

С. В. Чапышев

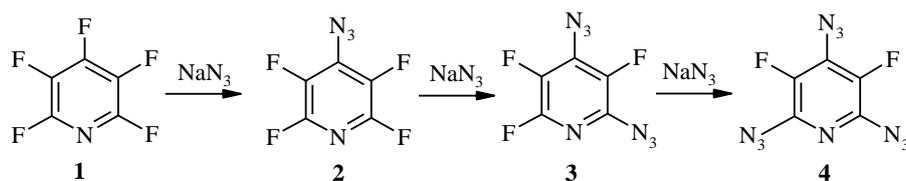
**СИНТЕЗ, ТЕРМОЛИЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ДИ- И ТРИАЗИДОПИРИДИНОВ**

2,4-Диазидо-3,5,6-трифторпиридин и 2,4,6-триазидо-3,5-дифторпиридин получены реакцией пентафторпиридина с азидом натрия в водном ацетоне. Под действием электронного удара 2,4-дiazидопиридин претерпевает последовательное разложение азидных групп в положениях 2 и 4 пиридинового кольца и реакцию сужения цикла с образованием характеристического иона $[M-2N_2-F]^+$. Напротив, термолиз данного диазида сопровождается селективным разложением его γ -азидной группы и образованием 2-азидо-4-амино-3,5,6-трифторпиридина. Эффект селективного разложения азидных групп 2,4-дiazидопиридинов при термолизе и под действием электронного удара обусловлен разным распределением связывающей орбитальной плотности на α - и γ -азидных группах соответственно исходного диазида и его катион-радикала. Один из путей распада триазида под действием электронного удара включает образование иона $[M-N_2]^+$ за счет разложения α -азидной группы данного соединения.

Ключевые слова: полиазиды, фторпиридины, масс-спектральный распад, термолиз.

Ранее мы показали, что азидные группы в положениях 2 и 4 пиридинового кольца существенно различаются распределением связывающей орбитальной плотности на атомах азота и, как следствие, селективно претерпевают различные типы химических превращений (циклоприсоединение богатых [1–4] и бедных [4, 5] электронами диполярфилов, присоединение нуклеофилов к концевому атому азота [6], фотолиз [7, 8]). Селективность разложения азидных групп 2,4-дiazидопиридинов при термолизе и под действием электронного удара изучена не была. Для проведения такого исследования желательно было иметь перфторированные модельные азиды, которые в процессе разложения образовывали бы относительно стабильные промежуточные продукты. В настоящей работе описан синтез 2,4-дiazидо-3,5,6-трифторпиридина и 2,4,6-триазидо-3,5-дифторпиридина и их превращения при термолизе и под действием электронного удара.

Реакцию пентафторпиридина с азидом натрия проводили в водном ацетоне. Установлено, что взаимодействие данных реагентов в апротонных полярных растворителях останавливается на стадии образования моноазида **1** [9]. Повторное изучение этой реакции показало, что через 3 дня кипячения пентафторпиридина с азидом натрия в 10% водном ацетоне (70 °С) главным продуктом реакции становится diaзидопиридин **3**, выход которого после очистки составил 82%. Реакция последнего с избытком азида натрия при 70 °С в течение двух недель позволила получить триазидопиридин **4** с выходом 62%.



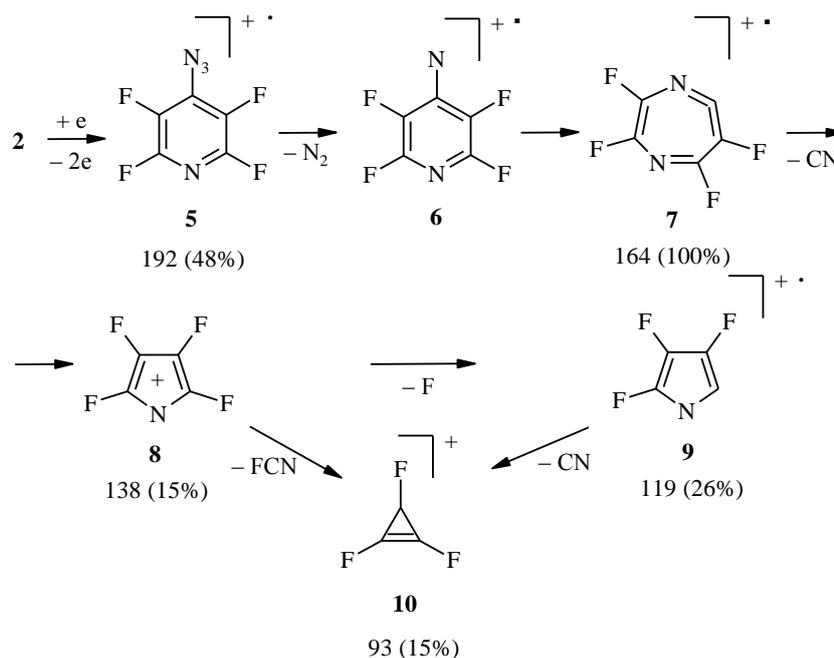
Состав и строение соединений **3** и **4** полностью согласуется с данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^{13}C и ^{19}F спектроскопии и масс-спектрометрии. Так, наличие в спектре ЯМР ^{13}C диазида **3** пяти сигналов для атомов углерода пиридинового кольца при 130.5 (м, $\text{C}_{(4)}$), 134.7 (д. д, $\text{C}_{(5)}$, $J_{\text{C-F}} = 260$ и 32), 138.7 (д. д, $\text{C}_{(6)}$, $J_{\text{C-F}} = 262$ и 32), 139.1 (д, $\text{C}_{(3)}$, $J_{\text{C-F}} = 264$) и 144.1 м. д. (д. д, $\text{C}_{(2)}$, $J_{\text{C-F}} = 13.8$ и 2.9 Гц) свидетельствует, что две азидные группы в молекуле данного соединения расположены в положениях 2 и 4 пиридинового кольца. Это подтверждает и спектр ЯМР ^{19}F диазида **3**, в котором присутствуют сигналы трех атомов фтора при -25.87 ($\text{F}_{(6)}$, $J_{65} = 23.7$), -82.11 ($\text{F}_{(3)}$) и -92.20 м. д. ($\text{F}_{(5)}$, $J_{56} = 23.7$ Гц) и который хорошо согласуется со спектрами известных 2,4-дизамещенных производных 3,5,6-трифторпиридинов [10]. В спектре ЯМР ^{19}F триазида **4** присутствует только один сигнал атомов фтора при -84.00 м. д. ($\text{F}_{(3)}$, $\text{F}_{(5)}$).

С целью изучения селективности разложения азидных групп в 2,4-ди- и 2,4,6-триазидопиридинах под действием электронного удара мы проанализировали масс-спектры соединений **2**, **3** и **4**. На примере многочисленных реакций термоллиза и фотолиза 2- и 4-азидопиридинов показано, что механизм разложения этих изомеров существенно различен. Первая стадия разложения 4-азидопиридинов включает генерирование пиридил-4-нитрена, который в условиях реакции претерпевает быстрое расширение цикла с образованием 1,4-дизаацциклогептатетраенового интермедиата. Реакции последнего с нуклеофилами (вода, спирты, амины) дают различные производные 1,4-дизаацциклогептатетраенов [11]. Аналогичные превращения претерпевают и производные фенилазидов [11–13]. Важно отметить, что схема распада фенилазидов под действием электронного удара практически идентична схеме их термоллиза и включает образование довольно интенсивных ионов M^+ , $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ и $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CN}]^+$ [14].

На схеме 1 показан наблюдаемый путь распада азида **2** под действием электронного удара, который полностью воспроизводит путь фрагментации фенилазидов [14]. Такой же механизм диссоциативной ионизации реализуется и для 4-азидотетрахлорпиридина [4]. Из схемы видно, что диагностическим признаком распада 4-азидопиридинов под действием электронного удара является присутствие в масс-спектре иона $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CN}]^+$, который соответствует процессу отщепления радикала CN из молекулы 1,4-дизаацциклогептатетраена **7**.

Напротив, термическое и фотохимическое разложение 2-азидопиридинов включает генерирование пиридил-2-нитренов, которые в условиях реакции, чаще всего, претерпевают реакцию сужения цикла с образованием 2-цианопирролов [11–13]. Очевидно, что в этом случае распад 2-азидопиридинов под действием электронного удара должен характеризоваться

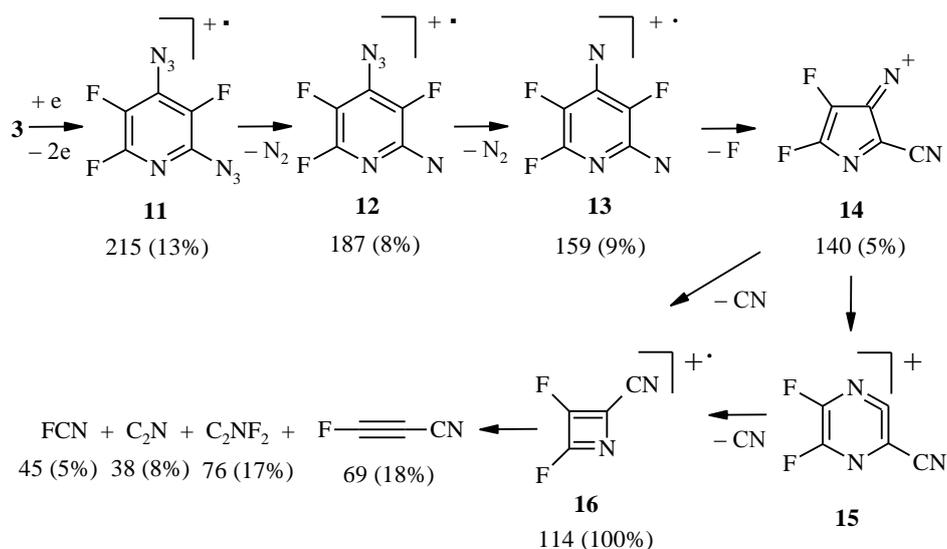
Схема 1



отсутствием в спектре пика иона $[M-N_2-CN]^+$ и присутствием пиков ионов, отвечающих процессу миграции цианогруппы на β -углеродный атом пиридинового цикла. При наличии на этом углеродном атоме атома фтора вполне вероятным представляется появление в спектре иона $[M-N_2-F]^+$.

На схеме 2 показан путь распада азида **3**, первые две стадии которого включают последовательное элиминирование молекул азота и образование катион-радикалов **12** и **13**. Отсутствие в спектре пика иона $[M-2N_2-CN]^+$ и присутствие пика иона $[M-2N_2-F]^+$ свидетельствует, что динитрен **13** далее претерпевает реакцию сужения цикла с образованием, по-видимому, иона **14** (или продукта его перегруппировки **15**).

Схема 2



Отщепление радикала CN от **14** или **15** приводит к наиболее интенсивному иону **16**, дальнейшая фрагментация которого дает ионы FCC–CN, C₂NF₂, C₂N и FCN.

Ответ на вопрос, какая из азидных групп пиридина **3** в первую очередь теряет молекулу азота, можно получить из анализа геометрии катион-радикала **11**. Показано, что геометрия азидных групп у азидов, находящихся в различных возбужденных состояниях (синглетное, триплетное, анион-радикалы), существенно отличается от геометрии азидных групп в основном состоянии [15–17]. Резонно было ожидать, что геометрические параметры азидных групп для катион-радикалов также должны быть иными, чем у исходных азидов. В свою очередь, та группа катион-радикала, у которой в большей степени удлинена связь N–N₂, очевидно, и должна диссоциировать в первую очередь. Именно такая закономерность соблюдалась при фотолизе 2,4-диазидопиридинов [7].

Геометрические параметры азидных групп пиридинов **2–4** и катион-радикалов **5, 11** и **21** по данным расчетов методами RHF/PM3 и UHF/PM3-SCF*

Соединение	Группа	Длина связи, Å			Валентный угол, град. (N _(α) –N _(β) –N _(γ))
		C–N _(α)	N _(α) –N _(β)	N _(β) –N _(γ)	
2	4-N ₃	1.4143	1.2796	1.1223	167.99
3	2-N ₃	1.4162	1.2808	1.1213	169.22
	4-N ₃	1.4159	1.2778	1.1228	167.71
4	2-N ₃	1.4180	1.2763	1.1227	169.52
	4-N ₃	1.4175	1.2763	1.1233	167.57
	6-N ₃	1.4186	1.2773	1.1224	169.62
5	4-N ₃	1.3516	1.3491	1.1116	167.67
11	2-N ₃	1.3483	1.3438	1.1104	169.56
	4-N ₃	1.3926	1.3010	1.1169	168.67
21	2-N ₃	1.3603	1.3225	1.1124	169.85
	4-N ₃	1.3988	1.2966	1.1178	168.13
	6-N ₃	1.3632	1.3199	1.1127	170.00

* Для расчета геометрии катион-радикалов **5, 11** и **21**.

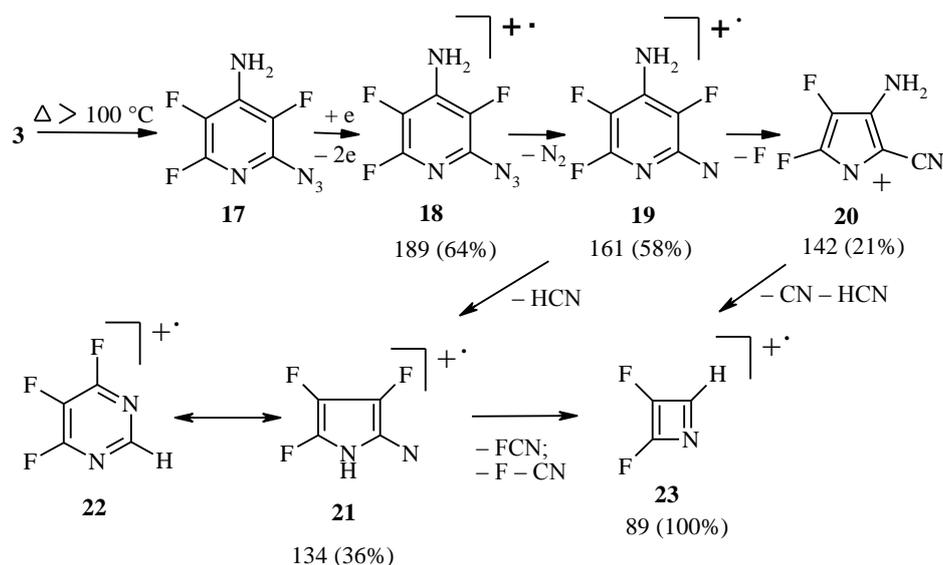
Действительно, расчеты геометрии катион-радикала **5** методом UHF/PM3-SCF ($S = 1/2$, $q = +1$) показали (табл.), что связь N–N₂ у данного радикала удлинена на 0.07 Å, а связь C–N₃ укорочена на 0.063 Å (близка длине связи C–N в нитренах [7]) по сравнению с аналогичными параметрами в молекуле исходного азиды. Расчеты для катион-радикала **11** выявили, что длины связей N–N₂ в его α- и γ-азидных группах удлинены соответственно на 0.063 и 0.023 Å, а связи C–N₃ укорочены соответственно на 0.068 и 0.023 Å по сравнению с аналогичными связями в исходном диазиде **3**. Из этих данных следует, что разрыв связи N–N₂ в α-азидной группе катион-радикала **11** должен протекать в первую очередь. Наиболее вероятно, что именно этот фактор отчасти и предопределяет дальнейшее направление фрагментации динитрена **13** по пути сужения цикла с отщеплением фтор-радикала (схема 2). Отметим, что выводы

квантово-химического исследования геометрии катион-радикала **11** полностью согласуются с эмпирическими данными по влиянию свойств заместителей R в азидах R–N–N₂ на стабильность их катион-радикалов. Так, отмечалось, что усиление сопряжения электроноакцепторных заместителей R с азидной группой повышает стабильность азидных катион-радикалов [18]. В молекулах 2,4-дiazидопиридинов γ-азидные группы намного сильнее сопряжены с пиридиновым кольцом [7] и, следовательно, должны быть более устойчивы при возбуждении электронным ударом, что и подтверждает схема распада диазида **3**.

В литературе отсутствуют данные по селективному термолизу азидных групп в молекулах ароматических полиазидов. Во многом это связано с трудностью выделения продуктов таких реакций, образующихся с низкими выходами и представляющих собой сложную смесь многих соединений [11]. В данной работе нами была предпринята попытка изучить термолиз диазида **3** методом хромато-масс-спектрометрии. Предполагалось, что при прохождении через хроматографическую колонку при высокой температуре исходный диазид будет частично разлагаться и по масс-спектрам образующихся продуктов можно будет составить схему термолиза данного соединения.

Пары диазида **3** в потоке гелия пропускали через хроматографическую колонку, заполненную метилсилоксаном, при 100 °С. Единственным продуктом термической обработки диазида **3** при этих условиях был азидаминопиридин **17**, выход которого не превышал 1% (**3**: R_t 4.60 мин; **17**: R_t 5.44 мин). Строение соединения **17** подтверждает его масс-спектр (схема 3). Так, отсутствие в спектре пика иона [M–N₂–N]⁺, типичного для

Схема 3

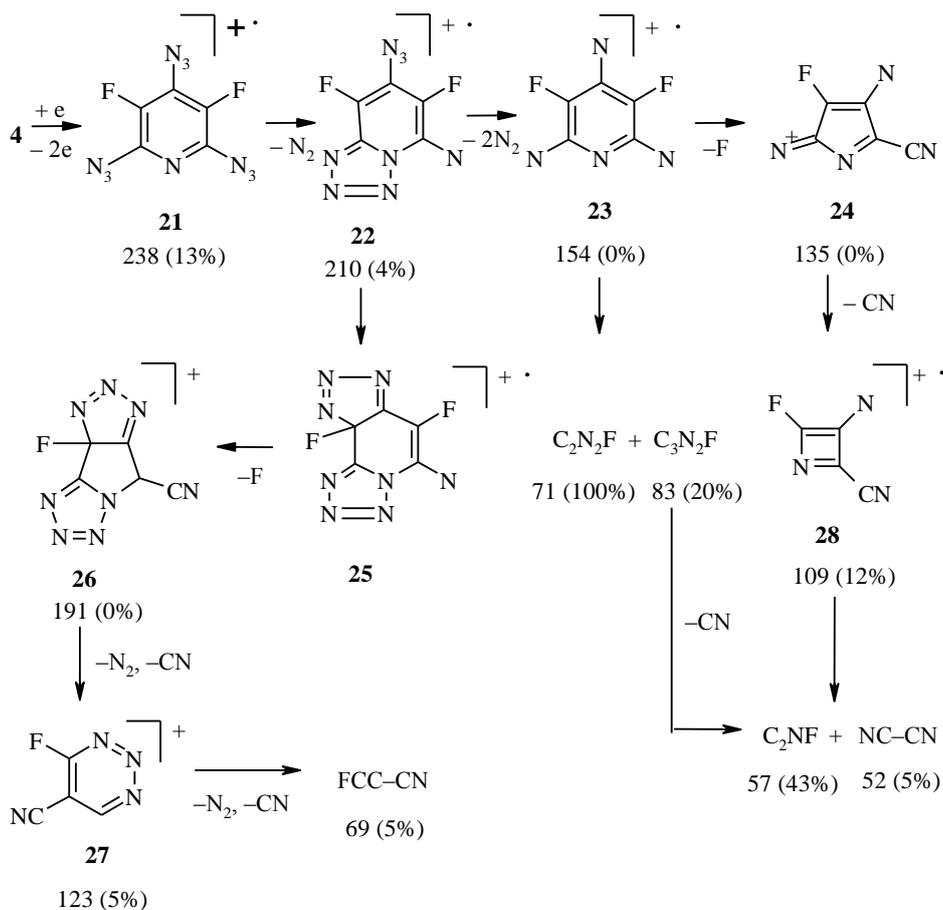


фрагментации 4-азидопиридинов, и присутствие интенсивного иона $[M-N_2-F]^+$, характерного для распада 2-азидо-3-фторпиридинов, убедительно свидетельствует, что азидная группа в молекуле данного соединения находится в положении 2 пиридинового кольца. Кроме того, присутствие в спектре интенсивного пика иона $[M-N_2-HCN]^+$, типичного для фрагментации ароматических аминов [19], указывает на наличие аминогруппы именно в положении 4 пиридинового кольца соединения **17**.

Селективность разложения γ -азидной группы при термоллизе пиридина **3** полностью согласуется с данными расчетов RHF/PM3 молекулы этого соединения (табл.), согласно которым именно в этой группе связь N-N₂ является наиболее слабой (имеет значительно более низкую связывающую орбитальную плотность на атомах N_(α) и N_(β) и, как следствие, большее расстояние между этими атомами и меньший валентный угол N-N-N). Таким образом, в отличие от фрагментации под действием электронного удара, при термическом разложении 2,4-диазидопиридинов более лабильной является их азидная группа в положении 4 пиридинового кольца.

На схеме 4 показаны основные пути фрагментации триазидопиридина **4** под действием электронного удара. Первая стадия процесса включает отщепление молекулы азота и образование иона $[M-N_2]^+$.

Схема 4



Согласно квантово-химическим расчетам (табл.), азидная группа в положении 2 пиридинового кольца катион-радикала **21** должна быть наиболее лабильной. Присутствие в спектре пика иона $[M-N_2]^+$ и отсутствие пиков ионов $[M-2N_2]^+$ и $[M-3N_2]^+$ позволяет предположить существование особых путей стабилизации иона $[M-N_2]^+$ за счет перераспределения химических связей в его молекуле. Наиболее вероятным путем такой стабилизации представляется образование тетразолопиридина **22**, который далее претерпевает внутримолекулярную реакцию циклоприсоединения γ -азидной группы по двойной связи $C=CF$ с образованием интермедиата **25**. Термические превращения α -азидоазинов в бициклические тетразолы типа **22** описаны в литературе [20, 21]. В пользу высказанного предположения говорит и тот факт, что за ионом $[M-N_2]^+$ в масс-спектре следует ион $[M-N_2-N_3-F-CN]^+$. Отщепление радикала N_3 является диагностической характеристикой распада тетразолов [18, 22]. Кроме того, ион $[M-N_2-N_3-F-CN]^+$ формально содержит недиссоциированный фрагмент $-N=N=N$, что на фоне отщепления радикалов F и CN представляется возможным только в случае стабилизации этого фрагмента за счет его циклоприсоединения к двойной связи (структуры **25** и **26**) и последующего встраивания в гетероциклическую систему (типа **27**). Следующим за ионом $[M-N_2-N_3-F-CN]^+$ в масс-спектре проявляется ион $[M-3N_2-F-CN]^+$, схема образования которого может описываться последовательностью превращений: **22** \rightarrow **23** \rightarrow **24** \rightarrow **28**. Отметим, что основной путь фрагментации катион-радикала **21** проходит не через интермедиаты **27** и **28**, а включает распад катион-радикала тринитрена **23** на фрагменты C_2N_2F и C_3N_2F . Такой путь распада наблюдался и в масс-спектрах 3,5-дихлор-, 3,5-дициано- и 3-хлор-5-цианозамещенных триазидопиридинов, в которых самыми интенсивными пиками были пики ионов C_2N_2R (100%) и C_3N_2R (30–35%), где $R = Cl$ или CN .

Попытки изучить селективный термолиз азидных групп триазида **4** методом хромато-масс-спектрометрии не увенчались успехом. При температурах ниже 100 °С триазид **4** не претерпевал термических превращений, тогда как при более высоких температурах распадался на низкомолекулярные фрагменты и продукты их димеризации. Термическое разложение и масс-спектральный распад азидных групп 2,4-ди- и 2,4,6-триазидопиридинов протекают селективно, как и целый ряд других реакций с участием данных групп. При термолизе более лабильными являются азидные группы в положении 4 пиридинового кольца вследствие более низкой связывающей орбитальной плотности на этих группах. Напротив, в азидных катион-радикалах, образующихся при возбуждении азидов электронным ударом, более лабильны азидные группы в α -положении пиридинового кольца. Расчет геометрии азидных катион-радикалов методом РМЗ может с успехом использоваться для диагностики последовательного разложения азидных групп ароматических полиазидов под действием электронного удара и более надежной интерпретации путей масс-спектрального распада таких соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры в вазелине записаны на приборе Specord M-80, спектры ЯМР ^{13}C в растворе CDCl_3 – на приборе Bruker AM-400 (100.6 МГц). Спектры ЯМР ^{19}F зарегистрированы на приборе Bruker AC-200 (188.3 МГц) в растворе CDCl_3 с использованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ в качестве внутреннего стандарта, масс-спектры – на приборе Finnigan MAT-90 при энергии ионизации 70 эВ. Анализ продуктов термоллиза азидов выполнен на спектрометре Hewlett-Packard 5890 (масс-детектор Hewlett-Packard 5970, энергия ионизации 70 эВ, хроматографическая колонка EC-5, сорбент метилсилоксан, содержащий 5% фенильных заместителей и имеющий пористость 0.25 мкм, газ-носитель гелий, температура прохождения образца через колонку 100 °С, растворитель – хлористый метилен). Контроль за реакциями осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Расчет геометрии и электронных свойств соединений **3–4** и катион-радикалов **5**, **11** и **21** проводили с помощью полуэмпирического метода PM3 [23], входящего в пакет программ Spartan [24]. Молекулярные структуры соединений рассчитывали с полной оптимизацией геометрических параметров. В работе использовался пентафторпиридин фирмы Aldrich.

4-Азидо-2,3,5,6-тетрафторпиридин (2). Раствор, содержащий 1.69 г (10 ммоль) пиридина **1** и 0.65 г (10 ммоль) азидата натрия в 100 мл 10 % водного ацетона, перемешивают при комнатной температуре 12 ч, после чего растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, а остаток перегоняют на установке Kugelrohr (0.01 мм рт. ст., 25 °С), охлаждая конденсат льдом. Азид **2** получают в виде бесцветной маслянистой жидкости. Выход 1.46 г (76%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2130, 2100 (N_3), 1640, 1620 1585, 1500 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1345 (N_3), 1285, 1220 ($\text{C}-\text{N}$), 1000 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., J (Гц): 132.1 (м, $\text{C}_{(4)}$); 135.3 (м, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(5)}$, $^1J_{\text{C-F}} = 262$, $^2J_{\text{C-F}} = 30$); 143.5 (м, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(6)}$, $^1J_{\text{C-F}} = 245$, $^2J_{\text{C-F}} = 30$). Масс-спектр, m/z (I/I_{max} , %): $\text{M}^+ 192$ (48), $[\text{M}-\text{N}_2]^+ 164$ (100), $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CN}]^+ 138$ (15), $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CN}-\text{F}]^+ 119$ (26), $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CN}-\text{F}-\text{CN}]^+ 93$ (15), 78 (13), 70 (19). Другие спектральные характеристики соответствуют литературным данным [9].

2,4-Диазидо-3,5,6-дифторпиридин (3). Раствор, содержащий 1.69 г (10 ммоль) пиридина **1** и 2.6 г (40 ммоль) азидата натрия в 200 мл 10% водного ацетона, перемешивают при комнатной температуре 6 ч, после чего реакционную смесь кипятят 72 ч. Растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, остаток промывают водой, сушат на воздухе и хроматографируют на колонке с окисью алюминия, используя в качестве элюента систему диэтиловый эфир–петролейный эфир, 2 : 98. Продукт дополнительно очищают дистилляцией на установке Kugelrohr (0.01 мм рт. ст., 25 °С), охлаждая конденсат льдом. Диазид **3** получают в виде бесцветной маслянистой жидкости. Выход 1.76 г (82%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2140, 2105 (N_3), 1625, 1615, 1485, 1430 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1380, 1340 (N_3), 1280, 1240 ($\text{C}-\text{N}$), 1000 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д., J (Гц): -25.87 (т, $\text{F}_{(6)}$, $J_{65} = 23.7$); -82.11 (д, $\text{F}_{(3)}$); -92.20 (д, $\text{F}_{(5)}$, $J_{56} = 23.7$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., J (Гц): 130.5 (м, $\text{C}_{(4)}$); 134.7 (д. д, $\text{C}_{(5)}$, $^1J_{\text{C-F}} = 260$, $^2J_{\text{C-F}} = 32$); 138.7 (д. д, $\text{C}_{(6)}$, $^1J_{\text{C-F}} = 262$, $^2J_{\text{C-F}} = 32$); 139.1 (д, $\text{C}_{(3)}$, $^1J_{\text{C-F}} = 264$); 144.1 (д. д, $\text{C}_{(2)}$, $^2J_{\text{C-F}} = 13.8$, $^3J_{\text{C-F}} = 2.9$). Масс-спектр, m/z (I/I_{max} , %): $\text{M}^+ 215$ (13), $[\text{M}-\text{N}_2]^+ 187$ (8), $[\text{M}-2\text{N}_2]^+ 159$ (9), $[\text{M}-2\text{N}_2-\text{F}]^+ 140$ (5), $[\text{M}-2\text{N}_2-\text{F}-\text{CN}]^+ 114$ (100), 93(5), 88 (9), 83 (5), 76 (17), 74 (6), 71 (9), 69 (18), 64 (16), 62 (10), 57 (14), 38 (10). Найдено, %: C 27.62; N 45.84. $\text{C}_5\text{F}_3\text{N}_7$. Вычислено, %: C 27.91; N 45.58.

2,4,6-Триазида-3,5-дифторпиридин (4). Раствор, содержащий 1.69 г (10 ммоль) пиридина **1** и 2.6 г (40 ммоль) азидата натрия в 200 мл 10% водного ацетона, перемешивают при комнатной температуре 6 ч, после чего реакционную смесь кипятят 2 недели. Растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, остаток промывают водой, сушат на воздухе и хроматографируют на колонке с окисью алюминия, используя систему диэтиловый эфир – петролейный эфир, 2 : 98, в качестве элюента. Соединение дополнительно очищают дистилляцией на установке Kugelrohr (0.01 мм рт. ст., 28 °С), охлаждая конденсат льдом. Триазид **4** получают в виде бесцветной маслянистой жидкости. Выход 1.48 г (62%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2168, 2140, 2108 (N_3), 1628, 1615, 1485, 1432, 1400 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1380, 1340 (N_3), 1280, 1238 ($\text{C}-\text{N}$), 1000 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР ^{19}F : -84.0 м.д. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., J (Гц): 147.2 (д. д, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(6)}$, $J_{\text{C-F}} = 14$ и 3); 138.7 (д, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(5)}$, $J_{\text{C-F}} = 264$); 135.0 (м, $\text{C}_{(4)}$). Масс-спектр, m/z (I/I_{max} , %): $\text{M}^+ 238$ (13), $[\text{M}-\text{N}_2]^+ 210$ (4), $[\text{M}-\text{N}_2-\text{N}_3-\text{F}-\text{CN}]^+ 123$ (5), $[\text{M}-3\text{N}_2-\text{F}-\text{CN}]^+ 109$ (12), 83(20), 71 (100), 69 (5), 57 (43), 52 (5), 50 (5), 43 (5), 38 (9). Найдено, %: C 25.43; N 58.61. $\text{C}_5\text{F}_2\text{N}_{10}$. Вычислено, %: C 25.21; N 58.82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Чапышев, В. М. Анисимов, *ХГС*, 676 (1997).
2. С. В. Чапышев, В. М. Анисимов, *ХГС*, 1521 (1997).
3. С. В. Чапышев, *ХГС*, 1497 (2000).
4. S. V. Chapyshev, *Mendeleev Commun.*, No. 4, 164 (1999).
5. С. В. Чапышев, *ХГС*, 935 (2001).
6. S. V. Chapyshev, *Mendeleev Commun.*, No. 4, 166 (1999).
7. S. V. Chapyshev, R. Walton, P. M. Lahti, *Mendeleev Commun.*, No. 1, 7 (2000).
8. S. V. Chapyshev, R. Walton, J. A. Sanborn, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1580 (2000).
9. R. E. Banks, G. R. Sparker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2964 (1972).
10. C. L. Cheong, B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 3301 (1988).
11. E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.*, **88**, 297 (1988).
12. *Azides and nitrenes (reactivity and utility)*, Ed. E. F. V. Scriven, Acad. Press, N. Y., 1984, 418.
13. R. Harder, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1259 (1976).
14. R. A. Abramovitch, E. P. Kyba, E. F. V. Scriven, *J. Org. Chem.*, **36**, 3796 (1971).
15. М. Ф. Будыка, Т. С. Зюбина, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **419**, 191 (1997).
16. М. Ф. Будыка, Т. С. Зюбина, *Ж. физ. химии*, **72**, 1420 (1998).
17. М. Ф. Будыка, Т. С. Зюбина, *Ж. физ. химии*, **72**, 1634 (1998).
18. Ю. В. Шурухин, А. В. Довгилевич, И. И. Грандберг, Б. П. Баскунов, *ХГС*, 925 (1988).
19. *Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований*, ред. П. Б. Терентьев, А. П. Станкявичюс, Мокслас, Вильнюс, 1987, 81.
20. Yu. A. Azeev, I. P. Loginova, O. L. Guselnikova, S. V. Shorshnev, N. A. Klyuev, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Mendeleev Commun.*, 49 (1993).
21. Ю. А. Азев, О. Л. Гусельникова, Н. А. Клюев, С. В. Шоршнев, В. А. Русинов, О. Н. Чупахин, *ЖОрХ*, **31**, 1566 (1995).
22. Н. А. Клюев, Э. Н. Истратов, Р. А. Хмельницкий, В. П. Субоч, В. А. Русинов, В. А. Зырянов, *ЖОрХ*, **13**, 1501 (1977).
23. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989).
24. *Spartan. Version 4.0, Wavefunction, Inc.*, 18401 Von Karman Ave., # 370 Irvine, *Chem. Abstr.*, 92715, USA, 1995.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл., Россия
e-mail: chap@icp.ac.ru

Поступило в редакцию 23.03.2000