $SO_2$ группы ( $\nu^{as}$ , 1300–1400 см<sup>-1</sup>)

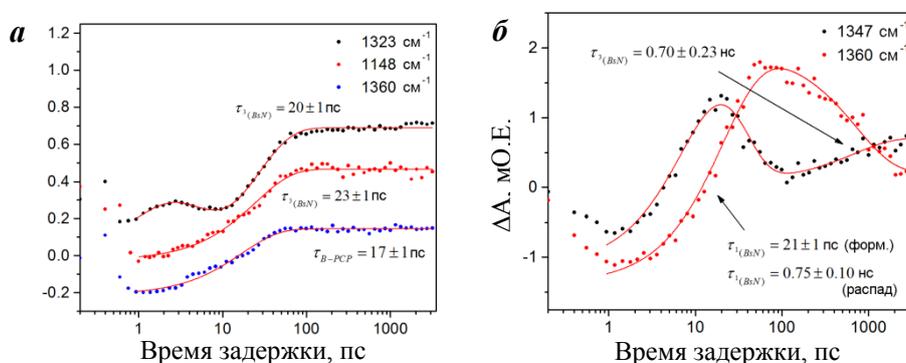
В данном спектральном диапазоне (рис. 5) наблюдается две полосы отрицательной интенсивности исходного  $BsN_3$ , соответствующие  $\nu^{as}(SO_2)$  и  $\nu_2(N_3)$  при  $1377$  и  $1393\text{ см}^{-1}$  ( $CH_2Cl_2$ ) и  $1391$  и  $1387\text{ см}^{-1}$  ( $CCl_4$ ). При этом формирование электронно-возбужденных 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  $^1(BsN)$ . Ввиду избытка энергии, полученной азидом при возбуждении, над необходимой для образования  $^1(BsN)$ , последний “рождается” в виде колебательно-горячего состояния и далее релаксирует (рис. 5). В  $CCl_4$  время жизни синглетных арилсульфонилнитренов  $^1(BsN)$  и  $^1(TsN)$  существенно больше, чем колебательно горячих. Временные константы формирования релаксированных  $^1(BsN)$  и  $^1(TsN)$  составляют  $\sim 20$  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  $\nu^{as}(SO_2)$   $^3(BsN)$  (рис. 6) и  $^3(TsN)$  формируются с временными

константами интеркомбинационной конверсии  $\tau_{ISC} \sim 20$  пс ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и  $0.70 \pm 0.23$  и  $0.44 \pm 0.26$  нс ( $\text{CCl}_4$ ), соответственно.



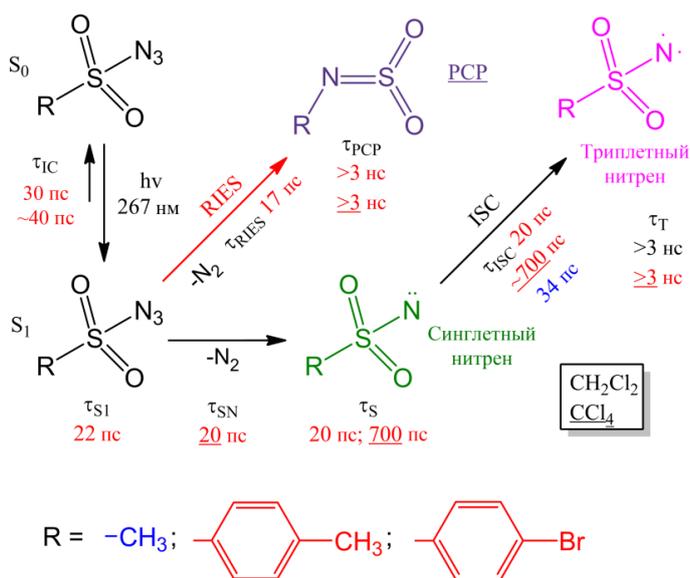
**Рис. 5.** 3D-ИК спектры полученные при фотолизе  $\text{BsN}_3$  в (а)  $\text{CCl}_4$  и (б)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 267$  нм) в области  $1320(1300) - 1400$   $\text{cm}^{-1}$ .



**Рис. 6.** (а) Кинетические кривые полос при  $1323$   $\text{cm}^{-1}$   $\{^3(\text{BsN})$  и пик горячего синглетного нитрена},  $1148$   $\text{cm}^{-1}$   $\{v^8(\text{SO}_2), ^3(\text{BsN})\}$  и  $1360$   $\text{cm}^{-1}$  (B-PCP) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (б) кинетические кривые полос при  $1360$   $\text{cm}^{-1}$  {релаксированный  $^1(\text{BsN})$ } и  $1347$   $\text{cm}^{-1}$  {пик горячего синглетного нитрена и  $^3(\text{BsN})$ } в  $\text{CCl}_4$ .

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  $1365$  ( $\text{CCl}_4$ ) и  $1360$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , см. рис. 5). Полоса при  $1365$   $\text{cm}^{-1}$  значительно перекрывается с полосой  $^1(\text{BsN})$ , поэтому временная константа формирования B-PCP определена только в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , где составляет  $17 \pm 1$  пс (рис. 6) и хорошо коррелирует с временем жизни  $S_1$  состояния  $\text{BsN}_3$ . 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  $\text{TsN}_3$  показало сходство с таковой  $\text{BsN}_3$  вследствие структурного подобия. Однако для  $\text{MsN}_3$  не удалось зарегистрировать полос поглощения ни синглетного нитрена  $^1(\text{MsN})$ , ни M-PCP. Для  $\text{MsN}_3$  также не наблюдается внутренняя конверсия. Тем не менее, устойчивый сигнал ( $>3$  нс) положительной интенсивности обнаружен в области  $v^8(\text{SO}_2)$  при  $1134$   $\text{cm}^{-1}$



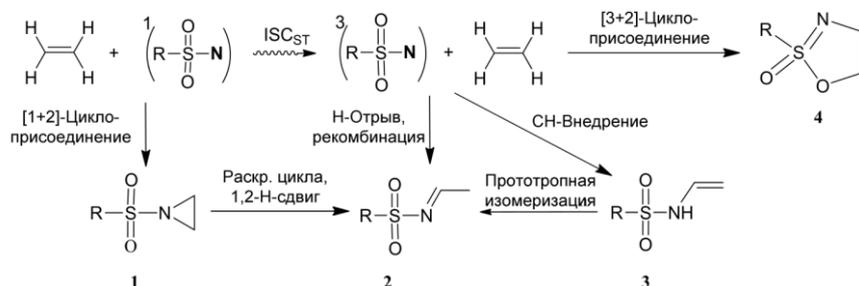
**Рис. 7.** Механизм фотохимических превращений сульфонилнитренов при облучении 267 нм УФ светом.

( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), соответствующий образованию триплетного нитрена  $^3(\text{MsN})$ , временная константа формирования которого  $\tau_{\text{ISC}} = 34 \pm 3$  пс. Суммарная схема фотохимических превращений исследованных сульфонилнитренов приведена на рис. 7.

#### 4. Взаимодействие сульфонилнитренов с этиленом

Механизм взаимодействия синглетных и триплетных сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$ , где  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ , с этиленом изучен методом  $\text{V3LYP/6-311++G(d,p)}$ . Несмотря на кажущуюся простоту реакционной системы, в которой, на первый взгляд, могут протекать лишь реакции  $\text{C}$ -

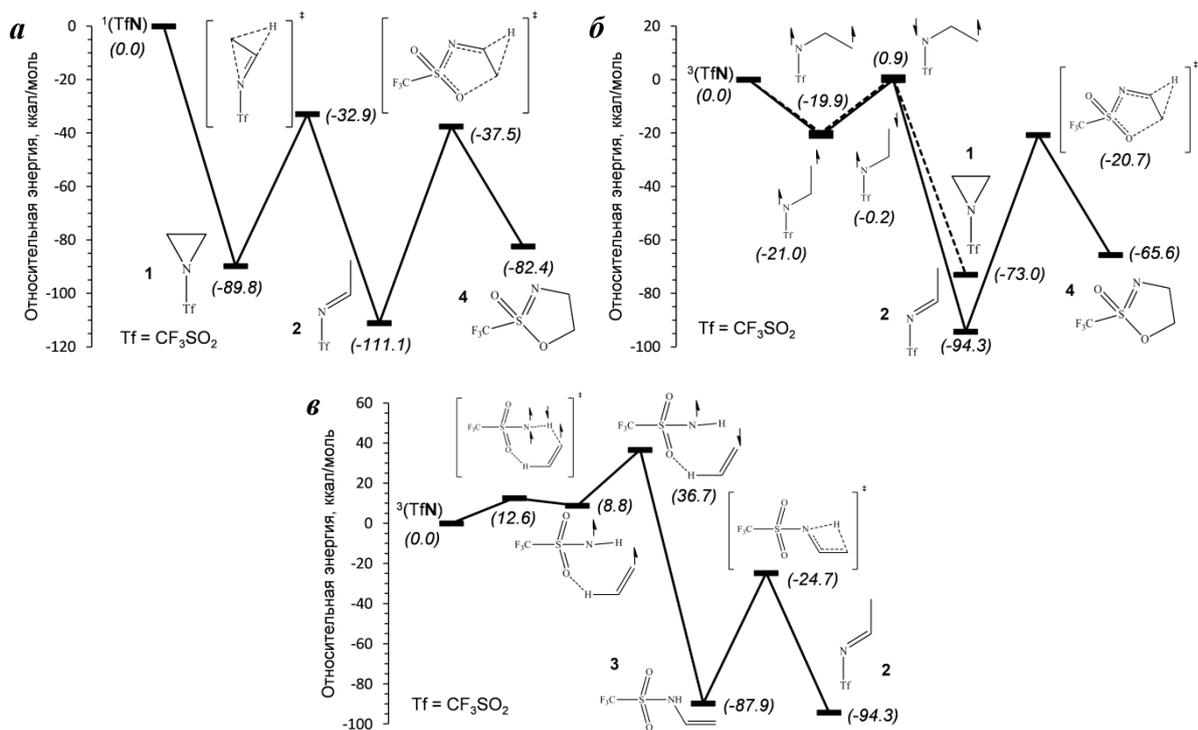
присоединения и отрыва атома водорода, показана теоретическая возможность формирования целого ряда продуктов:  $N$ -сульфонилазиридинов (**1**),  $N$ -этилиденсульфонамидов (**2**),  $N$ -винилсульфонамидов (**3**) и 4,5-дигидро-1,2,3-оксазидин-2-оксидов (**4**) (рис. 8).



**Рис. 8.** Продукты взаимодействия сульфонилнитренов с этиленом.

Образование  $N$ -сульфонилазиридинов **1** из этилена и синглетных сульфонилнитренов  $^1(\text{RSO}_2\text{N})$  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** ( $\text{ПС}_{1,2}$ ) путем увеличения расстояния между атомами  $\text{N}$  и  $\text{C}(1)$  в **1** привели к нахождению нового локального минимума, соответствующего 4,5-дигидро-1,2,3-оксазидин-2-оксиду **4** ( $\text{ПС}_{1,4}$  обнаружено только для  $\text{R} = \text{CF}_3$ ), в то время как  $\text{ПС}_{1,2}$  обнаружено для всех  $\text{R}$ .

Высокие активационные барьеры образования **2** из **1** через  $\text{ПС}_{1,2}$  обусловлены: 1) вкладом энергии, необходимой для раскрытия азиридинового кольца и 2) барьером 1,2-миграции атома водорода. Поэтому, несмотря на экзотермичность реакции  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ , высокий энергетический барьер, разделяющий эти две молекулы, делает превращение  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$  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 сульфониленитренов  $^3(\text{RSO}_2\text{N})$  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  $\text{CH}_2$  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  $\sim 1.5$  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  $\text{ToI}^p$  ( $+3$  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  $\text{CH}_3$ ).

Первая стадия отрыва атома водорода триплетными сульфониленитренами проходит через переходное состояние ПС<sub>Н</sub> и приводит к образованию радикальной пары, удерживаемой внутримолекулярной водородной связью, образуемой сульфонильным атомом кислорода и атомом водорода  $\text{CH}_2$  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  $R = CF_3$ ,  $CH_3$  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  $R = CH_3$  и  $Tol^p$ , в то время как для  $R = CF_3$  сильно эндотермична (28 ккал/моль, рис. 9в). Последующая оптимизация геометрии синглетных аддуктов  $^1(\mathbf{6})$  для всех  $R$  приводит к формированию  $N$ -винилсульфонамидов  $\mathbf{3}$  с понижением энергии системы (табл. 1).

Таблица 1

Относительные энергии (ккал/моль) интермедиатов в реакции синглетных и триплетных сульфонилнитренов  $RSO_2N$  ( $R = CF_3, CH_3, Tol^p$ ) с этиленом (B3LYP/6-311++G(d,p))

| Структура  | R      |        |         |
|--|--------|--------|---------|
|  | $CF_3$ | $CH_3$ | $Tol^p$ |
| <i>Присоединение <math>^1(RSO_2N)</math> к этилену</i>         |        |        |         |
| $^1(RSO_2N) + C_2H_4$  | 0.0    | 0.0    | 0.0     |
| <i>N</i> -Сульфоилазиридин <b>1</b>                            | -89.8  | -86.0  | -82.9   |
| ПС <sub>1-2</sub>  | -32.9  | -26.5  | -22.9   |
| ПС <sub>1-4</sub>  | -30.1  | -      | -       |
| <i>N</i> -Этилиденсульфонамид <b>2</b>                         | -111.1 | -107.4 | -104.4  |
| ПС <sub>2-4</sub>  | -37.5  | -28.3  | -24.7   |
| 4,5-Дигидро-1,2,3-оксаиазол-2-оксид <b>4</b>                   | -82.4  | -78.0  | -76.2   |
| <i>C-Присоединение <math>^3(RSO_2N)</math> к этилену</i>       |        |        |         |
| $^3(RSO_2N) + C_2H_4$  | 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 <b>2</b>                         | -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 <b>1</b>                            | -73.0  | -69.4  | -65.8   |
| <i>Отрыв атома водорода <math>^3(RSO_2N)</math> от этилена</i> |        |        |         |
| ПС <sub>H</sub>  | 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 <b>3</b>                            | -87.9  | -84.3  | -81.5   |
| ПС <sub>3-2</sub>  | -24.7  | -20.0  | -17.6   |
| <i>N</i> -этилиденсульфонамид <b>2</b>                         | -94.3  | -90.8  | -87.3   |

Перегруппировка  $N$ -винилсульфонамидов **3** в  $N$ -этилиденсульфонамиды **2** протекает путем 1,3-миграции атома водорода через ПС<sub>3-2</sub> ( $\Delta E^\ddagger_{3 \rightarrow 2} \approx 65$  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.

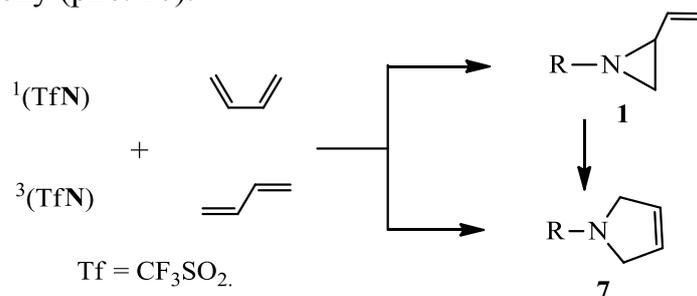
Сравнение результатов в табл. 1 показывает, что взаимодействие этилена с триплетными сульфонилнитренами по пути  $C$ -присоединения ( $\Delta E^\ddagger < 7$  ккал/моль)

термодинамически более предпочтительно над отрывом атома водорода ( $\Delta E^\ddagger = 15 \div 36$  ккал/моль) на  $\sim 36$  ( $\text{CF}_3$ ) и 11 ккал/моль ( $\text{CH}_3$  и  $\text{ToI}^p$ ).

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).



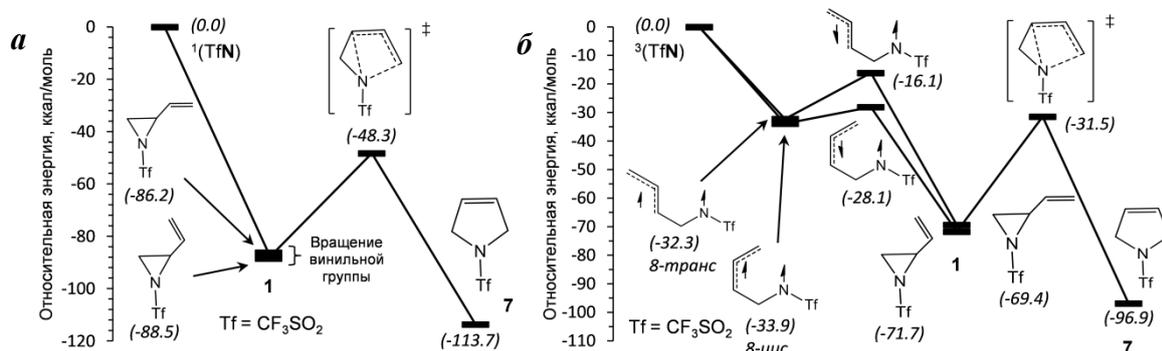
**Рис. 10.** Продукты взаимодействия  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$  с *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиеном.

[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  $\text{ПС}_{1.7}$  ( $\Delta E_{1.7}^\ddagger \approx 40$  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**.

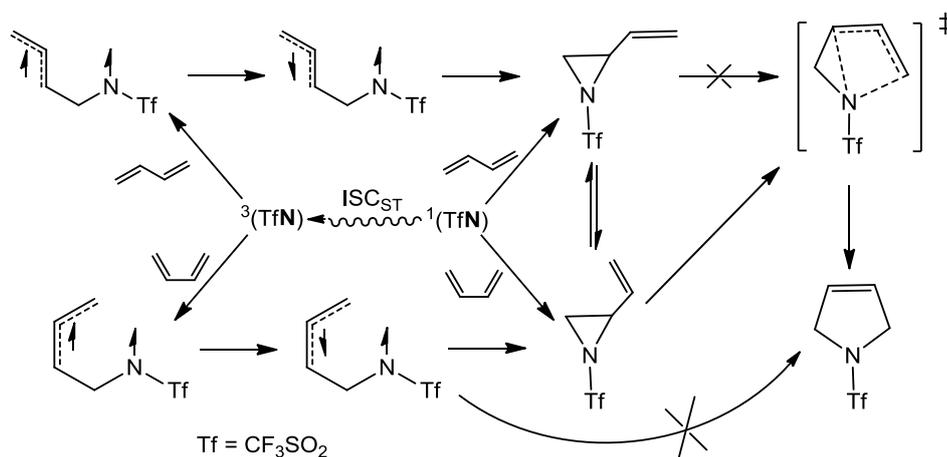
Присоединение  $^3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})$  к *s*-*цис*- и *s*-*транс*-1,3-бутадиену приводит к формированию дирадикалов **8-цис** и **8-транс** экзотермически (рис. 11б). Барьер вращения терминальной винильной группы  $\text{C}(3)=\text{C}(4)$  вокруг  $\text{C}(2)\text{--C}(3)$  связи в **8** составляет  $\sim 15$  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  $\pi$ -аллильным радикалом, спиновая электронная плотность в котором локализована на C(2) и C(4) атомах ( $\sim 0.73$  и  $\sim 1.0$ ; 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $21 \pm 3$  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  $\text{Br}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{SO}_2$   $17 \pm 1$  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  $\text{CCl}_4$  составляет  $0.75 \pm 0.10$  и  $0.66 \pm 0.10$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  составляет  $34 \pm 3$  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  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ArX}$  из соответствующих прекурсоров ( $\text{RSO}_2\text{N}_3$ ,  $\text{RSO}_2\text{NHHal}$ ,  $\text{RSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Hal}$ ,  $\text{RSO}_2\text{NHOH}$ ,  $\text{ArX}=\text{NSO}_2\text{R}$ ) 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- $\lambda^3$ -броманы ( $12 \div 25$  ккал/моль) < -иоданы ( $15 \div 30$  ккал/моль) < сульфолиазидазы ( $35 \div 40$  ккал/моль)  $\ll$  *N*-натрий-*N*-хлор- ( $\sim 60$  ккал/моль)  $\approx$  *N*-хлор- ( $\sim 65$  ккал/моль)  $\approx$  *N*-гидроксисульфонилазиды ( $60 \div 75$  ккал/моль).

5. Теоретический анализ взаимодействия сульфонилнитренов  $\text{RSO}_2\text{N}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{ToI}^p$ ) 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*-этилиденсульфонамидов. 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*-этилиденсульфонамид. Отрыв атома водорода от этилена приводит к образованию *N*-винилсульфонамидов. 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-винилазирин. 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.*