

Ю. Б. Высоцкий, В. С. Брянцев, О. А. Горбань

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, АРОМАТИЧНОСТЬ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБЕНОВЫХ,
РАДИКАЛЬНЫХ И ИОННЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ
ИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА, ИХ ОКСО- И ТИОАНАЛОГОВ***

В связанном варианте π -электронной теории возмущений в уравнениях неограниченного метода Хартри–Фока рассмотрено влияние бензаннелирования, фенильного замещения у атома азота, протонирования по карбеновому атому углерода, ионизации, а также состояния карбенового центра (σ^2 - или π^2 -) на электронную структуру, диамагнитные восприимчивости, навесные π -электронные кольцевые токи, химические сдвиги ядер ^1H , ^{13}C , ^{14}N и энергии низших электронных переходов имидазол-2-илиденов, а также их оксо- и тиоаналогов. Сопоставлены рассчитанные и экспериментальные данные.

Ключевые слова: карбены, ароматичность, диамагнитные восприимчивости, химические сдвиги, электронная структура, электронные спектры.

В 1991 г. появилось первое сообщение [1] о синтезе и препаративном выделении 1,3-диадамантилимидазол-2-илидена, стабильного нуклеофильного карбена, который может быть перекристаллизован при температуре 240–241 °С без разложения. В последующие годы были успешно синтезированы и выделены другие производные имидазол-2-илидена с менее объемными заместителями [2–4] (например, 1,3-диметилимидазол-2-илиден). Это свидетельствует о том, что высокая стабильность таких соединений обусловлена не столько стерическими, сколько электронными факторами.

В свою очередь, данные исследования стимулировали большое число работ, посвященных квантово-химическому исследованию геометрической и электронной структуры синглетных нуклеофильных гетерокарбенов (см., например, [5–10]). Согласно данным [5, 6], π -электронная делокализация не является решающим фактором в стабилизации карбенов имидазол-2-илиденового типа. Однако последующий анализ распределения электростатического потенциала, термодинамических и магнитных характеристик показал [7–10], что данные карбены, а также соответствующие им оксо- и тиоаналоги обладают дополнительной стабилизацией по сравнению с насыщенными и ациклическими карбенами, хотя, разные критерии приводят к различным оценкам их "ароматичности".

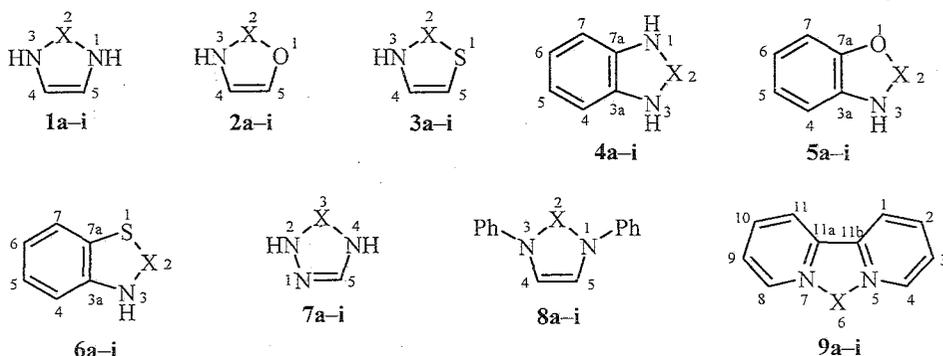
* Результаты работы частично доложены на 1-й Всероссийской конференции по химии гетероциклов, Суздаль, 2000 г.

В последнее время в масс-спектрах зафиксированы устойчивые пики, соответствующие катион-радикалу тиазол-2-илидена [11], зафиксированы спектры ЭПР ряда анион-радикал-карбенов [12], поэтому не исключено, что данные частицы также обладают ароматическими свойствами и могут участвовать в качестве интермедиатов в различных химических процессах. В этой связи представляет несомненный интерес сравнение их физико-химических свойств со свойствами как нейтральных карбенов, так и некарбеновых реакционноспособных частиц.

Целью настоящей работы является исследование в рамках связанного варианта теории возмущений ограниченным (для замкнутых) и неограниченным (для незамкнутых электронных оболочек) методами Хартри–Фока влияния состояния карбенового центра (σ^2 -, π^2 -карбен), общего заряда системы, типа гетероатома, эффектов N-фенильного замещения и бенз-аннелирования на различные молекулярные физико-химические свойства указанных в названии илиденов, а также сопоставление их с соответствующими радикалами и ионами.

Как было показано в [13–16], физико-химические свойства и термические перегруппировки плоских синглетных π -электронных моноциклических карбенов, нафтил- и фенилкарбенов, имеющих лакуну как в π -, так и в σ -оболочке, достаточно адекватно могут быть описаны в рамках π -электронного приближения. В этом случае кулоновский интеграл карбенового атома W_C в зависимости от своего состояния (для σ^2 -карбена $n = 0$, а для π^2 -карбена $n = 2$) связан с кулоновским интегралом атома углерода W_C , поставляющего в π -систему один электрон, следующим соотношением: $W_C = W_C - (-1)^{n/2} \cdot \Gamma_{C'C}$. При этом резонансные интегралы и интегралы межэлектронного взаимодействия $\Gamma_{C'C}$ полагались не зависящими от типа атома углерода. Параметры π -электронного гамильтониана для атомов азота, кислорода и серы отвечают принятым в [17, 18]. Диамагнитные восприимчивости и π -электронные кольцевые токи, как и ранее, рассчитывались по методике работы [19], энергии синглетных и дублетных переходов – как собственные числа стабильности основного Хартри–Фока состояния [20, 21], а триплетные – в приближении Тамма–Данкова [20]. Использовалась стандартная программа расчета физико-химических характеристик систем с сопряженными связями в связанном варианте π -электронной теории возмущений неограниченного метода Хартри–Фока [21].

В работе рассмотрены следующие карбены: имидазол-2-илиден (1), оксазол-2-илиден (2), тиазол-2-илиден (3), бензимидазол-2-илиден (4), бензоксазол-2-илиден (5), бензтиазол-2-илиден (6), 1,2,4-триазол-3-илиден (7), N,N-дифенилимидазол-2-илиден (8) и дипиридо[с,е]имидазол-6-илиден (9). Для сравнения кроме реально существующих ароматических σ^2 -гетерокарбенов (соединения 1a–9a) были рассчитаны π^2 -карбены (1d–9d), а также соответствующие им катион-радикалы (1b, e–9b, e), анион-радикалы (1c, f–9c, f), радикалы (1g–9g) и ионы с замкнутой электронной оболочкой (соединения 1h, i–9h, i).



a X = σ^2 C: (σ^2 -карбен); b X = σ^2 C⁺ (σ^2 -катион-радикал карбен); c X = σ^2 C⁻ (σ^2 -анион-радикал карбен); d X = π^2 C: (π^2 -карбен); e X = π^2 C⁺ (π^2 -катион-радикал-карбен); f X = π^2 C⁻ (π^2 -анион-радикал-карбен); g X = C (радикал); h X = C⁺ (катион); i X = C⁻ (анион)

Рассчитаны значения остаточных π -электронных зарядов на атомах имидазольного, оксазольного и тиазольного ядер, являющихся основными структурными фрагментами стабильных синглетных сопряженных гетерокарбенов (табл. 1). Согласно расчетам, независимо от заряда системы все σ^2 -карбены обладают большим отрицательным остаточным π -электронным зарядом на карбеновом атоме, что отвечает экспериментальным представлениям о проявлении данными карбенами нуклеофильных свойств [1-4]. При этом на атомах азота и кислорода, наоборот, сосредоточены большие положительные остаточные π -электронные заряды, близкие по значению к зарядам на атоме N в молекуле пиррола ($q_N = 0.371$) и атоме O в молекуле фурана ($q_O = 0.275$), которые при ионизации меняются в меньшей степени, чем заряды на некарбеновых атомах C. Например, заряд на фрагменте C=C в имидазол-2-илидене, равный -0.161 , при переходе к анион-радикалам возрастает по модулю до -0.996 , а в катион-радикал-карбенах он равен $+0.600$, тогда как заряд на атомах азота составляет 0.349, 0.308 и 0.376 соответственно. Отметим, что электронное распределение как в нейтральных σ^2 -карбенах, так и в ион-радикалах, хорошо согласуется с наличием соответствующих резонансных ионных структур.

Бензаннелирование нейтральных σ^2 -гетерокарбенов **1a-3a** по связи 4-5, в отличие от конденсирования по связям 3-4 или 1-5 (приводящего к ощутимому увеличению модуля заряда на карбеновом атоме углерода), ведет к уменьшению (по модулю) остаточного π -электронного заряда на карбеновом атоме углерода и менее выраженному падению на всех остальных атомах гетероядра. В случае же катион- и анион-радикал-карбенов, находящихся как в σ^2 -, так и в π^2 -состоянии, аннелирование по связи 4-5 ведет к некоторому увеличению абсолютного значения заряда на карбеновом центре, т. е. к усилению его "фильности", что наиболее отчетливо видно на примере серосодержащих гетероциклов.

Как показано ранее в [22], параметры электронной структуры оксазольного катиона могут быть приближенно рассчитаны как сумма соответствующих зарядов и порядков связей пиррола и фурана за вычетом отвечающих им значений для аниона циклопентадиенила. В основе этого суперпозиционно-аддитивного подхода лежит предположение об

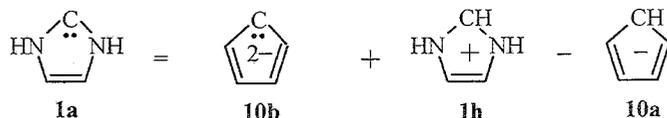
Остаточные π -электронные заряды карбенов и соответствующих им радикалов и ионов (в пятичленном кольце)

Соединение	P_{II}	σ^2 -Карбены			π^2 -Карбены			Радикалы, ионы		
		a	b	c	d	e	f	g	h	i
1	1	0.349	0.376	0.308	0.120	0.287	0.053	0.259	0.403	0.150
	2	-0.535	-0.352	-0.620	0	0.443	0	-0.333	0.178	-1.000
	4	-0.081	0.300	-0.498	-0.120	-0.009	-0.553	-0.093	0.008	-0.150
2	1	0.274	0.270	0.258	0.089	0.202	0.047	0.198	0.291	0.185
	2	-0.498	-0.320	-0.590	0	0.476	0	-0.308	0.237	-0.932
	3	0.351	0.384	0.312	0.124	0.302	0.050	0.266	0.414	0.072
	4	-0.067	0.318	-0.495	-0.103	0.006	-0.557	-0.073	0.014	-0.228
	5	-0.061	0.347	-0.485	-0.110	0.014	-0.540	-0.084	0.045	-0.097
3	1	0.128	0.282	-0.032	-0.071	0.129	-0.215	0.035	0.229	-0.166
	2	-0.492	-0.319	-0.556	0.100	0.472	0.084	-0.247	0.184	-0.767
	3	0.393	0.407	0.326	0.145	0.311	0.084	0.292	0.435	0.162
	4	0.059	0.376	-0.377	0.010	0.104	-0.406	0.026	0.131	-0.033
	5	-0.088	0.255	-0.361	-0.185	-0.015	-0.547	-0.106	0.021	-0.196
4	1	0.320	0.337	0.332	0.155	0.271	0.109	0.273	0.373	0.271
	2	-0.480	-0.358	-0.623	0.063	0.502	0.015	-0.224	0.245	-0.553
	3a	-0.022	0.192	-0.085	-0.003	-0.026	-0.113	-0.011	-0.032	-0.007

5	1	0.252	0.242	0.269	0.115	0.189	0.084	0.205	0.268	0.213
	2	-0.444	-0.330	-0.592	0.062	0.537	0.016	-0.207	0.303	-0.544
	3	0.322	0.356	0.335	0.156	0.284	0.113	0.273	0.387	0.273
	3a	-0.018	0.221	-0.081	0.000	-0.026	-0.090	-0.008	-0.032	-0.006
	7a	-0.009	0.165	-0.071	0.011	-0.009	-0.122	0.005	-0.011	0.015
6	1	0.127	0.163	0.026	-0.054	0.114	-0.145	0.043	0.210	-0.090
	2	-0.446	-0.377	-0.601	0.155	0.519	0.112	-0.166	0.239	-0.495
	3	0.360	0.402	0.352	0.151	0.293	0.140	0.290	0.407	0.241
	3a	0.044	0.206	0.047	0.034	0.031	0.008	0.0041	0.036	0.062
	7a	-0.048	-0.036	-0.105	-0.046	-0.037	-0.304	-0.030	-0.034	0.004
7	1	-0.304	0.067	-0.566	-0.381	-0.332	-0.632	-0.380	-0.294	-0.602
	2	0.316	0.337	0.269	0.022	0.262	0.015	0.204	0.393	0.009
	3	-0.480	-0.315	-0.597	0.031	0.542	0.004	-0.234	0.306	-0.622
	4	0.346	0.407	0.317	0.217	0.316	0.075	0.336	0.386	0.345
	5	0.122	0.504	-0.424	0.112	0.212	-0.461	0.075	0.209	-0.130
8	1	0.378	0.407	—*	0.236	0.329	—*	0.342	0.429	0.372
	2	-0.533	-0.363	—*	0.093	0.427	—*	-0.250	0.137	-0.448
	4	-0.084	0.206	—*	-0.007	-0.017	—*	-0.079	-0.007	-0.091
9	5	0.447	0.439	0.409	0.341	0.385	0.293	0.438	0.473	0.405
	6	-0.641	-0.462	-0.666	0.149	0.273	0.134	-0.126	-0.112	-0.142
	11a	-0.093	0.002	-0.091	-0.175	-0.082	-0.162	-0.065	-0.046	-0.074

* Для данных систем использование одноэлектронного приближения в силу частичного заполнения вырожденных молекулярных орбиталей некорректно и требует привлечения метода конфигурационного взаимодействия.

аддитивности вкладов атомов в образуемые ими химические связи при наложении нескольких молекулярных графов [23]. Так, например, результат наложения структуры аниона циклопентадиенила (структура **10a**) с имидазол-2-илиденом (**1a**) совпадает с наложением структуры катиона имидазолия (структура **1h**) и дианиона σ^2 -циклопентадиенилидена (структура **10b**). Это дает возможность описывать молекулярную структуру и физико-химические свойства одной молекулы, если известны структура и свойства трех остальных, в частности для приведенного выше примера, в соответствии со следующей суперпозиционно-аддитивной схемой:



Аналогичные суперпозиционно-аддитивные схемы можно записать и для других карбенов.

Так заряды и порядки связи в σ^2 -карбенах **1a-3a**: σ^2 -карбен **1a** — $q_1 = 0.277$ (0.349); $q_2 = -0.437$ (-0.535); $q_4 = -0.058$ (-0.081); $P_{12} = 0.611$ (0.594); $P_{34} = 0.414$ (0.424); $P_{45} = 0.801$ (0.837); **2a** — $q_1 = 0.165$ (0.274); $q_2 = -0.378$ (-0.498); $q_3 = 0.288$ (0.351); $q_4 = -0.052$ (0.059); $q_5 = -0.021$ (-0.061); $P_{12} = 0.536$ (0.527); $P_{23} = 0.636$ (0.583); $P_{34} = 0.409$ (0.423); $P_{45} = 0.811$ (0.851); $P_{51} = 0.357$ (0.380) и **3a** — $q_1 = 0.103$ (0.128); $q_2 = -0.431$ (-0.492); $q_3 = 0.309$ (0.393); $q_4 = 0.065$ (0.059); $q_5 = -0.045$ (-0.088); $P_{12} = 0.829$ (0.714); $P_{23} = 0.597$ (0.580); $P_{34} = 0.458$ (0.478); $P_{45} = 0.745$ (0.797); $P_{51} = 0.591$ (0.520).

Сравнивая полученные данные с результатами прямого расчета (в скобках), видим, что используемый подход и в случае карбеновых частиц дает правильную качественную картину электронного распределения. При расчете использовались остаточные π -электронные заряды и порядки связей катионов **1h-3h** (представленные в табл. 1, 2), дианиона σ^2 -циклопентадиенилидена ($q_1 = -0.815$; $q_2 = -0.326$; $q_3 = -0.266$; $P_{12} = 0.664$; $P_{23} = 0.573$; $P_{34} = 0.664$, взятые из работы [13]) и аниона циклопентадиена, полностью определяемого симметрией задачи ($q = -0.200$).

Согласно приведенным данным, суперпозиционно-аддитивный подход позволяет проводить приближенную оценку распределения зарядов и физико-химических характеристик реакционноспособных частиц (карбенов) на основе свойств их стабильных гетерокатионных аналогов. Например, из приведенной суперпозиционно-аддитивной схемы следует, что разница зарядов, а также химических сдвигов ^{13}C на атоме 2 в карбенах **1a-3a** и, соответственно, в катионах **1h-3h** примерно одинакова (см. ниже).

Подчеркнем, что для получения удовлетворительных результатов суперпозиционно-аддитивного подхода необходимо также, чтобы в налагающихся структурах состояние карбенового центра (σ^2 или π^2) и характер участвующих в суперпозиции колец (ароматический или антиароматический) были одинаковыми. Если при этом результат наложения может быть получен разными способами, то точность описания возрастает с ростом области пересечения налагаемых молекулярных графов (см., например, [23]).

Как свидетельствует анализ распределения зарядов и порядков связи (см. табл. 1, 2), нейтральные **1d–8d** и отрицательно-заряженные π^2 -карбены **1f–8f** неустойчивы относительно разрыва связи 1–2 или 2–3, т. е. для этих систем не исключена возможность элиминирования карбенового атома. Об этом, в частности, свидетельствуют нулевые или даже отрицательные (системы **2f**, **3f**, **7d,e**) значения порядков связи с карбеновым центром, а также близкие к нулю заряды на нем. Аналогичная картина наблюдается и для соответствующих анионов с замкнутыми электронными оболочками **1i–3i**, которые, как будет показано ниже, являются антиароматическими. Как и следовало ожидать, увеличение размеров сопряженной системы (введение N-фенильных заместителей или бензаннелирование) для этих систем приводит к некоторой ее стабилизации, чему отвечает увеличение порядка связи между гетероатомом и атомом углерода, на котором генерируется карбеновый центр. При этом наибольший стабилизирующий эффект достигается в анионах, так, например, в **1i** $P_{12} = 0$, **4i** $P_{12} = 0.282$, **7i** $P_{12} = 0.344$ и **9i** $P_{56} = 0.528$. Если замещение фенолом влияет на прочность связи с карбеновым атомом в анион-радикалах несколько больше, чем в нейтральных π^2 -карбенах (например, для нейтрального карбена **7d** $P_{12} = 0.096$, а для анион-радикала **7f** $P_{12} = 0.156$), то бензаннелирование как по связи **d**, так и по связям **c** и **e**, наоборот, в большей степени оказывает стабилизирующий эффект на нейтральные π^2 -карбены, чем на их анион-радикалы (например, для нейтрального карбена **4d** $P_{12} = 0.065$, а для анион-радикала **4f** $P_{12} = 0.018$).

Интересно отметить, что в соответствующих радикалах **1g–3g** и π^2 -катион-радикал-карбенах **1e–3e** (как и в случае антиароматических систем **1d,f,i–3d,f,i**) наиболее слабой является связь гетероатом – X_2 . Для незаряженных σ^2 -карбенов **1a–3a**, так же как и для их анион-радикалов **1c–3c** и соответствующих им катионов **1h–3h**, – это связь гетероатома с некарбеновым атомом углерода, а для σ^2 -катион-радикал-карбенов **1b–3b** – или связь $C_4–C_5$, или связь гетероатом– C_2 , которые одинаково прочны. Все это справедливо и для аннелированных систем **4–6** и для структуры **8**, за исключением катион-радикала σ^2 -карбена **8b**, для которого минимальным является порядок связи 1–5, а не 4–5. Отметим, что слабый разрыхляющий эффект введения фенильных групп на наиболее слабую связь имеет место в незаряженных σ^2 -карбенах и катионах (ср. структуры **1a,h** и **8a,h**), тогда как в структурах **1c–g,i** фенилзамещение приводит к упрочнению этой связи. Аналогичный эффект дает и *d*-бензаннелирование, ослабляя наиболее слабые связи в незаряженных σ^2 -карбенах и катионах. В то же время, аннелирование по связям **c** и **e**, приводит к тому, что именно они становятся наиболее уязвимыми как в σ^2 -карбенах **9a,b,c**, так и в соответствующих им некарбеновых частицах **9g,h,i** (в π^2 -карбенах **9d–f** наиболее слабая – связь 5–6). Что касается положения наиболее прочных связей в структурах **4–6**, то оно определяется ароматическими свойствами аннелируемого субстрата: если исходный неаннелированный пятичленный цикл характеризуется положительными значениями I (диамагнитные токи), то наиболее прочные связи 4–5 или 6–7 (системы **4a,b,e,h–6a,b,e,h**), если отрицательными значениями I (парамагнитные токи), то связь 5–6 (системы **4c,d,f,g,i–6c,d,f,g,i**). Проанализировав распределение ближних

π -Электронные порядки связей карбенов, радикалов и ионов*

Соединение	P_{ii}	σ^2 -Карбены			π^2 -Карбены			Радикалы, ионы		
		a	b	c	d	e	f	g	h	i
1	1-2	0.576	.481	0.591	0.000	0.286	0.000	0.302	0.594	0.000
	3-4	0.424	0.549	0.275	0.325	0.435	0.153	0.391	0.488	0.357
	4-5	0.837	0.449	0.389	0.880	0.803	0.553	0.849	0.785	0.850
2	1-3	-0.104	-0.125	-0.199	0.120	-0.081	0.053	-0.015	-0.196	0.150
	1-2	0.527	0.449	0.548	0.002	0.247	0.002	0.272	0.519	0.112
	2-3	0.583	0.484	0.601	0.002	0.308	-0.002	0.314	0.619	-0.070
	3-4	0.423	0.558	0.275	0.334	0.443	0.149	0.401	0.483	0.235
	5-1	0.380	0.460	0.260	0.281	0.375	0.147	0.338	0.431	0.409
	4-5	0.851	0.454	0.390	0.894	0.811	0.451	0.861	0.795	0.835
	1-3	-0.099	-0.111	-0.184	0.105	-0.072	0.049	-0.017	-0.172	0.115
	2-4	-0.227	0.007	-0.272	-0.006	-0.213	0.006	-0.151	-0.349	0.229
	2-5	-0.280	-0.045	-0.300	0.006	-0.222	-0.006	-0.139	-0.413	-0.247
3	1-2	0.714	0.555	0.728	0.028	0.404	-0.005	0.417	0.812	0.105
	2-3	0.580	0.498	0.583	0.014	0.274	0.026	0.311	0.580	0.021
	3-4	0.478	0.575	0.284	0.379	0.476	0.221	0.429	0.532	0.386
	5-1	0.520	0.770	0.429	0.307	0.561	0.116	0.466	0.665	0.360
	4-5	0.797	0.451	0.404	0.869	0.761	0.459	0.824	0.729	0.857
	1-3	-0.153	-0.190	-0.255	0.139	-0.137	0.057	-0.044	-0.298	0.163
	3-5	-0.179	-0.089	0.020	-0.339	-0.145	-0.185	-0.229	-0.072	-0.361
	2-4	-0.175	0.036	-0.150	0.005	-0.158	-0.034	-0.078	-0.294	0.057
	2-5	-0.288	-0.051	-0.336	0.078	-0.169	0.116	-0.142	-0.370	0.050
4	1-2	0.564	0.497	0.567	0.065	0.308	0.018	0.362	0.601	0.282
	3-3a	0.380	0.462	0.394	0.381	0.386	0.306	0.404	0.407	0.464
	3a-7a	0.595	0.355	0.660	0.562	0.572	0.691	0.573	0.583	0.561
	3a-4	0.601	0.570	0.457	0.640	0.599	0.457	0.606	0.577	0.552
	4-5	0.694	0.726	0.528	0.615	0.692	0.495	0.638	0.714	0.490
	5-6	0.639	0.442	0.730	0.696	0.632	0.750	0.677	0.616	0.760
	1-3	-0.131	-0.143	-0.149	0.021	-0.122	0.064	-0.095	-0.223	-0.084

5	1-2	0.513	0.473	0.520	0.054	0.262	0.016	0.316	0.518	0.252
	2-3	0.574	0.493	0.576	0.065	0.330	0.020	0.363	0.631	0.285
	3-3a	0.377	0.489	0.393	0.384	0.387	0.317	0.400	0.404	0.465
	1-7a	0.342	0.369	0.362	0.333	0.336	0.269	0.355	0.362	0.419
	3a-7a	0.604	0.378	0.664	0.569	0.577	0.695	0.581	0.586	0.565
6	1-3	-0.122	-0.123	-0.138	0.021	-0.104	0.057	-0.080	-0.194	-0.074
	2-3a	-0.141	0.004	-0.245	-0.117	-0.191	-0.042	-0.183	-0.274	-0.307
	1-2	0.685	0.715	0.678	0.103	0.426	0.037	0.468	0.805	0.345
	2-3	0.588	0.516	0.545	0.061	0.304	0.052	0.363	0.603	0.215
	3-3a	0.407	0.515	0.422	0.380	0.409	0.366	0.405	0.437	0.441
7	1-7a	0.445	0.443	0.474	0.391	0.487	0.216	0.467	0.535	0.530
	3a-7a	0.584	0.530	0.579	0.566	0.543	0.479	0.564	0.545	0.535
	1-3	-0.185	-0.127	-0.198	0.033	-0.196	0.030	-0.131	-0.337	-0.070
	2-7a	-0.197	-0.150	-0.309	-0.039	-0.163	0.049	-0.176	-0.291	-0.241
	2-3	0.615	0.521	0.576	-0.026	0.333	-0.007	0.332	0.664	0.057
8	3-4	0.534	0.423	0.604	0.082	0.319	0.016	0.393	0.570	0.361
	4-5	0.464	0.637	0.301	0.491	0.513	0.200	0.521	0.484	0.548
	1-2	0.302	0.423	0.177	0.116	0.268	0.075	0.193	0.351	-0.059
	5-1	0.840	0.397	0.430	0.829	0.784	0.445	0.751	0.814	0.589
	2-4	-0.113	-0.135	-0.205	0.069	-0.111	0.034	-0.083	-0.203	-0.054
9	2-5	-0.223	-0.116	-0.004	-0.156	-0.108	-0.091	-0.091	-0.160	0.086
	1-3	-0.226	0.012	-0.147	0.139	-0.125	0.036	0.001	-0.325	0.388
	3-5	-0.124	0.090	-0.301	-0.186	-0.230	-0.044	-0.325	-0.186	-0.574
	1-2	0.560	0.469	-**	0.096	0.290	-**	0.369	0.579	0.344
	3-4	0.416	0.533	-**	0.356	0.438	-**	0.408	0.483	0.420
9	4-5	0.836	0.525	-**	0.862	0.796	-**	0.835	0.781	0.826
	1-3	-0.097	-0.128	-**	0.037	-0.088	-**	-0.064	-0.187	-0.062
	5-6	0.550	0.482	0.560	0.153	0.241	0.144	0.514	0.506	0.528
	7-11a	0.380	0.417	0.350	0.300	0.389	0.283	0.402	0.445	0.370
	11a-11b	0.614	0.475	0.554	0.726	0.586	0.597	0.471	0.532	0.437
	5-7	-0.052	-0.074	-0.120	0.019	-0.054	-0.026	-0.196	-0.130	-0.271

* Положительные значения дальних порядков связи, возникающие в пятичленном цикле, выделены жирным шрифтом.

** См. примечание к табл. 1.

порядков связи в пятичленном цикле, отметим, что наличие пиридинового азота в гетерокольце (система 7) ведет к тому, что связь N-N по сравнению с некарбеновой связью N-C является более слабой во всех рассмотренных формах.

Одним из наиболее легких путей трансформации антиароматических состояний в карбенах является их переход из σ^2 - в π^2 -состояние и наоборот с образованием ароматической системы путем электронных "перескоков". В этой связи все рассмотренные карбены будут реально существовать в σ^2 -формах **1a-9a**, а не в π^2 -состояниях **1d-9d**. Расчеты всевалентными и *ab initio* методами тоже будут давать геометрию σ^2 -карбенов. Вместе с тем, если антиароматическое состояние все же возникает, например, как переходное, то еще одной общей возможностью выхода из него является изменение геометрии молекулы, нарушение цикличности π -электронной оболочки путем разрыва одной или нескольких π -связей (например, элиминирование атома или группы атомов) или образования новой связи между непосредственно несвязанными атомами [24].

В первом случае происходит либо нарушение компланарности сопряженной системы, либо фиксация двойных и одинарных связей, приводящая к хиноидным структурам. В качестве иллюстрации рассмотрим характер распределения порядков связей, с которыми тесно связаны длины связей, в конденсированных бензольных кольцах систем 4-6. Картина распределения связей, как оказалось, определяется общим зарядом системы и типом атома углерода в положении 2, а не типом гетероатома. В этой связи, в табл. 2 в качестве иллюстрации приведены соответствующие π -электронные порядки связей в бензольном кольце только для бензимидазол-2-илидена **4**. Как следует из расчета, существенная локализация порядков связи в бензольном ядре, происходит в σ^2 - и π^2 -анион-радикалах, в σ^2 -катион-радикалах и анионах, т. е. в тех циклах, которые характеризуются отрицательными значениями наведенных π -электронных кольцевых токов I , текущих в них (см. табл. 3) и, следовательно, являются антиароматическими по магнитным критериям. Отметим также, что в системах, имеющих слабый парамагнитный (или диамагнитный) характер и существенную локализацию связей (например **1c-3c**, **7c**), дальнейшая оптимизация геометрии ведет к понижению антиароматичности (повышению ароматичности) и даже к появлению слабой ароматичности, что в какой-то мере говорит о возможности стабилизации подобных систем. Видимо, с этим обстоятельством можно связать регистрацию спектра ЭПР анион-радикала трифенилзамещенного 1,2,4-триазол-3-илидена [12].

В случае выхода из антиароматического состояния путем образования новых связей, когда одной из стадий этой реакции является электроциклическое замыкание цикла, в качестве индексов реакционной способности выступают порядки связей между непосредственно несвязанными атомами (дальние порядки связей $P_{jk}(0)$) [25]. При этом их величина определяет скорость, а знак — стереоспецифичность реакции. Как видно из табл. 2, в которой приведены все положительные значения дальних порядков связи, возникающие в пятичленном цикле (выделены жирным шрифтом), перегруппировки этого ядра с дальнейшим образованием

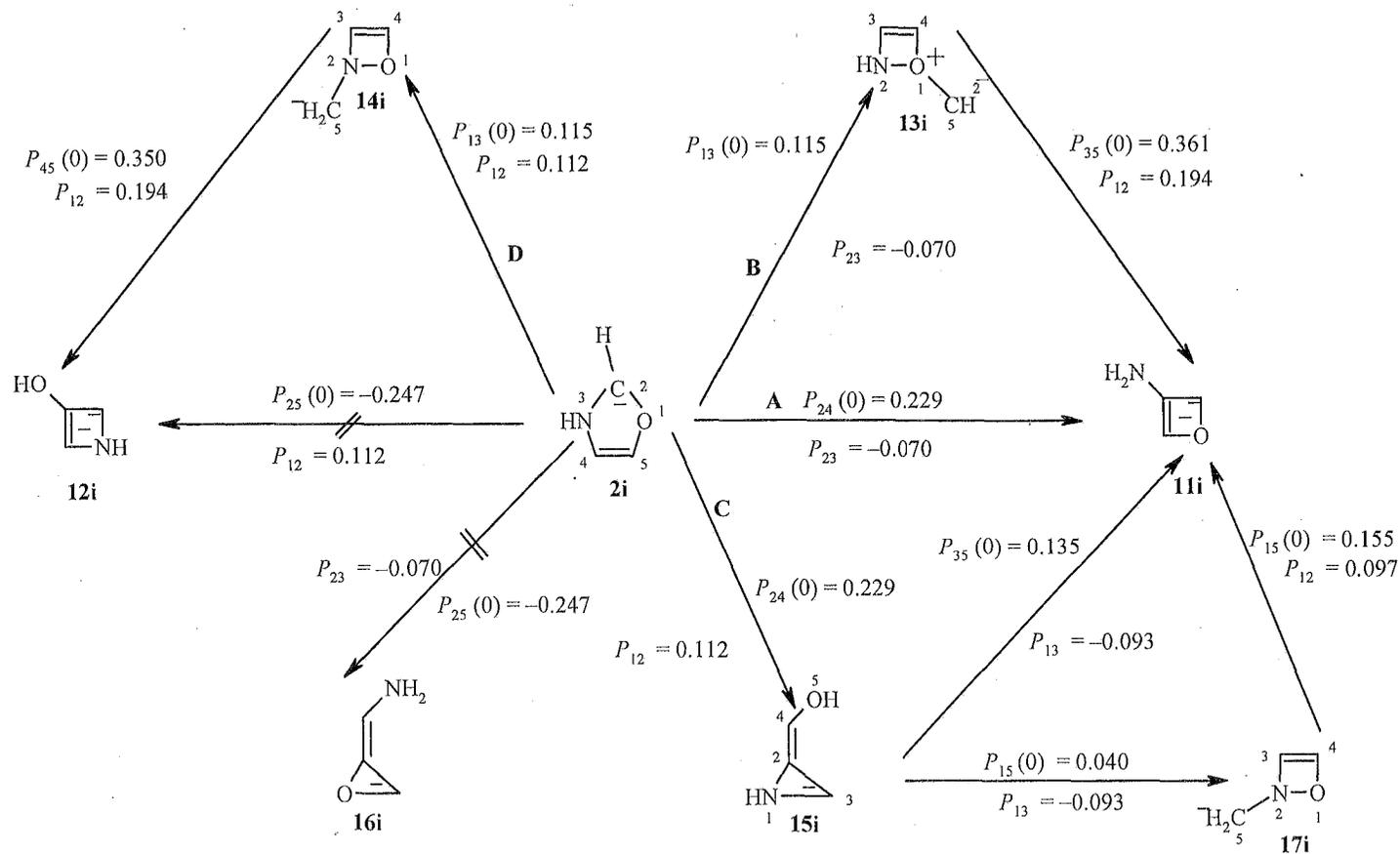
ароматической системы могут осуществляться в антиароматических анионах, π^2 -карбенах и их анион-радикалах (с образованием связи C—C: или HN—NH(O,S) в структурах **1d,f,i**–**8d,f,i**, **9d**), в σ^2 -катион-радикалах (с образованием связи 2–4 в **2b**, **3b**, **5b** и связи 1–3 или 3–5 в **7b**) и σ^2 -анион-радикалах (с образованием связи 3–5 в **3c**).

В качестве примера приведем возможные скелетные перегруппировки оксазолиевого аниона **2i**. На схеме рядом со стрелками приведены порядки образующихся $P_{ik}(0)$ и рвущихся P_{ik} связей. Большой положительный порядок дальней связи 2–4, а также отрицательный порядок связи 2–3 обуславливают преимущественное образование аниона **11i** по пути **A**, хотя последний также может образоваться (менее вероятно) либо через структуру **13i** (путь **B**), либо через анионы **15i** и/или **17i** (путь **C**). Аналогичное образование структуры **12i**, в которой уходящим из цикла является пиррольный атом азота, затруднено и, с небольшой вероятностью, возможно, лишь по пути **D**. Как следует из расчета, продукты реакции – анионы **11i** и **12i** – вследствие ароматического характера их колец (число электронов в циклах отвечает правилу $2n+2$) практически не склонны к дальнейшим перегруппировкам (только для этих соединений дальние порядки связей $P_{ik}(0)$ существенно меньше порядка самой слабой связи).

Данная схема отвечает не только синхронному, но и асинхронному механизму рециклизации, когда сначала идет разрыв старых, а потом образование новых связей, поскольку расчет соответствующих π -ациклических форм полностью повторяет сделанные выше выводы. (Аналогичные схемы можно легко получить по данным табл. 2 и для других рассмотренных структур.)

Бензанелирование и фенильное замещение π^2 -карбенов и их анион-радикалов, как правило, приводит к существенному падению вероятности их рециклизации, а для анионов она и вовсе не характерна. Отметим, что наибольшие значения дальних порядков связи вследствие дестабилизирующего влияния пиридинового азота среди рассмотренных π^2 -карбенов, σ^2 -катион-радикалов и анионов имеют соответственно соединения **7d**, **7b** и **7i**.

Переходя к описанию физико-химических характеристик, в первую очередь, остановимся на диамагнитных восприимчивостях и π -электронных кольцевых токах, которые являются одними из количественных критериев ароматичности-антиароматичности и позволяют включить исследуемые соединения в единую шкалу ароматичности-антиароматичности. В табл. 3 представлены π -электронные вклады в диамагнитные восприимчивости χ^π и наведенные π -электронные кольцевые токи изучаемых в данной работе карбеновых частиц, а также их некарбеновых аналогов. Из представленных данных видно, что гетерокарбены в σ^2 -состоянии, как и катионы характеризуются диамагнитными токами, и их ароматичность в зависимости от типа гетероатома растет в ряду: **7a** < **2a** ≤ **1a** < **3a** (**7h** < **2h** < **1h** < **3h** для катионов). В этом же направлении происходит усиление антиароматических свойств для радикалов **1g**–**3g**, **7g**, а для ароматических π^2 -катион-радикал-карбенов последовательность иная: **3e** < **7e** ≤ **1e** < **2e**. Из суперпозиционно-аддитивной схемы (см. выше)



π -Электронные вклады в диамагнитные восприимчивости χ^π (в -10^{-6} см³/моль) и наведенные π -электронные кольцевые токи I^* карбенов и соответствующих радикалов и ионов

Соединение		σ^2 -Карбены			π^2 -Карбены			Радикалы, ионы		
		a	b	c	d	e	f	g	h	i
1	χ^π	12.70	0.96	-2.71	-18.02	3.98	-4.88	-5.87	17.34	-**
	I	0.615	0.047	-0.131	-0.872	0.193	-0.236	-0.284	0.748	-**
2	χ^π	12.47	2.03	-3.11	-18.14	4.19	-5.215	-5.19	15.14	-**
	I	0.604	0.098	-0.150	-0.878	0.203	-0.252	-0.251	0.733	-**
3	χ^π	16.59	0.05	-18.12	-30.63	0.54	-8.82	-15.40	19.98	-1479
	I	0.679	0.002	-0.741	-1.253	0.022	-0.361	-0.630	0.818	-60.52
4	χ^π	45.13	-158.0	-46.19	1.50	35.22	-133.1	15.43	49.57	-102.9
	I	0.580 (1.062)	-1.212 (-4.263)	0.063 (-1.522)	-0.612 (0.454)	0.319 (0.918)	0.112 (-4.340)	-0.064 (0.537)	0.783 (1.070)	-1.779 (-2.121)
5	χ^π	44.78	-146.1	-48.08	2.92	35.65	-133.5	17.89	49.12	-102.0
	I	0.562 (1.063)	-0.848 (-4.122)	0.034 (-1.564)	-0.609 (0.497)	0.320 (0.931)	0.108 (-4.350)	-0.062 (0.675)	0.762 (1.069)	-1.829 (-2.058)
6	χ^π	48.46	-166.4	-42.32	-4.16	33.21	-52.75	15.37	54.29	-88.20
	I	0.640 (1.054)	-1.063 (-4.510)	-0.218 (-1.188)	-0.809 (0.501)	0.249 (0.871)	-0.081 (-1.631)	-0.169 (0.627)	0.869 (1.062)	-2.056 (-1.220)
7	χ^π	9.51	-3.27	0.28	-16.32	3.970	-3.33	-3.49	11.61	-86.69
	I	0.460	-0.158	0.013	-0.790	0.192	-0.161	-0.169	0.562	-4.196
8	χ^π	73.15	50.89	-**	44.32	64.33	-**	54.63	75.90	-38.74
	I	0.571 (0.982)	-0.094 (0.846)	-**	-0.407 (0.845)	0.213 (0.960)	-**	0.086 (0.847)	0.723 (0.976)	-0.462 (-0.469)
9	χ^π	72.39	51.22	-129.9	-720	-62.37	-164.2	-266.6	87.71	-**
	I	1.215 (0.758)	0.442 (0.674)	0.010 (-2.085)	-7.352 (-9.103)	-0.846 (-0.720)	-0.671 (-2.409)	-1.933 (-3.632)	1.156 (1.023)	-**

* Приведено значение тока, текущего по пятичленному кольцу, в скобках – текущего по шестичленному.

** См. примечание к табл. 1.

следует, что разность χ^π катионов и σ^2 -карбенов для структур **1h–3h** и **1a–3a** должна быть примерно одинакова. Аналогичный результат должен выполняться и для их бензаннелированных форм. Согласно табл. 3, χ^π катионов **1h–3h** больше, чем χ^π σ^2 -карбенов **1a–3a** на $3.6 \pm 0.7 \cdot (-10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль})$, а катионов **4h–6h** больше, чем σ^2 -карбенов **4a–6a**, на $4.9 \pm 0.7 \cdot (-10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль})$.

Отметим, что для оценки ароматичности карбенов используют и полную диамагнитную восприимчивость χ_m , и ее анизотропию по оси, перпендикулярной плоскости молекулы $\Delta\chi_{zz}$ (см., например, [8–10]). Однако, если под ароматичностью понимать стремление системы сохранять цикличность π -электронной оболочки [24], более корректно все же использовать для этой цели π -электронные вклады в диамагнитную восприимчивость, поскольку наличие в χ_m и $\Delta\chi_{zz}$ σ -вкладов может даже изменить порядок положения молекул в шкале ароматичности-антиароматичности.

Наибольшими значениями π -электронных вкладов в диамагнитные восприимчивости (см. табл. 3) из всех рассмотренных систем характеризуются катионы. Наоборот, гетероанионы и π^2 -гетерокарбены в соответствии с $4n+2$ правилом Хюккеля должны быть антиароматичны, что и проявляется в появлении парамагнитных токов и отрицательных значений χ^π для этих систем.

Бензаннелирование таких структур по связи 4–5, как и введение фенильных заместителей, приводит к усилению их диатропизма или ослаблению паратропизма, однако, характер изменения распределений тока в отдельно взятых кольцах при этом может быть различным. Так, при *d*-аннелировании диамагнитных σ^2 -карбенов и катионов (**4a,h–6a,h**), для первых расчет дает некоторое падение (на 0.039 ± 0.002), а для вторых – увеличение токов в гетероциклическом ядре (на 0.039 ± 0.008). Сравнение аналогичных параметров π^2 -карбена и аниона свидетельствует, что, несмотря на обоюдное падение паратропных токов в пятичленном кольце, различия касаются значения и знака тока, текущего по бензольному ядру. В анионе он сильно паратропен, в нейтральной частице ток в бензольном кольце диатропен и равен приблизительно половине значения тока, текущего в бензоле; что в противоречие $4n+2$ правилу Хюккеля (которое, впрочем, справедливо только для моноциклических систем) приводит к появлению слабых диамагнитных свойств для π^2 -карбенов **4d**, **5d** и, в особенности, **8d**, т. е. к некоторой ароматичности этих систем. Отметим, что σ^2 -карбены **4a–6a**, **8a** существенно ароматичны, а соответствующие дикатион-карбены антиароматичны (например для дикатиона структуры **8a** $\chi^\pi = -126.5 \cdot (-10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль})$).

Интересные особенности имеет бензаннелирование карбена **1a** по связям **c** и **e** (соединение **9a**), в результате чего ток, текущий по σ^2 -имидазол-2-илиденовому кольцу, становится даже выше, чем у бензола. Вместе с тем, π^2 -форма (соединение **9d**), в отличие от **4d–6d**, существенно антиароматична, и для нее проявляются аномальные значения χ^π и *I* в обоих циклах (о причинах этого см. ниже). Нейтральный σ^2 -карбен **9a** является ароматичным (см. табл. 3). Его дикатион, в отличие от аннелированного по связи 4–5, также является ароматичным, правда в несколько меньшей степени ($\chi^\pi = 25.68 \cdot (-10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль})$).

Рассмотрим диамагнитные характеристики ион-радикальных форм карбенов. Как следует из табл. 3, катион-радикалы карбенов 1–3 и в σ^2 -, и в π^2 -состояниях обладают слабым диатропизмом (в несколько большей степени в π^2 -, чем в σ^2 -состоянии). Введение фенильных заместителей, в целом, стабилизирует оба состояния. Вместе с тем, аннелирование их бензольными кольцами приводит к существенно различным результатам. Так, если бензаннелирование катион-радикала π^2 -карбена по связи 4–5 (соединения 4e–6e) приводит к возрастанию тока в гетероядре, а ток, текущий по бензольному кольцу достаточно велик и диатропен, то в случае соответствующей σ^2 -формы (структуры 4b–6b) ситуация обратная и соответствующие соединения паратропны. Чтобы объяснить этот факт отметим, что грубая качественная оценка свойств ион-радикалов может быть сделана на основе характеристик нейтральной молекулы и соответствующего диона (в методе Хюккеля она выражается их полусуммой). Двукратная ионизация нейтрального π^2 -гетерокарбена по аналогии с альтернантными углеводородами [26] должна вести к усилению ароматических свойств, в то время как в σ^2 -состоянии – к ослаблению ароматических или усилению антиароматических. Последние в нейтральных π^2 -карбенах 4d–6d выражены слабее, чем в σ^2 -дикатионах, а значит будут выражены слабее и в соответствующих катион-радикалах π^2 -типа по сравнению с σ^2 -типом (см. выше). В соединении 9, наоборот, σ^2 -дикатион более ароматичен, чем π^2 -карбен, поэтому здесь σ^2 -состояние катион-радикала предпочтительнее π^2 -состояния (см. табл. 3).

На основании приведенных данных можно сказать, что в отличие от нейтральных карбенов, для катион-радикал-карбенов (не считая соединение 9) более устойчивым по магнитным критериям будет π^2 -состояние, что влечет за собой изменение "фильности" карбенового атома при ионизации, а значит и всей гаммы обусловленных этим зарядом химических свойств. Однако этого не происходит для анион-радикалов карбенов, которые антиароматичны в любом состоянии (единственное исключение составляет анион-радикал 1,2,4-триазол-3-илидена, который в σ^2 -состоянии обладает слабо выраженным диатропизмом), причем их паратропные свойства в результате бензаннелирования еще более усиливаются, что, видимо, свидетельствует о пониженной стабильности таких частиц.

На основе полученных значений χ^π исследуемых карбенов можно рассчитать компоненты тензора диамагнитной восприимчивости χ_m и ее анизотропию $\Delta\chi_{zz}$. В силу отсутствия для них соответствующих экспериментальных данных рассчитанные значения компонент тензора полной диамагнитной восприимчивости сопоставим со значениями, найденными каким-либо из методов *ab initio*, например PLGO/II//MP2/6-31G(d), использовавшимся в работах [9, 10] для расчета анизотропий диамагнитной восприимчивости ряда гетерокарбенов. На примере $\Delta\chi_{zz}$ покажем, что применяемый нами простой подход достаточно надежно воспроизводит результаты расчета указанным выше неэмпирическим методом. Как и ранее (см., например, [22]), диамагнитные свойства σ -остова будем учитывать на основе аддитивной схемы, в которой связи C–H и C–C

полагаются магнитно-эквивалентными, а аддитивные добавки на пиррольный азот ($\chi_{xx}^N = 4.2$; $\chi_{yy}^N = 9.35$; $\chi_{zz}^N = 8.1 \cdot (-10^{-6})$ см³/моль), фурановый кислород ($\chi_{xx}^O = 3.0$; $\chi_{yy}^O = 11.0$; $\chi_{zz}^O = 7.3 \cdot (-10^{-6})$ см³/моль) и тиофеновую серу ($\chi_{xx}^S = 13.4$; $\chi_{yy}^S = 18.0$; $\chi_{zz}^S = 22.6 \cdot (-10^{-6})$ см³/моль) подобраны из экспериментальных данных пиррола [27], фурана и тиофена [28]. Предпосылкой использования данной схемы является неплохое согласие рассчитанных и экспериментальных [29, 30] (в скобках) компонент тензора диамагнитной восприимчивости оксазола, на основе которых получены $\Delta\chi_{xx} = -19.1$ (-19.6 ± 1.5); $\Delta\chi_{yy} = -15.8$ (-17.6 ± 1.7); $\chi_m = 39.6$ (38.0) и тиазола $\Delta\chi_{xx} = -23.0$; $\Delta\chi_{yy} = -24.8$; $\chi_m = 52.6$ (50.6) (в ед. -10^{-6} см³/моль). Полагая, что аддитивная добавка на карбеновый атом углерода $\Delta^C\chi_{zz} = 10.8 \cdot 10^{-6}$ см³/моль, получаем хорошее соответствие с рассчитанными методом ILGO/II [10] (в скобках) значениями анизотропии диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi_{zz}$ имидазол-2-илидена 27.4 (27.7); оксазол-2-илидена 23.5 (25.0) и тиазол-2-илидена 34.2 (32.3) (в ед. -10^{-6} см³/моль). Однако следует отметить, что полученные значения не следует рассматривать как абсолютные, поскольку метод ILGO дает лишь качественную оценку магнитных свойств карбенов [31].

На основе расчета зарядовых и токовых распределений по методике [17, 18], адаптированной к молекулярным системам, содержащим карбеновый атом [32], можно рассчитать химические сдвиги ядер ¹³C, ¹H, ¹⁴N (¹⁵N) стабильных σ^2 -гетерокарбенов **1a–9a** (см. табл. 4).

Влияние молекулярного σ -оста, стерических факторов, неподеленных электронных пар при сопоставлении с имеющимся экспериментом по гетерокарбенам [2, 31, 33–35] учитывалось в рамках апробированной ранее на классе сопряженных углеводородов аддитивной схемы [36]. При этом дополнительные аддитивные постоянные, обусловленные наведенными токами неподеленной пары карбенового атома углерода на экранируемые ядра, оказались равны: для карбенового центра 166 м. д., а для атома ¹⁴N (¹⁵N) соседнего с σ^2 -карбеновым центром -321 м. д. Взаимодействие неподеленных пар, находящихся в *o*-положениях, в нашем случае неподеленной пары карбенового атома и атома серы, как и ранее (для атома серы и пиридинового азота см. [18]) приводит к дополнительному смещению химических сдвигов на 30 м. д. в область слабых полей [37].

Как видно из расчета, химический сдвиг некарбенового атома углерода, соседнего с гетероатомом, слабо меняется при генерировании в системе карбенового центра, сравним, например, химические сдвиги карбенов **1a–3a** (см. табл. 4) с химическими сдвигами ¹³C в имидазоле $\delta(^{13}C_4) = 115.8$, оксазоле $\delta(^{13}C_4) = 120.3$ и $\delta(^{13}C_3) = 138.2$, тиазоле $\delta(^{13}C_4) = 144.8$ и $\delta(^{13}C_5) = 120.8$ м. д. [17, 18, 38]. Таким образом, на химические сдвиги ядер ¹³C влияет только ближайшее окружение. Отметим, что бензанелирование по положению 4–5 приводит к смещению химических сдвигов карбенового центра в сторону более слабого поля (см. табл. 4). Так, для соединений **1a** и **4a**, соответственно, $\delta(^{13}C_{2:}) = 214.4$ и $\delta(^{13}C_{2:}) = 223.5$ м. д., для соединений **3a** и **6a**, соответственно,

Таблица 4

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N ряда имидазол-2-илиденов, фенилзамещенных, бензанилированных форм и их гетероаналогов

Со- еди- не- ние	Химические сдвиги, δ , м. д.				Со- еди- не- ние	Химические сдвиги, δ , м. д.			
	Атом	π -Электронные вклады		Расчет		Атом	π -Электронные вклады		Расчет
		$\delta_{\text{ток}}$	$\delta_{\text{лок}}$				$\delta_{\text{ток}}$	$\delta_{\text{лок}}$	
1	C ₂	2.12	-81.56	214.4	6	C ₂	1.64	-67.87	257.9
	C ₄	2.12	284.44	115.6		C _{4a}	5.62	-6.74	125.8
	N ₁	2.12	-12.48	-204.6		C _{7a}	5.65	-7.41	125.5
	N(H ₅)	-0.50	-0.42	11.71		C ₄	30.6	2.43	128.8
	H ₄	-0.50	0.03	6.36		C ₅	3.26	-2.46	123.9
2	C ₄	2.08	-10.37	117.69	C ₆	3.26	2.13	128.3	
	C ₅	2.08	-9.39	136.41	C ₇	3.02	-7.72	119.2	
	N ₃	2.08	286.1	-195.9	N ₃	0.59	293.4	-187.9	
	N(H ₂)	-0.57	-0.45	11.81	N(H ₃)	-0.75	-0.26	11.28	
	H ₄	-0.48	-0.01	6.36	H ₄	-1.43	-0.04	7.28	
3	H ₅	-0.48	0.02	7.44	H ₅	-1.27	0.00	4.62	
	C ₂	2.28	-74.84	250.5	H ₆	-1.27	0.00	4.62	
	C ₄	2.26	7.3	136.2	H ₇	-1.42	-0.03	7.28	
	C ₅	2.28	-13.46	114.3	7	C ₃	1.59	-73.02	223.2
	N ₃	2.26	320.3	-161.9		C ₅	1.59	18.43	157.4
N(H ₃)	-0.47	-0.32	11.71	N ₂		1.59	257.54	-224.0	
H ₄	-0.47	-0.18	6.54	N ₁		1.59	-247.8	209.8	
H ₅	-0.43	0.04	7.02	N ₄		1.59	281.99	-199.6	
4	C ₂	1.38	-73.07	223.5	N(H ₂)	-0.43	-0.26	12.33	
	C _{3a}	5.50	-3.54	129.6	H ₅	-0.37	-0.24	7.87	
	C ₄	3.15	-6.68	119.8	8	C ₂	1.45	-80.38	215.7
	C ₅	3.32	-2.04	124.0		C ₄	1.85	-12.97	117.1
	N ₁	0.89	260.8	-227.1		N ₁	1.14	311.33	-170.9
N(H ₂)	-0.90	-0.37	11.32	H ₄		-0.43	0.02	6.78	
H ₆	-1.39	0.03	7.31	9		C ₆	2.84	-97.79	198.2
H ₇	-1.27	0.06	7.22		C _{11a}	6.02	-13.99	118.3	
5	C _{3a}	5.44	-2.95		130.3	C ₄	1.62	3.33	131.8
	C _{7a}	5.44	-1.52		149.5	C ₅	2.02	-5.10	122.7
	C ₄	3.16	-6.54		119.9	C ₂	2.01	-3.51	124.1
	C ₅	3.32	1.30	124.8	C ₁	1.52	-0.29	127.7	
	C ₆	3.32	1.60	124.5	N ₅	6.24	364.3	-121.9	
C ₇	3.16	-6.07	120.4	H ₄	-1.35	-0.11	7.13		
N ₅	0.99	262.43	-218.6	H ₃	-1.06	0.01	6.96		
N(H ₃)	-0.88	-0.39	12.07	H ₂	-1.08	0.03	7.0		
H ₄	-1.38	0.02	7.36	H ₁	-1.47	0.02	7.38		
H ₅	-1.27	0.04	7.12						
H ₆	-1.27	0.05	7.11						
H ₇	-1.38	0.03	7.24						

$\delta(^{13}\text{C}_2) = 250.5$ и $\delta(^{13}\text{C}_2) = 257.9$ м. д., вместе с тем бензаннелирование по положению 3–4 (система **9a**) ведет к смещению сигнала в сторону более сильного поля ($\delta(^{13}\text{C}_6) = 198.2$ м. д.).

Введение σ^2 -карбенового центра в гетероароматическую систему вызывает в спектрах ЯМР ^1H некоторое смещение резонансных сигналов (табл. 4) в сторону более сильного поля для карбенов **1a–8a** по сравнению с имидазолом ($\delta(^1\text{H}_4) = 6.52$), оксазолом ($\delta(^1\text{H}_4) = 7.09$, $\delta(^1\text{H}_5) = 7.69$) и бензтиазолом ($\delta(^1\text{H}_4) = 7.94$, $\delta(^1\text{H}_6) = 7.23$ м. д.), однако это не изменяет основных закономерностей влияния типа гетероатома на протонное магнитное экранирование.

Отметим, что протонирование карбеновых систем (переход к катионам **1h–9h**) приводит к сдвигу сигналов ЯМР $^{13}\text{C}_2$ в более сильные поля (для катионов **1h** и **8h** $\delta(^{13}\text{C}_2)$ равны, соответственно, 155.4 и 151.29 м. д.). При этом для имидазольных систем **1a–h** и **8a–h** разность химических сдвигов между карбеновой и протонированной формами $\Delta\delta(^{13}\text{C}_2)$ составляет приблизительно 61 м. д. (для пары **8a–h** экспериментальное значение $\Delta\delta(^{13}\text{C}_2) = 60.88$ м. д. [38]); а для тиазольных систем, рассчитанных без заместителя **3a–3h** и с фенильным заместителем на атоме азота **3a(Ph)–3h(Ph)**, $\Delta\delta(^{13}\text{C}_2) = \sim 96$ м. д. Вместе с тем протонирование карбеновых систем **1a–3a**, **8a** сдвигает химический сдвиг $^{13}\text{C}_{4(5)}$, $^1\text{H}_{4(5)}$ в область слабых полей. Например, для катионов **1h** и **8h**: $\delta(^{13}\text{C}_{4(5)})$ равны, соответственно, 129.8 и 126.5 м. д. (**1a** – 115.6, **8a** – 117.1 м. д.) и $\delta(^1\text{H}_{4(5)})$ 7.58 и 7.43 м. д. (**1a** – 6.36, **8a** – 6.78 м. д.); для катиона **3h** $\delta(^{13}\text{C}_4) = 147.9$, $\delta(^{13}\text{C}_5) = 131.4$, $\delta(^1\text{H}_4) = 7.6$, $\delta(^1\text{H}_5) = 8.1$ м. д. (**3a** – $\delta(^{13}\text{C}_4) = 136.2$, $\delta(^{13}\text{C}_5) = 114.3$, $\delta(^1\text{H}_4) = 6.54$, $\delta(^1\text{H}_5) = 7.02$ м. д.) и для **3h(Ph)** $\delta(^{13}\text{C}_4) = 145.3$, $\delta(^{13}\text{C}_5) = 131.2$, $\delta(^1\text{H}_4) = 7.59$, $\delta(^1\text{H}_5) = 8.06$ м. д., сравнить с **3a(Ph)**: $\delta(^{13}\text{C}_4) = 134.1$, $\delta(^{13}\text{C}_5) = 115.09$, $\delta(^1\text{H}_4) = 6.28$, $\delta(^1\text{H}_5) = 7.3$ м. д. (в скобках для сравнения приведены химические сдвиги карбенов, см. табл. 4). Отметим, что химические сдвиги ядер $^{14}\text{N}_3$ положительно заряженных и π -делокализованных имидазольных систем **1h**, **8h** смещены в сторону сильных полей по сравнению с химическими сдвигами соответствующих карбенов (ср. данные табл. 4 и рассчитанные значения химических сдвигов ^{14}N катионов **1h** и **8h**, для которых $\delta(^{14}\text{N}_3) = -209.0$ и -185.5 м. д. соответственно). Поскольку экспериментальные значения химических сдвигов ядер ^{14}N и ^{15}N достаточно близки, данные табл. 4 можно использовать и для оценки химических сдвигов ядер ^{15}N .

Рассчитанные значения химических сдвигов неплохо согласуются с экспериментальными для ряда стабильных карбенов и их протонированных форм. Сопоставим, например, данные табл. 4 для имидазольных систем **1a**, **4a**, **8a** с экспериментальными химическими сдвигами 1,3,4,5-тетраметилимидазол-2-илидена $\delta(^{13}\text{C}_2) = 215.2$, $\delta(^{13}\text{C}_4) = 115.6$, $\delta(^{14}\text{N}_3) = -197.5$, $\delta(^{15}\text{N}_3) = -197.3$ м. д. [31]; 1,3-ди(1-адамантил)бензимидазол-2-илидена – $\delta(^{13}\text{C}_2) = 223.0$, 1,3-дифенилимидазол-2-илидена $\delta(^{13}\text{C}_2) = 215.8$, $\delta(^{13}\text{C}_4) = 118.8$, $\delta(^{14}\text{N}_3) = -171$, $\delta(^1\text{H}_4) = 6.96$ м. д. [33]; для тиазольной системы **7a** – с химическим сдвигом 1,3,4-трифенил-1,2,4-триазаолин-5-илидена $\delta(^{13}\text{C}_2) \sim 220$ м. д. [34]; для тиазольной системы **3a** – с химическими сдвигами 3-(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметилтиазол-2-илидена $\delta(^{13}\text{C}_2) = 254.3$,

$\delta(^{13}\text{C}_4) = 131.5$, $\delta(^{14}\text{N}_3) = -148.62$, $\delta(^{15}\text{N}_3) = -148.7$ м. д. [35]. Рассчитанные значения химических сдвигов для протонированных форм **1i**, **3i**, представленные выше, — с опытными значениями химических сдвигов катиона 1,3-димезитилимидазолия $\delta(^{13}\text{C}_2) = 154.92$, $\delta(^{13}\text{C}_4) = 125.8$, $\delta(^1\text{H}_4) = 7.02$, $\delta(^{15}\text{N}_3) = -179.3$ м. д. [38]; катиона 1,3,4,5-тетраметилимидазолия $\delta(^{13}\text{C}_2) = 135$, $\delta(^{13}\text{C}_4) = 126.8$, $\delta(^{14}\text{N}_3) = -206.6$ м. д. [31]; катиона 3-(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметил-тиазолия $\delta(^{13}\text{C}_2) = 157.61$, $\delta(^{13}\text{C}_4) = 142.1$, $\delta(^{13}\text{C}_5) = 132.09$ м. д. [35].

Отметим, что отличия рассчитанных значений (табл. 4) от экспериментальных обусловлены, в первую очередь, тем, что при расчете химических сдвигов модельных систем не учитывались заместители. Естественно, что их учет должен приводить к улучшению согласия с экспериментом. Действительно, прямой расчет структуры **3a** с фенильным заместителем на атоме азота дает, например, $\delta(^{14}\text{N}_3) = -148.8$ м. д., что практически совпадает с экспериментальным значением этой величины для 3-(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметил-тиазол-2-илидена.

Подчеркнем, что как и в случае гетероароматических систем значения химических сдвигов ^{13}C и ^{14}N (^{15}N) определяются в основном π -электронной плотностью на экранируемом ядре и влиянием неподеленных пар, в нашем случае атомов азота, серы, кислорода и карбенового атома углерода в σ^2 -состоянии.

Переходя к описанию спектральных характеристик, отметим, что парамагнитные вклады в диамагнитные восприимчивости и наведенные π -электронные кольцевые токи выражаются в виде соответствующих дисперсионных сумм по возбужденным состояниям [24]. Поэтому аномальные значения χ^π и I ряда антиароматических систем, рассчитанные в данной работе (см. табл. 3), обусловлены близостью к нулю низших электронных переходов. Вследствие этого в геометрически подобных структурах энергии электронных переходов, как правило, больше в ароматических системах, чем в антиароматических [24]. Хорошей иллюстрацией этому являются рассчитанные значения энергий низших синглетных, дублетных и триплетных переходов $\lambda^{s,d,t}$ рассматриваемых гетеросистем (табл. 5). Так, наибольшими значениями $\lambda_1^{s,d,t}$ и $\lambda_2^{s,d,t}$, соответственно, характеризуются ароматические катионы и σ^2 -карбены, а наименьшими (за исключением соединения **3f**) — антиароматические анион-радикал-карбены π^2 -типа и анионы, для которых также возможно появление отрицательных λ^d и λ^t частот, свидетельствующих о внутренней и триплетной нестабильности решений Хартри-Фока [39]. Сравнив σ^2 - и π^2 -аналоги, видим, что карбены в σ^2 -состоянии характеризуются более высокими значениями энергий π - π^* -электронных переходов, чем у π^2 -формы. Исключение составляют катион-радикалы **4b,f**–**6b,f** и **8b,f**, для которых, как отмечалось выше, по магнитным критериям более предпочтительным является π^2 -состояние, чем σ^2 . Однако следует отметить, что, если диамагнитные свойства рассматриваемых соединений близки, прямой связи между χ^π и энергиями низших переходов не должно быть, как это видно на примере N-, O-, S-гетероциклов или σ^2 -карбенов и катионов. Обращает на себя внимание также тот факт, что *d*-аннелирование и

Энергии низших синглетных, дублетных и триплетных электронных переходов (эВ) карбеновых, радикальных и ионных форм

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
						σ^2 -Карбены				
a	λ_1^s	5.01	5.06	4.84	4.41	4.44	4.30	5.24	4.51	2.70
	λ_2^s	7.11	7.19	5.86	5.70	5.79	5.14	7.55	5.08	2.97
	λ_1^i	3.82	3.86	3.80	3.60	3.63	3.47	3.80	3.65	1.63
	λ_2^i	5.76	5.80	5.17	4.18	4.16	4.04	7.17	3.66	1.88
b	λ_1^d	4.32	4.83	3.19	1.54	1.61	1.62	3.96	1.81	1.70
	λ_2^d	5.33	5.60	3.65	2.13	2.04	1.92	4.82	1.93	2.02
c	λ_1^d	2.64	2.64	2.32	1.06	2.05	1.98	2.92	—*	0.79
	λ_2^d	3.92	3.98	2.85	2.20	2.22	2.24	5.66	—*	1.29
						π^2 -Карбены				
d	λ_1^s	2.44	2.57	2.37	2.68	2.80	2.72	2.19	2.14	0.52
	λ_2^s	8.07	8.13	7.94	3.06	3.15	3.34	8.43	2.40	1.30
	λ_1^i	1.15	1.19	1.25	1.93	2.03	2.13	1.10	1.19	0.03
	λ_2^i	5.17	5.15	5.09	2.08	2.15	2.52	4.82	2.07	0.58
e	λ_1^d	2.48	2.46	2.48	2.15	2.17	2.05	2.37	2.08	1.25
	λ_2^d	4.84	5.27	5.41	3.01	3.05	2.63	4.60	2.24	1.62
f	λ_1^d	—*	—3.88	3.33	0.97	0.98	1.28	—*	—*	—0.02
	λ_2^d	—*	0.32	3.49	1.19	1.23	2.62	—*	—*	0.81
						Радикалы, ионы				
g	λ_1^d	1.60	1.59	1.65	1.99	2.00	1.92	2.06	1.62	1.16
	λ_2^d	3.53	3.62	3.40	2.81	2.89	2.74	4.74	2.08	1.26
h	λ_1^s	5.84	5.78	5.51	4.36	4.28	3.80	6.27	4.39	3.24
	λ_2^s	7.50	7.64	6.22	4.40	4.36	4.13	7.85	4.60	3.59
	λ_1^i	3.92	3.79	3.77	3.28	3.26	2.95	3.93	3.62	2.35
	λ_2^i	4.35	4.33	4.35	3.64	3.55	3.40	5.26	3.78	2.44
i	λ_1^s	—0.06	0.24	0.44	1.11	1.13	1.31	1.80	0.87	0.15
	λ_2^s	7.31	7.43	4.78	3.01	3.09	2.88	7.57	1.00	1.68
	λ_1^i	—0.75	—0.81	—0.22	0.41	0.38	0.77	—0.44	—0.22	—0.51
	λ_2^i	4.14	4.14	4.38	0.77	0.78	1.12	4.48	0.83	0.40

* См. примечание к табл. 1.

фенильное замещение у атома азота для нейтральных π^2 -карбенов и радикалов приводит не к длинноволновому, как в остальных случаях, а к коротковолновому сдвигу полос поглощения. Это видимо, можно объяснить антиароматическим характером радикалов и π^2 -карбенов **1d,g-3d,g** и сильным стабилизирующим эффектом аннелированного или N-замещенного бензольного кольца, что приводит к существенному падению паратропизма и проявлению у таких систем диамагнитных свойств. Отметим, что и в случае электронных спектров, в соответствии с идеологией суперпозиционно-аддитивного подхода наблюдается примерно одинаковое смещение полос, независящее от типа гетероатомов в системе при переходе от катионов к карбенам. Так, для систем **1-3** и **7** разница энергий для λ_1^s -перехода составляет 0.81 ± 0.12 ; $\Delta\lambda_2^s = 0.38 \pm 0.04$; $\Delta\lambda_1^t = 0.03 \pm 0.08$; $\Delta\lambda_2^t = -1.40 \pm 0.29$.

В заключение укажем на хорошее согласие между рассчитанным по теореме Купманса π -электронным потенциалом ионизации имидазол-2-илидена (8.33 эВ) и вторым переходом в фотоэлектронном спектре 1,3-дипрет-бутилимидазол-2-илидена (8.22 эВ) [40]. Для других карбенов расчет дает: **2a** 8.52; **3a** 8.75; **4a** 8.55; **5a** 8.66; **6a** 8.70; **7a** 9.54; **8a** 8.21; **9a** 6.57 и **10d** 7.88 эВ. Первый же наблюдаемый потенциал ионизации **1a** обусловлен отрывом электрона с неподеленной пары карбенового углерода (σ^2 -карбен) и в рамках используемого π -электронного приближения не может быть вычислен. Отметим также, что второй π -электронный переход в фотоэлектронном спектре, отнесенный в [40] к значению 11.27 эВ и отстоящий от первого приблизительно на 3 эВ, скорее соответствует π^2 -состоянию катион-радикал-карбена, чем σ^2 -состоянию, как видно из сравнения соответствующих энергий низших дублетных переходов λ^d (2.48 для **1e** и 4.32 эВ для **1b**).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991).
2. A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5530 (1992).
3. A. J. Arduengo, *Accounts Chem. Res.*, **32**, 913 (1999).
4. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaie, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **100**, 39 (2000).
5. D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Chem. Phys.*, **95**, 4180 (1992).
6. J. Cioslowski, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, **27**, 309 (1993).
7. C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 11 (1994).
8. C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2023 (1996).
9. C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2039 (1996).
10. G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4925 (1996).
11. G. A. McGibbon, J. Hrusak, D. J. Lavorato, H. Schwarz, J. Terlouw, *Chem. Eur. J.*, **3**, 232 (1997).
12. D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Simonet, A. Ghanimi, H. B. Stegmann, J. H. Teles, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2833 (1997).
13. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, *Теор. и эксперим. химия*, **29**, 41 (1993).
14. Ю. Б. Высоцкий, *Теор. и эксперим. химия*, **32**, 147 (1996).
15. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, О. А. Горбань, *Теор. и эксперим. химия*, **32**, 157 (1996).

16. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, О. А. Горбань, В. И. Братчун, *ЖОрХ*, **35**, вып. 4, 559 (1999).
17. Ю. Б. Высоцкий, Л. Н. Сивякова, *Теор. и эксперим. химия*, **21**, 293 (1985).
18. Ю. Б. Высоцкий, Е. А. Земская, Б. П. Земский, В. И. Дуленко, *ХГС*, 544 (1987).
19. Ю. Б. Высоцкий, *Журн. структур. химии*, **31**, 36 (1990).
20. М. М. Местечкин, *Метод матрицы плотности в теории молекул*, Наукова Думка, Киев, 1977.
21. А. В. Лузанов, В. Э. Уманский, *Журн. структур. химии*, **18**, 3 (1977).
22. Ю. Б. Высоцкий, Н. А. Ковач, О. П. Швайка, *ХГС*, 1186 (1977).
23. Ю. Б. Высоцкий, Я. В. Зайковская, И. Н. Солонский, *ЖОрХ* **37**, 111 (2001).
24. Ю. Б. Высоцкий, Н. А. Ковач, О. П. Швайка, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, № 2, вып. 1, 3 (1980).
25. K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2116 (1966).
26. Ю. Б. Высоцкий, И. Н. Солонский, *Укр. хим. журн.*, **62**, 31 (1996).
27. D. H. Sutter, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6895 (1969).
28. D. H. Sutter, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4063 (1969).
29. J. R. Davidson, A. K. Burnham, B. Siegel, P. Beak, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7394 (1974).
30. M. Cook, A. R. Katritzky in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Ed. A. R. Katritzky, A. J. Boulton, Acad. Press, 1974, **17**, 255.
31. A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6361 (1994).
32. Yu. B. Vysotski, Yu. G. Skrupnic, Ya. Zaikovskaya, O. Gorban, S. Lyashchuk, in *Abstracts of Polish-American Workshop on Reactive Intermediates*, Zakopane, Poland, 1995, 21.
33. М. І. Коротких, Г. Ф. Раенко, О. П. Швайка, *Доповіді НАН України*, № 2, 135 (2000).
34. М. І. Коротких, Г. Ф. Раенко, О. П. Швайка, *Тези доповідей XVIII Української конференції з органічної хімії*, Дніпропетровськ, 1998, 132.
35. A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann. IRecl.*, 365 (1997).
36. Ю. Б. Высоцкий, *Журн. структур. химии*, № 3, 498 (1972).
37. Ю. Б. Высоцкий, О. А. Горбань, *Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях*, Тез. докл. III Всерос. конф., Казань, 2000, 45.
38. A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.*, **32**, 1541 (1993).
39. М. М. Местечкин, *Нестабильность уравнений Хартри-Фока и устойчивость молекул*, Наукова думка, Киев, 1986.
40. A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6641 (1994).

Донбасская государственная академия
строительства и архитектуры,
Макеевка-23, 86123, Донецкая обл.,
Украина
e-mail: YuB@vysot.dn.ua

Поступило в редакцию 30.11.2000