

На правах рукописи



ЮСУПОВА АЛЬФИЯ РАВИЛЕВНА

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
НИТРОЗООКСИДОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН))

Научный руководитель:

Хурсан Сергей Леонидович

доктор химических наук, профессор, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией химической физики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Касаикина Ольга Тарасовна

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией жидкофазного окисления Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Зимин Юрий Степанович

доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится 24 июня 2020 года в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 002.198.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2020/03/2020_3_YusupovaAR_disser.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

И.о. ученого секретаря диссертационного совета Д 002.198.02,
доктор химических наук, профессор



Валеев Ф. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нитрозооксиды, $RNOO$, – высокореакционные интермедиаты фотоокисления ароматических азидов, образующиеся при взаимодействии нитренов с кислородом. Нитрозооксиды являются аналогами карбонилородов, озона, персульфоксидов – пероксидных 1,3-диполярных соединений, заметно отличающихся от других органических пероксидов свойствами пероксидного фрагмента и реакционной способностью. Это пероксидные интермедиаты с четным числом электронов, распределение которых по молекуле не может быть представлено в рамках какой-либо одной валентной схемы. Необычное электронное строение нитрозооксидов определяет их высокую реакционную способность и обуславливает актуальность исследования химических свойств $RNOO$ в контексте взаимосвязанных фундаментальных задач химии о природе химической связи и реакционной способности. Ароматические нитрозооксиды, $ArNOO$, обладают настолько значительным химическим потенциалом, что способны претерпевать уникальную внутримолекулярную трансформацию, сопровождающуюся разрушением стабильной ароматической системы. В результате данного превращения образуется сопряженный диен, содержащий нитрилоксидную и альдегидную группы на концах молекулы. Нитрилоксиды, представляющие обширную группу 1,3-диполярных соединений, достаточно широко применяются в тонком органическом синтезе для получения гетероциклических соединений. С помощью нитрилоксидов есть возможность построения углеродного скелета органических соединений различных классов. В связи с этим, исследование механизма каскадных трансформаций ароматических нитрозооксидов с промежуточным образованием соответствующих нитрилоксидов является актуальной научной задачей. Очевидно, что строение образующихся продуктов в исследуемых превращениях зависит от строения исходного нитрозооксида, то есть от природы и положения заместителя в бензольном кольце $ArNOO$. В тоже время, характерные для нитрозооксидов конформационные переходы, обусловленные частично кратным характером связей C-N и N-O в нитрозооксидном фрагменте, могут влиять на экспериментально определяемые кинетические закономерности необратимых реакций. Конформационные превращения $ArNOO$, предшествующие необратимым химическим трансформациям арилнитрозооксидов, практически не изучены. В связи с этим, в диссертационной работе мы представляем результаты систематического теоретического исследования внутримолекулярных химических и конформационных превращений ароматических нитрозооксидов. Большое внимание в настоящей работе уделено выбору метода исследования с целью адекватного описания как структурных, так и электронных свойств ароматических нитрозооксидов.

Степень разработанности темы. Кинетические исследования ароматических нитрозооксидов, существующих в виде *цис*- и *транс*-изомеров, свидетельствуют о их гибели по кинетическому закону реакции первого порядка. Для объяснения экспериментальных фактов было предположено, что *транс*-изомеры претерпевают конформационное превращение в *цис*-форму, которая далее расходуется необратимо. Обнаружена и исследована экспериментальными и теоретическими методами необычная трансформация *цис*-ArNOO – внутримолекулярная *орто*-циклизация, вызывающая раскрытие бензольного цикла и образование нитрилоксидного интермедиата. Однако, эффект заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность нитрозооксидов в данном превращении практически не изучен. Кроме того, экспериментальными методами практически невозможно количественно исследовать в ArNOO вклад конформационных превращений, предшествующих необратимым превращениям, в реакционную способность ароматических нитрозооксидов.

Цель работы. Установление механизмов мономолекулярных трансформаций ArNOO, взаимосвязи строения ароматических нитрозооксидов с их реакционной способностью в конформационных превращениях и реакциях *орто*-циклизации с помощью современных вычислительных методов квантовой химии.

Задачи исследования:

1. Анализ применимости существующих квантово-химических методов расчета для адекватного описания строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов с целью выбора наиболее оптимального метода для решения задач диссертационного исследования.

2. Конформационный анализ ароматических нитрозооксидов. Расчет заселенности конформационных состояний, энергий активации конформационных барьеров и установление влияния скорости конформационных *син/анти* и *цис/транс* переходов на реакционную способность ряда *орто*-, и *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов. Количественный учет эффекта растворителя на конформационные превращения ароматических нитрозооксидов.

3. Установление влияния природы и положения заместителя в ароматическом кольце на региоселективность внутримолекулярной *орто*-циклизации и величину активационного барьера реакции.

4. Выявление механизма каскадной трансформации нитрилоксидов, образующихся в результате *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов. Исследование реакционной способности нитрилоксидов по отношению к реакционным центрам в молекуле: кратные связи углеродного остова или заместителя, гетероатомы.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое теоретическое исследование внутримолекулярных трансформаций ароматических

нитрооксидов с помощью теории функционала плотности (DFT). Выбраны оптимальные функционалы (M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH), показано, что вследствие многоконфигурационного характера волновой функции ArNOO DFT методы, содержащие хартри-фоковскую обменную энергию, характеризуются заметной ошибкой при расчете состояний нитрооксидов с заметным вкладом бирадикального резонанса.

На основании результатов квантово-химического моделирования установлено, что характерное время взаимных переходов между изомерными состояниями ArNOO и экспериментально определенные времена жизни нитрооксидов сопоставимы. Конформационные переходы в арилнитрооксидах влияют на экспериментально определяемые константы скорости необратимых реакций ArNOO, что показано при математическом моделировании необратимой гибели 2,4-диметоксифенилнитрооксида и 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрооксида.

Прослежено влияние заместителя на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации моно-замещенных арилнитрооксидов. Показано, что для *орто*-замещенных ArNOO наблюдается редкий случай «инвертированного» стерического эффекта, когда увеличение объема заместителя ускоряет протекание внутримолекулярной трансформации.

Впервые исследованы возможные направления дальнейшего превращения нитрилоксида, образующегося в результате *орто*-циклизации ArNOO. Показано, что, при наличии в исходном нитрооксиде *пара*-заместителя, содержащего кратную связь, трансформация протекает по механизму [3+2]-электрофильного циклоприсоединения CNO-группы по кратной углерод-углеродной связи, а при наличии заместителя, содержащего α -гетероатом (вторичный атом азота), – в результате атаки нитрилоксида на неподеленную электронную пару гетероатома, причем реакции предшествует таутомеризация реакционного центра с образованием иминного азота.

Теоретическая и практическая значимость. Обширный массив количественной информации о строении, спектральных свойствах и энергии ароматических нитрооксидов существенно расширяет базу для научно-обоснованных представлений о химических и физико-химических свойствах 1,3-диполярных пероксидных соединений. Существенно важным для химической кинетики является разработка приемов количественного учета скорости конформационных превращений на экспериментально наблюдаемую константу скорости гибели ArNOO. Результаты, полученные в диссертационной работе, и разработанные приемы анализа реакционной способности ArNOO используются в лаборатории химической кинетики УФИХ УФИЦ РАН при изучении химических свойств нитрооксидов и нитрилоксидов различного строения, а также для

научно-обоснованного планирования синтеза циклических и гетероциклических соединений с заданными строением и свойствами в результате каскадной трансформации ArNOO.

Методология и методы исследования. Для достижения цели и решения поставленных задач использованы современные квантово-химические методы исследования, в частности, теория функционала плотности, в том числе нестационарная теория DFT; метод связанных кластеров; современные методы анализа электронного распределения: метод натуральных связевых орбиталей, метод «атом в молекуле» AIM. Все вычисления проведены с помощью лицензионного программного обеспечения в пакете Gaussian-09.

Положения, выносимые на защиту.

1. В ряду различных DFT функционалов методы градиентной коррекции являются наилучшими для расчета структурных, энергетических и спектральных свойств нитрозооксидов и сравнимы по точности с методом CCSD(T); при этом они экономичны с точки зрения затрат компьютерных и временных ресурсов в сравнении с высокоуровневыми *ab initio* методами.

2. При исследовании кинетики и продуктов превращения изомеров ArNOO необходим анализ скорости их взаимных конформационных превращений, поскольку различная стабильность изомеров и их конформационные превращения влияют на скорость и направление необратимых реакций, в частности, *орто*-циклизацию *цис*-изомера по двум направлениям, приводящим к различным продуктам для *орто*- или *мета*-замещенных ArNOO.

3. Заместитель в R-C₆H₄NOO демонстрирует сопоставимый вклад всех типов эффекта R (индуктивный, резонансный, стерический) на реакционную способность ароматических нитрозооксидов, доминирующий эффект зависит от положения заместителя в бензольном кольце ArNOO. В частности, наблюдается редкий случай «инвертированного» стерического эффекта для 2-замещенных арилнитрозооксидов.

4. Нитрилоксиды, образующиеся из ароматических нитрозооксидов, обладают выраженными электрофильными свойствами, что определяет их возможные превращения. Механизм последующей каскадной трансформации нитрилоксидов определяется строением *пара*-заместителя в родительском ArNOO.

Степень достоверности результатов. Применение современных надежных методов квантово-химического моделирования обеспечивает достоверность и надежность результатов, которая подтверждается хорошим соответствием между результатами и выводами, полученными в настоящей работе, и литературными экспериментальными данными о строении и свойствах пероксинитрена и ароматических нитрозооксидов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на II Всероссийской конференции «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах» (Уфа, 2014), VII Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2015), II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2016), IX международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения вестествознанию» (Уфа, 2016), XXXIV всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2016), Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 100-летию образования Республики Башкортостан (Уфа, 2019).

Личный вклад автора заключается в изучении литературы по теме диссертации, выполнении квантово-химических расчетов свойств объектов, исследованных в диссертационной работе, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы. При математическом моделировании роль автора состояла в DFT-расчете свободных энергий Гиббса всех компонентов, формировании начального набора констант скоростей элементарных превращений нитрозооксидов, а также в кинетическом анализе результатов обратной кинетической задачи.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей, из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в сборниках трудов конференций и тезисы 5 докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 147 страницах и состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (125 наименования). Диссертация содержит 68 рисунков, 30 таблиц.

Благодарность. Автор от всей души благодарит д.х.н., профессора Сергея Леонидовича Хурсана за всестороннюю поддержку при выполнении работы. Автор благодарен д.х.н. Сафиуллину Рустаму Лутфулловичу за помощь, полезные советы, поддержку на всех стадиях работы, за полезную критику и дискуссии. Отдельное спасибо к.х.н. Чайниковой Екатерине Михайловне за помощь при сопоставлении результатов работы с имеющимися экспериментальными данными.

Расчеты выполнены на вычислительном кластере ЦКП «Химия» УфИХ РАН и РСКП «Агидель» УФИЦ РАН. Работа выполнена в рамках Государственного задания по темам научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН АААА-А17-117011910028-7 и АААА-А17-117011910034-8.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В *первой главе* обобщены экспериментальные и теоретические данные об особенностях строения, генерации и идентификации нитрозооксидов. Описаны механизм и кинетика образования и гибели ароматических нитрозооксидов.

Во *второй главе* описана методика проведения квантово-химических расчетов. Квантово-химические расчеты проведены на кластерном суперкомпьютере УфИХ УфИЦ РАН в пакете программ Gaussian 09 revision C01, FireflyV.7.1 и CFOURV1.2. Визуализация результатов была выполнена в программе ChemCraft. Выбор метода расчета для исследования строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов подробно описан в разделе обсуждения результатов. Для конструирования волновой функции использованы поляризационные наборы тройного валентного расщепления Даннинга – cc-pVTZ и Попла – 6-311+G(d, p).

1. Выбор метода расчета для исследования строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов

Строение нитрозооксидов было изучено с помощью различных методов квантовой химии, однако расчеты с интенсивным учетом как статической, так и динамической электронной корреляции были проведены только для простейшего представителя нитрозооксидов – HNOO. Теоретическое моделирование свойств ароматических нитрозооксидов чаще всего проводили с помощью функционала плотности B3LYP. Однако использование B3LYP функционала для ArNOO со значительным вкладом бирадикального резонанса в волновую функцию приводит к существенной переоценке стабильности синглетных состояний.

При выборе методов расчета в качестве основного критерия использовано согласование теоретических и экспериментальных данных (положение линий поглощения в ИК-спектре, правильное воспроизведение длин связей). В качестве эталонных методов использованы высокоуровневые приближения. Среди изученных DFT методов функционалы M06-L, mPWPW91, OLYP, HCTH наиболее надежно описывают строение и ИК-спектр *транс*-HNOO (Таблица 1). Использование этих методов для расчета свойств *цис*-HNOO также характеризуется удовлетворительным соответствием с данными эталонных методов. Выбранные нами методы адекватно воспроизводят энергии нитрозооксидов и переходных состояний при их переходах друг в друга (Таблица 2). Все используемые приближения правильно предсказывают большую стабильность *цис*-изомера HNOO.

Таблица 1 - Геометрические параметры и частоты валентных колебаний HNOO

| Метод | r_{N-O} | r_{O-O} | $r_{N-O} - r_{O-O}$ | ν_{N-O} | ν_{O-O} | $\nu_{N-O} - \nu_{O-O}$ |
|---|--------------|--------------|---------------------|------------------|-------------|-------------------------|
| | Å | | | cm ⁻¹ | | |
| <i>транс</i> -HNOO | | | | | | |
| CCSDT-3(Q _f) ¹ | 1.306 | 1.286 | 0.020 | 1126 | 1071 | 55 |
| CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p) ² | 1.317 | 1.297 | 0.020 | 1118 | 1044 | 72 |
| Эксперимент ¹ | – | – | – | 1092.3 | 1054.5 | 38 |
| НСТН | 1.282 | 1.272 | 0.009 | 1191 | 1134 | 57 |
| mPWPW91 | 1.297 | 1.294 | 0.003 | 1139 | 1086 | 53 |
| OLYP | 1.294 | 1.285 | 0.009 | 1156 | 1115 | 41 |
| M06-L | 1.282 | 1.278 | 0.004 | 1211 | 1136 | 75 |
| <i>цис</i> -HNOO | | | | | | |
| CCSD(T)/6-311+G(d,p) | 1.287 | 1.306 | -0.019 | 1224 | 1057 | 167 |
| CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p) ² | 1.296 | 1.312 | -0.016 | 1131 | 1049 | 82 |
| M06-L | 1.262 | 1.296 | -0.034 | 1267 | 1096 | 171 |
| mPWPW91 | 1.277 | 1.313 | -0.036 | 1291 | 1048 | 243 |
| OLYP | 1.275 | 1.303 | -0.028 | 1209 | 1081 | 128 |
| НСТН | 1.263 | 1.290 | -0.027 | 1249 | 1095 | 154 |
| UB3LYP/6-31G(d) ² | 1.266 | 1.303 | -0.038 | 1321 | 1120 | 201 |

¹DeKock R. L. et al. The Journal of Physical Chemistry A. 2004. - 108. - 15. - P.2893-2903.

²Talipov M. R. et al. The Journal of Physical Chemistry A. 2009. - 113. - 23. - P.6468-6476.

Таблица 2 - Относительная стабильность изомеров ΔH^0 и энтальпия активации ΔH^\ddagger *транс*-*цис* конформационного перехода в HNOO (кДж/моль)

| Метод | ΔH^0 | ΔH^\ddagger | ΔH^0 | ΔH^\ddagger |
|-------------------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
| | cc-pVTZ | | 6-311+G(d,p) | |
| MR-CISD(18;13)+Q ¹ | -9.5 | 109.9 | -9.0 | 106.8 |
| M06-L | -14.4 | 106.5 | -12.7 | 108.4 |
| mPWPW91 | -14.3 | 109.5 | -11.3 | 108.8 |
| OLYP | -13.9 | 114.7 | -10.2 | 114.1 |
| НСТН | -13.8 | 110.8 | -10.3 | 112.9 |
| B3LYP | – | – | -16.9 | 67.9 |

$\Delta H^0 = H^0_{\text{цис}} - H^0_{\text{транс}}$; $\Delta H^\ddagger = H^0_{\text{ПС}} - H^0_{\text{транс}}$

¹Fueno T. et al /Theoretical Chemistry Accounts. 1992. - 82. - 3. - P.299-308.

Аналогичные тесты по отношению к ароматическим нитрооксидам показали адекватность выбранных методов к расчету геометрических и энергетических характеристик ArNOO. Дальнейшие расчеты проведены в приближении M06-L/6-311+G(d,p).

2. Конформационные переходы в *пара*-замещенных фенилнитрооксидах

Конформационный потенциал ArNOO определяется наличием двух осей вращения в NOO-группе. Помимо *цис*-*транс*-изомеризации, в ArNOO возможны *син*-*анти* переходы (Рисунок 1). *Цис*-*транс*-изомеризация в ArNOO

сопровождается нарушением π -сопряжения в нитрозооксидной группе и требует преодоления значительного активационного барьера.

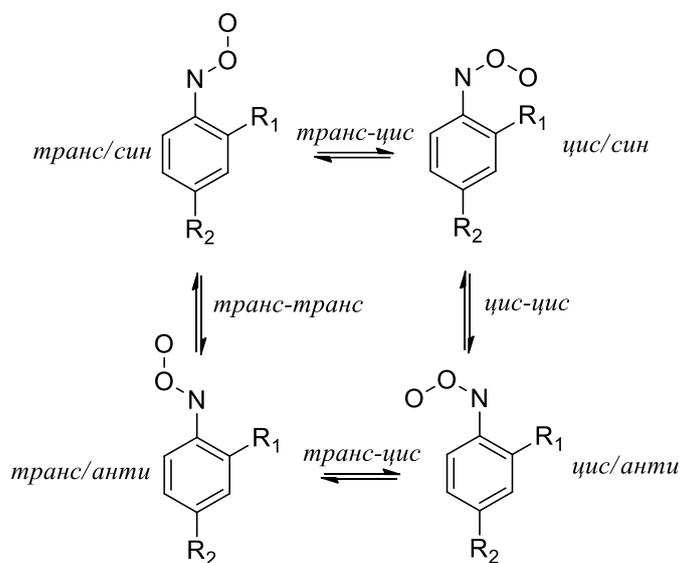


Рисунок 1 - Конформационные переходы в ArNOO

Конформационный барьер *син-анти* перехода возникает из-за сопряжения 4-электронной π -системы NOO-группы с ароматической π -системой.

Для исследования влияния природы заместителя на соответствующие конформационные превращения в качестве R_1 или R_2 (Рисунок 1) использован ряд атомов и групп различной электронной природы ($-\text{NMe}_2$, $-\text{MeO}$, $-\text{Me}$, $-\text{Br}$, $-\text{H}$, $-\text{NO}_2$). Анализ конформационных превращений $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ показал, что *цис*- и *транс*-изомеры ArNOO

близки по энергии. Для ArNOO с электронодонорным заместителем *цис*-изомер несколько стабильнее. Наблюдается слабый рост $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ в исследуемом ряду $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ и сильное падение ΔH^\ddagger обоих *син-анти* переходов (Рисунок 2).

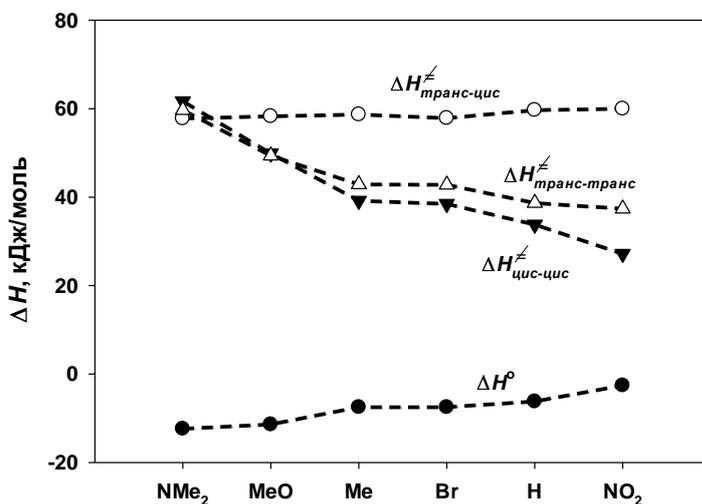


Рисунок 2 - Эффект заместителя на ΔH^0 и ΔH^\ddagger конформационных превращений $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$

Значительный рост $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ в ArNOO , содержащих электронодонорный заместитель, может быть объяснен усилением π -характера связи C-NOO вследствие проявления цвиттер-ионной резонансной структуры (Рисунок 3).

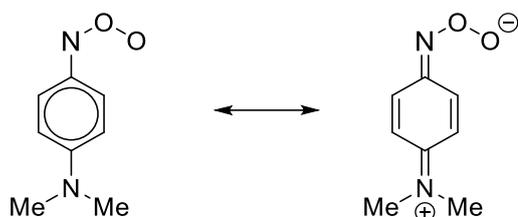


Рисунок 3 - Цвиттер-ионная резонансная структура в *цис*-изомере *para*-Me₂NC₆H₄NOO

Установлено, что рост диэлектрической проницаемости растворителя благоприятствует более эффективной поляризации ArNOO и, следовательно, увеличению вклада цвиттер-ионных резонансных структур в волновую функцию молекулы (Таблица 3). Наблюдается сближение относительной стабильности *цис*- и *транс*-форм. Последний эффект связан с более эффективной стабилизацией *транс*-изомера растворителем, чем соответствующая стабилизация *цис*-ArNOO. Наблюдается систематический рост ΔH^\ddagger конформационных переходов с увеличением полярности растворителя. Причина данной закономерности состоит в том, что переходные состояния конформационных переходов имеют существенно бирадикальный характер, они менее полярны и в меньшей степени, чем изомеры ArNOO стабилизируются растворителем.

Таблица 3 - Влияние растворителя на тепловой эффект ΔH° и энтальпию активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) конформационных переходов в 4-RC₆H₄NOO*

| R | Растворитель | ΔH° | $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ | $\Delta H^\ddagger_{\text{цис} \rightarrow \text{цис}}$ | $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{транс}}$ |
|-------------------|--------------|------------------|---|---|---|
| -NMe ₂ | гексан | -9.9 | 61.9 (62 ± 0.3) | 67.8 | 67.3 |
| | бензол | -3.6 | 62.7 | 69.5 | 69.5 |
| | ацетонитрил | 0.1 | 67.6 (13.7 ± 0.3) | 80.7 | 85.1 |
| -OMe | гексан | -8.9 | 61.6 (66.9 ± 0.7) | 52.7 | 53.5 |
| | бензол | -8.3 | 62.6 (67.2 ± 0.9) | 53.4 | 54.7 |
| | ацетонитрил | -3.3 | 70.0 (70.4 ± 0.6) | 58.3 | 63.0 |
| -Me | гексан | -5.2 | 61.5 | 41.0 | 45.7 |
| | бензол | -4.7 | 62.2 | 41.5 | 46.5 |
| | ацетонитрил | -0.6 | 68.0 | 44.4 | 52.2 |
| -Br | гексан | -5.2 | 60.5 | 39.3 | 44.8 |
| | бензол | -4.6 | 61.2 | 39.5 | 45.3 |
| | ацетонитрил | -0.6 | 66.3 (54 ± 1) | 40.8 | 49.0 |
| -H | гексан | -4.1 | 62.1 | 34.2 | 40.6 |
| | бензол | -3.6 | 62.7 | 34.5 | 41.1 |
| | ацетонитрил | 0.1 | 67.6 (62 ± 2) | 36.5 | 45.0 |
| -NO ₂ | гексан | -1.5 | 60.8 | 26.6 | 36.9 |
| | бензол | -0.9 | 61.4 | 26.5 | 38.3 |
| | ацетонитрил | 3.0 | 65.3 | 25.8 | 38.3 |

*В скобках приведена экспериментальная энергия активации гибели *транс*-изомера. $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{цис}} - H^\circ_{\text{транс}}$.

3. Конформационные переходы в *орто*-замещенных фенилнитрозооксидах

Анализ данных о конформационных превращениях *орто*-ArNOO (Таблица 4) свидетельствует об отсутствии простой закономерности изменения ΔH° . Для *син*-изомеров 2-Me₂NC₆H₄NOO и 2-NO₂C₆H₄NOO наблюдается предпочтительное образование *цис*-конформера. Для остальных ArNOO *транс*-изомер несколько более стабилен. В *анти*-формах *цис*- и *транс*-изомеры примерно одинаковы по стабильности. Эффект растворителя и в *син*-, и в *анти*-форме такой же, как в *пара*-ArNOO. В *орто*-ArNOO вследствие стерического взаимодействия величина $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ для *син*-ArNOO возрастает (на 4.0 ÷ 9.0 кДж/моль) и незначительно снижается для *анти*-формы. Электронный эффект заместителя для данного конформационного перехода незначителен. $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ для обоих изомеров существенно ниже, чем для 4-R-C₆H₄NOO. Это связано с тем, что в *син*-форме *орто*-ArNOO нитрозооксидная группа выходит из плоскости бензольного кольца, приближая геометрическое строение к переходному состоянию *син-анти*-перехода, что приводит к уменьшению $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$. Отметим сильный электронный эффект заместителя на величину $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ (Таблица 4).

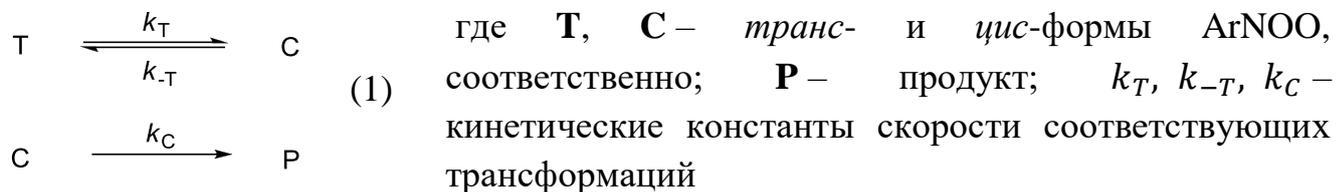
Таблица 4 - Влияние растворителя на тепловой эффект ΔH° и энтальпию активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) конформационных переходов в 2-RC₆H₄NOO*

| R | Растворитель | <i>син</i> | | <i>анти</i> | | <i>син</i> → <i>анти</i> | | | |
|-------------------|--------------|------------------|---|------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | | ΔH° | $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ | ΔH° | $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ | $\Delta H^\circ_{\text{цис}}^*$ | $\Delta H^\circ_{\text{транс}}^*$ | $\Delta H^\ddagger_{\text{цис}}$ | $\Delta H^\ddagger_{\text{транс}}$ |
| -NMe ₂ | – | -15.7 | 63.3 | -5.8 | 54.1 | 1.0 | -8.9 | 44.4 | 36.5 |
| | гексан | -12.9 | 66.1 | -3.8 | 58.3 | 0.5 | -8.6 | 48.1 | 41.9 |
| | бензол | -12.2 | 67.2 | -3.3 | 59.6 | 0.3 | -8.6 | 48.1 | 43.4 |
| | ацетонитрил | -6.6 | 75.2 | 0.7 | 68.5 | -1.3 | -8.6 | 55.5 | 54.7 |
| -OMe | – | 1.6 | 66.3 | -6.5 | 55.0 | -8.3 | -0.1 | 25.1 | 39.0 |
| | гексан | 5.3 | 69.2 | -4.3 | 58.0 | -9.7 | -0.1 | 26.2 | 43.0 |
| | бензол | 6.2 | 70.1 | -3.7 | 58.8 | -10.1 | -0.1 | 26.4 | 44.2 |
| | ацетонитрил | 12.7 | 76.8 | 0.6 | 65.3 | -12.7 | -0.6 | 29.0 | 52.2 |
| -Me | – | 2.7 | 66.6 | -4.3 | 56.9 | -12.2 | -5.3 | 17.8 | 33.3 |
| | гексан | 6.1 | 70.0 | -2.3 | 59.4 | -12.7 | -4.4 | 18.5 | 36.3 |
| | бензол | 6.9 | 70.9 | -1.7 | 60.2 | -12.8 | -4.2 | 18.8 | 37.0 |
| | ацетонитрил | 12.5 | 77.1 | 1.8 | 65.3 | -13.7 | -3.0 | 20.2 | 42.7 |
| -Br | – | -0.5 | 66.7 | -4.2 | 56.6 | -14.0 | -10.3 | 11.4 | 23.6 |
| | гексан | 2.2 | 69.1 | -2.0 | 58.9 | -14.4 | -10.2 | 12.1 | 27.2 |
| | бензол | 2.8 | 69.7 | -1.5 | 59.6 | -14.5 | -10.2 | 12.3 | 27.7 |
| | ацетонитрил | 7.8 | 74.5 | 2.7 | 64.4 | -15.4 | -10.3 | 13.6 | 43.1 |
| -NO ₂ | – | -12.4 | 64.7 | -4.5 | 58.0 | 5.4 | -2.5 | 10.1 | 16.1 |
| | гексан | -11.0 | 66.1 | -2.3 | 59.7 | 5.5 | -3.2 | 10.7 | 17.8 |
| | бензол | -10.6 | 66.5 | -1.7 | 60.2 | 5.5 | -3.4 | 10.8 | 18.0 |
| | ацетонитрил | -8.0 | 69.7 | 2.6 | 63.7 | 6.0 | -4.6 | 12.7 | 19.0 |

* $\Delta H^\circ_{\text{цис}} = H^\circ_{\text{цис-син}} - H^\circ_{\text{цис-анти}}$, ** $\Delta H^\circ_{\text{транс}} = H^\circ_{\text{транс-син}} - H^\circ_{\text{транс-анти}}$

4. Кинетический анализ *транс-цис* конформационного превращения

Экспериментально было показано, что в отсутствие третьего компонента *цис*- и *транс*-изомеры ArNOO находятся в конформационном равновесии, но необратимо расходуется только *цис*-ArNOO:



Для описания кинетики этого процесса экспериментально было адаптировано пятипараметровое биэкспоненциальное уравнение

$$A = A_\infty + A_0^I \exp(-k_I t) + A_0^{II} \exp(-k_{II} t), \quad (2)$$

где величинам A_0^I , A_0^{II} , k_I и k_{II} приписан физический смысл начальных оптических плотностей и констант скорости расщедования *транс*- и *цис*-изомеров, соответственно; A_∞ – остаточная оптическая плотность, обусловленная поглощением продуктов реакции.

Аналитическое решение системы уравнений, описывающих систему 1, совпадает с формой Уравнения 2 и физический смысл свободного члена и эффективных констант скоростей k_I и k_{II} определяются выражениями:

$$\begin{aligned}
 A_\infty &= (C_0 + T_0)\varepsilon_P l & k_I &= 0.5(\sigma - \delta) & k_{II} &= 0.5(\sigma + \delta) \\
 \sigma &= k_T + k_{-T} + k_C & \delta &= [(k_C + k_{-T} - k_T)^2 + 4k_T k_{-T}]^{1/2}
 \end{aligned}$$

где C_0 и T_0 – начальные концентрации **C** и **T**; ε_P – коэффициент экстинкции продукта, l – длина оптического пути. Начальные оптические плотности A_0^I , A_0^{II} имеют сложный вид. С учетом некоторых допущений ($k_T \geq k_{-T}$, $k_C > k_T$, $k_C \gg k_{-T}$) аналитическое решение для системы 1 существенно упрощается, сохраняя при этом биэкспоненциальный вид Уравнения 2:

$$\begin{aligned}
 k_I &= k_T, & k_{II} &= k_C \\
 A_0^I &= \frac{T_0 l (k_T \varepsilon_T - k_C \varepsilon_T - k_T \varepsilon_C + k_C \varepsilon_P)}{k_T - k_C}, & A_0^{II} &= \frac{C_0 l (\varepsilon_C - \varepsilon_P)(k_T - k_C) + T_0 l (\varepsilon_C - \varepsilon_P) k_T}{k_T - k_C}
 \end{aligned}$$

Из вида уравнения для A_0^I и A_0^{II} следует, что при увеличении отношения k_C/k_T данные параметры стремятся к

$$\lim_{k_C/k_T \rightarrow \infty} A_0^I = T_0 \varepsilon_T l = A_0^T, \quad \lim_{k_C/k_T \rightarrow \infty} A_0^{II} = C_0 \varepsilon_C l = A_0^C.$$

Таким образом, кинетический анализ системы 1 свидетельствует, что скорость гибели *транс*-ArNOO определяется скоростью *транс-цис* конформационного перехода.

Исследование конформационного потенциала монозамещенных арилнитрозооксидов позволяет предсказать доминирующие направления дальнейшего их превращения. Для выявления вклада конформационных превращений на реакционную способность ArNOO нами рассчитаны времена релаксации $\tau = (k_+ + k_-)^{-1}$, где k_+ и k_- – константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно, а также времена жизни изомерных форм (Таблица 5).

Таблица 5 - Сравнение времен релаксации τ конформационных переходов и времен жизни t транс- и цис-изомеров *para*-R-C₆H₄NOO (растворитель – *n*-гексан)

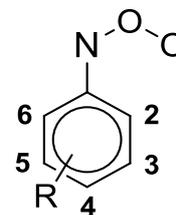
| τ или t , с | R | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | -NMe ₂ | -OMe | -Me | -Br | -H | -NO ₂ |
| $\tau_{\text{транс-цис}}$ | 0.03 | 0.02 | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.01 | 0.016 | $5.8 \cdot 10^{-3}$ |
| $\tau_{\text{цис-цис}}$ | 0.29 | $4.5 \cdot 10^{-4}$ | $6.3 \cdot 10^{-6}$ | $2.9 \cdot 10^{-6}$ | $3.5 \cdot 10^{-7}$ | $2.5 \cdot 10^{-8}$ |
| $\tau_{\text{транс-транс}}$ | 0.25 | $7.5 \cdot 10^{-4}$ | $2.7 \cdot 10^{-5}$ | $2.6 \cdot 10^{-5}$ | $5.1 \cdot 10^{-6}$ | $1.1 \cdot 10^{-6}$ |
| $t_{\text{транс}}$ | 0.1 | 1.0 | 3.8 * | 3.6 * | 3.3 * | – |
| $t_{\text{цис}}$ | 0.5 | 0.2 | | | | |

* Цис- и транс-изомеры спектрально и кинетически неразличимы.

Видно, что *син-анти* релаксация в основном протекает достаточно быстро, тогда как $\tau_{\text{транс-цис}}$ сопоставимо со временем жизни изомеров. Следовательно, конформационные превращения будут влиять на наблюдаемую кинетику расщепления ароматических нитрозооксидов.

5. Влияние природы и положения заместителя на внутримолекулярную перегруппировку ароматических нитрозооксидов

Для выявления возможных электронных или стерических эффектов на внутримолекулярную *орто*-циклизацию выбран широкий ряд заместителей R (Таблица 6). Для всего набора соединений R-C₆H₄NOO проведен расчет активационного барьера реакции *орто*-циклизации *син*- (2) и *анти*-ориентированных (6) *орто*-замещенных, *син*- (3) и *анти*-ориентированных (5) *мета*-замещенных, а также *пара*-замещенных (4) *цис*-ArNOO (Таблица 6).



Анализ изменения ΔH^\ddagger в ряду *para*-ArNOO. При наличии заместителя в *пара*-положении структура нитрозооксида (бензольное кольцо и NOO-фрагмент) сохраняет планарность. По отношению к реакционному центру *орто*-циклизации (*орто*-атом углерода относительно NOO-группы), заместитель R находится в *мета*-положении, что, как правило, предполагает слабое влияние на реакционную способность.

Таблица 6 - Влияние природы и положения заместителя в ароматическом кольце *цис*-изомера фенилнитрозооксида на активационный барьер *орто*-циклизации, кДж/моль

| R | ΔH^\ddagger | | | | |
|--------------------|---------------------|------|------|------|------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| H | | | 76.6 | | |
| NMe ₂ | 29.3 | 70.7 | 79.5 | 79.8 | 57.8 |
| NH ₂ | 66.8 | 75.8 | 77.6 | 82.6 | 80.3 |
| OMe | 32.1 | 81.4 | 72.9 | 78.1 | 70.9 |
| NO ₂ | 49.1 | 68.0 | 77.7 | 68.2 | 66.0 |
| NO | 48.9 | 59.8 | 76.2 | 60.1 | 74.6 |
| Me | 57.8 | 74.3 | 75.6 | 78.1 | 71.2 |
| Et | 53.0 | 73.1 | 75.2 | 76.9 | 71.3 |
| Pr | 53.1 | 73.4 | 74.6 | 76.2 | 71.2 |
| i-Pr | 46.5 | 71.5 | 75.9 | 77.1 | 69.8 |
| Bu | 53.4 | 71.9 | 74.2 | 75.5 | 72.0 |
| t-Bu | 25.8 | 72.5 | 75.4 | 77.0 | 61.5 |
| F | 41.3 | 82.3 | 75.3 | 81.2 | 77.3 |
| Cl | 54.0 | 76.2 | 76.4 | 77.7 | 73.0 |
| Br | 54.4 | 76.1 | 77.0 | 77.3 | 71.6 |
| CCl ₃ | 28.9 | 70.2 | 73.5 | 70.9 | 64.0 |
| COH | 57.6 | 69.3 | 75.3 | 66.5 | 69.3 |
| COMe | 54.9 | 67.4 | 78.8 | 69.0 | 71.8 |
| CH=CH ₂ | 57.7 | 63.7 | 77.3 | 73.3 | 68.6 |
| COOH | 61.1 | 68.5 | 78.8 | 69.6 | 62.0 |
| COOMe | 62.9 | 69.5 | 78.1 | 71.4 | 61.6 |
| OCOMe | 53.0 | 78.4 | 78.2 | 78.3 | 72.9 |
| C≡CH | 71.0 | 72.7 | 79.2 | 73.2 | 72.8 |
| CN | 71.5 | 70.8 | 77.2 | 70.6 | 85.3 |

Анализ изменения ΔH^\ddagger в ряду *мета*-ArNOO. Для 3-ArNOO ($\Delta H^\ddagger = 63.7 \div 82.5$ кДж/моль) зависимость энтальпии активации реакции *орто*-циклизации от природы заместителя сложная. Весь набор эффектов заместителя R (индуктивный, резонансный, стерический) вносит заметный вклад в реакционную способность ArNOO. Это обстоятельство затрудняет установление аналитического выражения для связи ΔH^\ddagger со свойствами R с приемлемой степенью достоверности.

Для 5-ArNOO ($\Delta H^\ddagger = 60.1 \div 86.3$ кДж/моль) имеется возможность исключить один из эффектов, а именно стерический. Влияние индуктивного и резонансного эффектов заместителя R может быть описано в рамках классического уравнения гамметовского типа. Найдено, что соответствующие константы реакционной

серии равны $\rho^o = (2.0 \pm 0.3)$, $\rho^R = (-0.17 \pm 0.05)$, причем индуктивный эффект в среднем оказывает примерно вдвое больший эффект по сравнению с мезомерным.

Анализ изменения ΔH^\ddagger в ряду орто-ArNOO. Энергетический барьер орто-циклизации 2-ArNOO характеризуется самым широким диапазоном изменения ΔH^\ddagger (~ 42 кДж/моль). Одной из причин существенного понижения ΔH^\ddagger орто-циклизации является нарушение планарности структуры молекулы. В син-конформере орто-ArNOO реализуется «раннее» переходное состояние с меньшей энергией активации по сравнению с анти-формой, мета- или пара-замещенным ArNOO. Для оценки степени отклонения нитрозооксидного фрагмента от плоскости бензольного кольца нами было проведено совмещение структур исходного 2-R-C₆H₄NOO и переходного состояния реакции орто-циклизации (Рисунок 4, в).

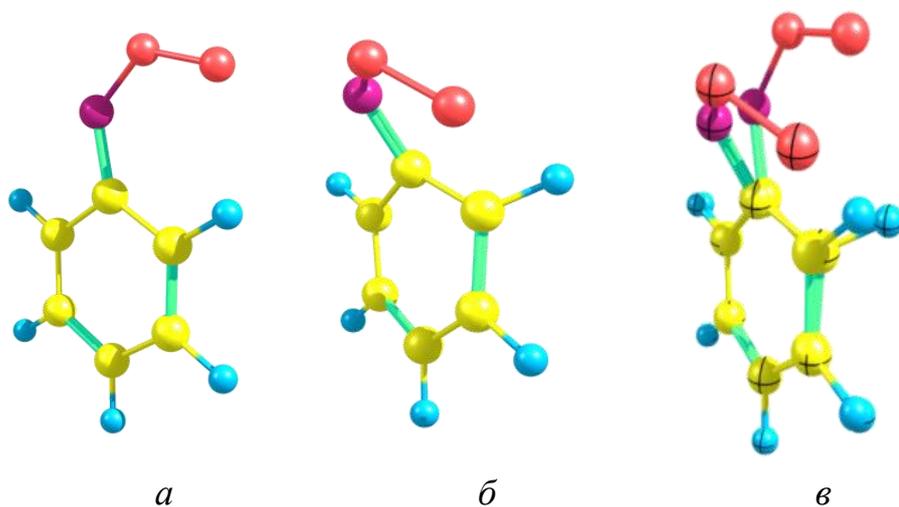


Рисунок 4 -Структуры C₆H₅NOO (а – плоского строения, б – переходное состояние орто-циклизации) в – совмещение структур исходного и переходного состояний C₆H₅NOO

Количественной мерой отклонения выбрано расстояние $r(N..N)$ между атомами азота NOO-группы в молекуле и переходном состоянии. Видно (Рисунок 4), что чем больше значение параметра $r(N..N)$, тем выше барьер орто-циклизации. Наблюдаемая закономерность позволяет предположить, что основным эффектом заместителя является стерический. Действительно, наибольшее снижение ΔH^\ddagger орто-циклизации наблюдается для объемных заместителей. Интересно отметить, что зависимость ΔH^\ddagger от $r(N..N)$ для алкильных заместителей имеет несколько отличающийся тангенс угла наклона (Рисунок 5), что говорит о минимальном влиянии электронных эффектов на реакционный центр. Использование уравнения $\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_0 + \alpha \cdot \delta E_s$ для построения зависимости величин ΔH^\ddagger орто-циклизации от стерических констант заместителей E_s только подтверждает вывод о необычном стерическом эффекте заместителя для 2-R-C₆H₄NOO ($r^2 = 0.94$). Заместитель в положении б также

оказывает «инвертированный» стерический эффект (кроме R = -F, -NH₂, и -CN), но его влияние заметно ниже, чем в случае 2-R-C₆H₄NOO.

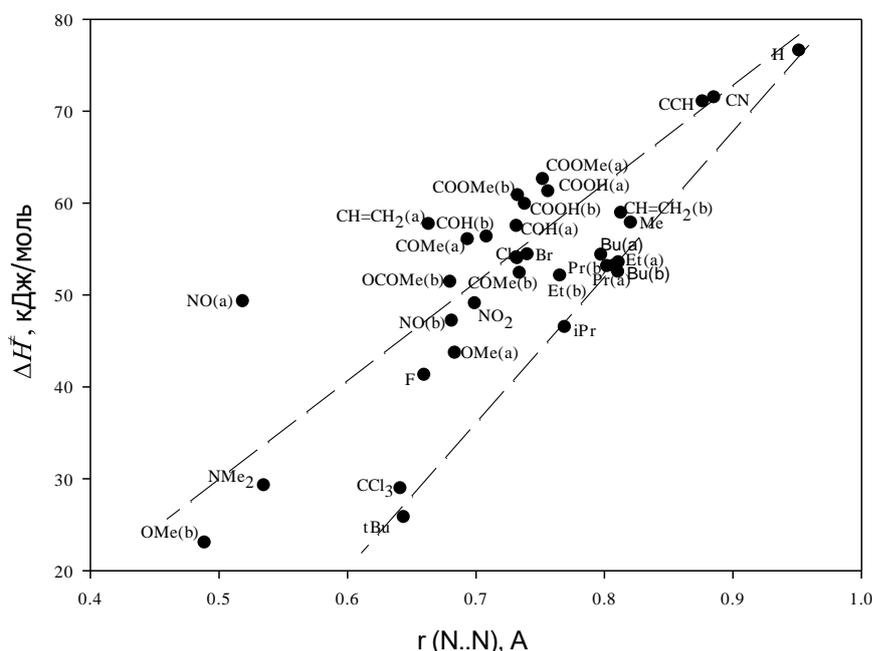
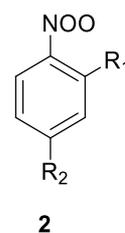
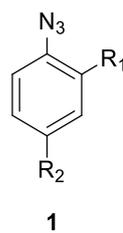


Рисунок 5 - Зависимость энтальпии активации *орто*-циклизации *цис-син*-ArNOO от геометрического параметра $r(N..N)$

6. Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов

Экспериментальной группой лаборатории химической кинетики методом импульсного фотолиза 2,4-диметоксифенилазида (**1a**) и 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилазида (**1b**) получены электронные спектры и



a: R₁ = R₂ = OMe

b: R₁ = Me, R₂ =

исследованы кинетические закономерности расщепления нитрозооксидов в ацетонитриле. Зарегистрировано образование нескольких изомерных форм ArNOO. Обнаружено, что при фотоокислении азида **1a** происходит образование продукта **7** (Рисунок 6). В случае нитрозооксида **2b** наблюдается образование продукта *орто*-циклизации (**8**), нитрозобензилового спирта, а также образование нитро- и нитрозосоединений (Рисунок 7).

Для подтверждения наших представлений о расщеплении исследуемых нитрозооксидов совместно с сотрудниками лаборатории математической химии Института Нефтехимии и Катализа проведено кинетическое моделирование

процессов гибели нитрозооксидов в рамках механизма, показанного на Рисунках 6 и 7.

Нитрозооксид 2a. На основании кинетического анализа можно выделить три этапа реакции. На первом этапе расходуется *цис/син*-изомер по двум параллельным направлениям $k_{эфф}(цис/син) \approx k_{35} + k_{34}$ (Таблица 7). Концентрация **2a-3** быстро уменьшается до величин, не детектируемых спектрофотометрически. На втором этапе наблюдается параллельное расщепление *транс*-изомеров **2a-1** и **2a-2**, накопление с примерно постоянной скоростью бицикла **5**. Доминирующим процессом на этом этапе реакции является конформационное превращение *транс*-форм на глубину $\sim 80\%$ в более стабильный изомер **2a-4**. На третьем этапе начинается расщепление **2a-4** в **2a-3** и соответственное накопление **5**. Тогда, $k_{эфф}(цис/анти) \approx: k_{35}/(k_{34} + k_{35}) \cdot k_{43}$.

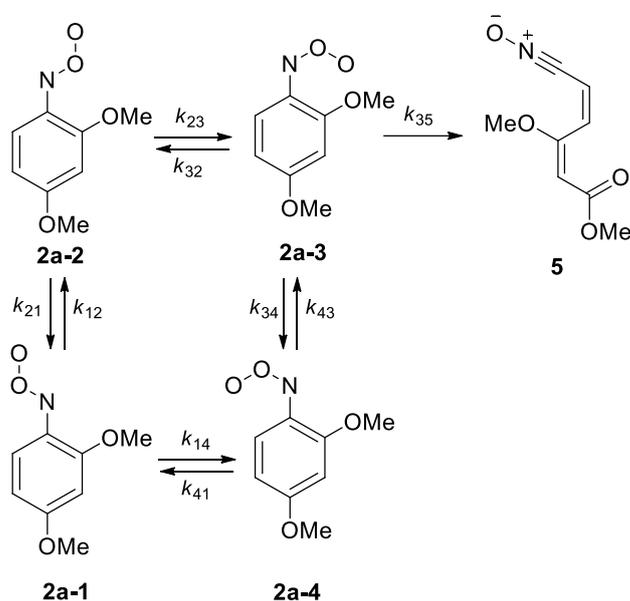


Рисунок 6 - Схема внутримолекулярных превращений нитрозооксида **2a**

Нитрозооксид 2b. Для кинетического моделирования процессов гибели **2b** было выбрано три дополнительных оптимизационных параметра: константы скорости k_{bi} , k_{rev} , and k_{ir} , моделирующие рекомбинацию *транс*-изомеров **2b**. Математическая модель корректно описывает эксперимент (Таблица 7). Эффективная константа скорости расщепления **2b-3** представляет собой сумму двух элементарных констант $k_{эфф}(цис/син) \approx k_{311} + k_{34}$. Эффективная константа скорости расщепления **2b-4** может быть приближенно представлена в виде $k_{эфф}(анти/син) \approx k_{410} + k_{43} \cdot k_{311}/(k_{311} + k_{34})$.

Совокупность кинетического эксперимента, анализа продуктов реакции, квантово-химического и кинетического моделирования процесса гибели **2a** и **2b** дают целостную картину, из которой следует, что конформационные переходы в

ArNOO существенным образом влияют на реакционную способность и химические превращения замещенных ArNOO.

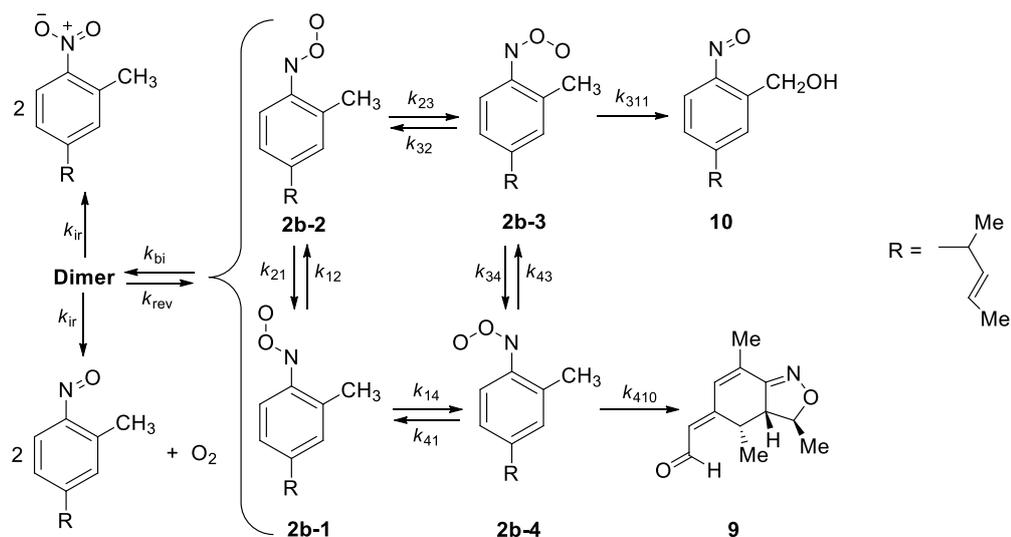


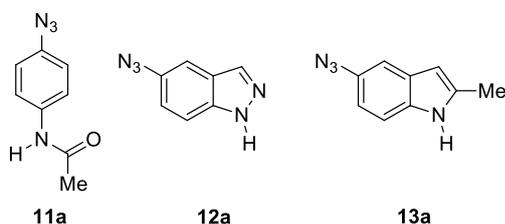
Рисунок 7 - Схема внутримолекулярных превращений нитрозооксида **2b**

Таблица 7 - Результаты математического моделирования процесса гибели нитрозооксидов.

| Трансформация | ΔG° , кДж/моль | $\Delta G^{\ddagger\circ}$, кДж/моль | k_+ , с ⁻¹ | k_- , с ⁻¹ | $k_{эфф}$, с ⁻¹ | Эксперимент |
|--|--------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------|
| 2a | | | | | | |
| 2a-1 \rightleftharpoons 2a-2 | -0.4 | 70.8 | 2.4 | 2.1 | 0.77 | 0.77 |
| 2a-2 \rightleftharpoons 2a-3 | 9.5 | 88.6 | 0.0018 | 0.086 | 1.63 | 1.63 |
| 2a-3 \rightleftharpoons 2a-4 | -20.3 | 56.9 | 660 | 0.18 | 3100 | 3100 |
| 2a-3 \rightarrow 5 | – | 47.9 | 2400 | – | – | – |
| 2a-4 \rightleftharpoons 2a-1 | 11.2 | 80.8 | 0.043 | 3.9 | 0.14 | 0.14 |
| 2b^c | | | | | | |
| 2b-1 \rightleftharpoons 2b-2 | 6.7 | 63.1 | 54 | 800 | 0.50 (15) ^b | 0.50 (15) |
| 2b-2 \rightleftharpoons 2b-3 | -8.7 | 86.0 | 0.0052 | 0.00016 | – | – |
| 2b-3 \rightleftharpoons 2b-4 | -13.0 | 63.2 | 51 | 0.27 | 75 (69) | 75 (69) |
| 2b-3 \rightarrow 10 | – | 65.0 | 25 | – | – | – |
| 2b-4 \rightleftharpoons 2b-1 | 15.0 | 91.6 | 0.00055 | 0.23 | 0.10 (16) | 0.10 (16) |
| 2b-4 \rightarrow 9 | – | 82.2 | 0.024 | – | – | – |

^a Индексы “+” и “-” соответствуют прямому и обратному направлению реакции, соответственно. ^b Для **2b** в скобках указан выход соответствующего продукта реакции, %. ^c $k_{bi} = 1.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{rev} = 2.4 \text{ c}^{-1}$, $k_{ir} = 36 \text{ c}^{-1}$.

7. Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов, содержащих вторичную N-H-связь



Экспериментальной группой лаборатории химической кинетики был проведен фотолиз 4-азидоацетанилида (**11a**), 5-азидо-1H-индозола (**12a**) и 5-азидо-2-метил-1H-индола (**13a**). Было выявлено, что основными продуктами реакции

фотоокисления азида **11a** были оксим (**11c**) в виде двух изомеров, а также 4-нитрозо- (**11d**) и 4-нитроацетанилид (**11e**). Теоретическое моделирование возможных трансформаций нитрозооксида **11b** показало (Рисунок 8), что *цис*-изомер **11b** претерпевает *орто*-циклизацию с образованием нитрилоксида **11f-1**, переходящего далее в предреакционное плоское состояние **11f-3**. Было показано, что наиболее вероятным механизмом внутримолекулярного присоединения NOO-группы к атому азота является амид-оксииминная таутомеризация в структуру **11g** и последующая циклизация с образованием оксима **11c**.

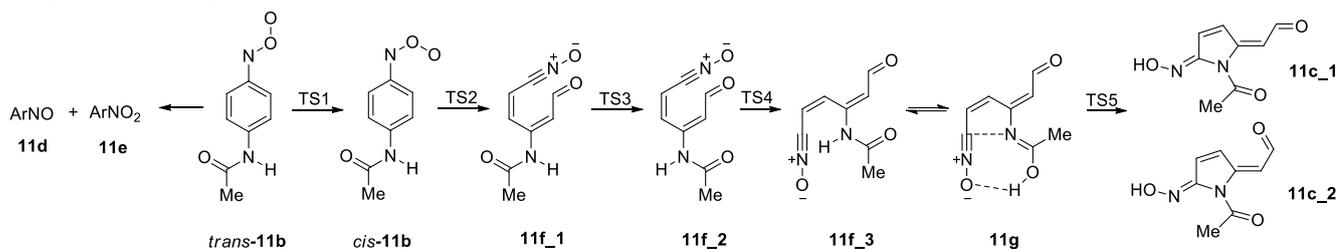


Рисунок 8 - Внутримолекулярные превращения нитрозооксида **11b** в оксим **11c**.

При фотоокислении азида **12a** образуются оксим (**12c**), а также нитрозо- (**12d**) и нитро-продукты (**12e**) (Рисунок 9).

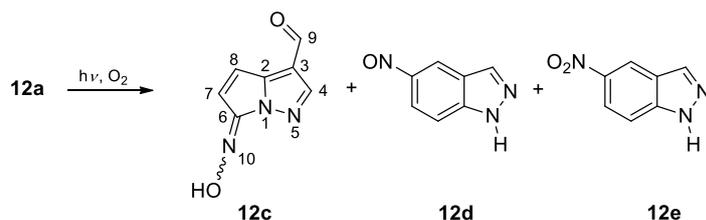


Рисунок 9 - Продукты фотоокисления азиды **12a**

В случае азиды **13a** экспериментально были выделены и идентифицированы оксим **13c** и оксадиазол **13h** (Рисунок 10), образующиеся из нитрилоксида **13f**. Внутримолекулярное присоединение CNO-группы к атому азота приводит к образованию оксима **13c**. Оксадиазол **13h** образуется в результате [3+2]-циклоприсоединения **13f** к молекуле ацетонитрила.

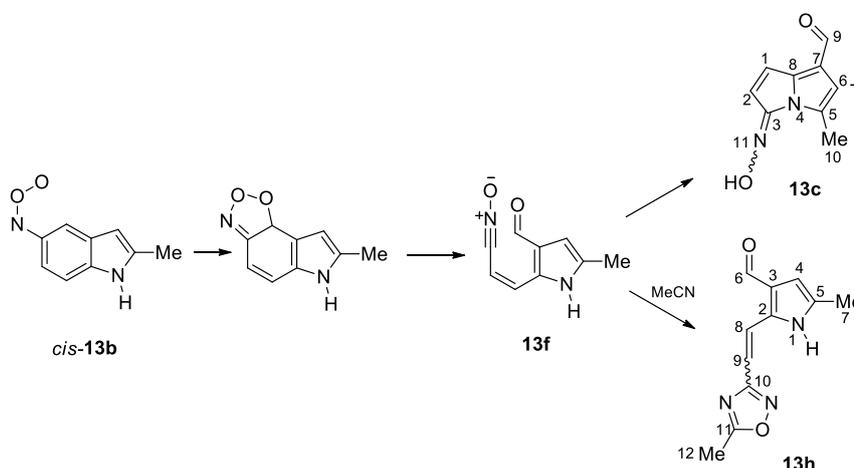


Рисунок 10 - Внутримолекулярная трансформация *цис*-формы нитрозооксида **13b**

DFT-моделирование химических реакций с участием **12b** и **13b** показало, что образовавшиеся нитрилоксиды претерпевают конформационный переход в **12f-3** (**13f-3**) (Рисунок 11). Разница в образующихся продуктах гибели **12b** и **13b** объясняется кардинальным различием в скорости таутомерных превращений индазольного и индольного циклов. При сравнимых ΔG^\ddagger для превращений **12j** \rightarrow **12c** и **13j** \rightarrow **13c** доля таутомера **13j** низка по сравнению с **12j**, что объясняет наблюдаемое экспериментально снижение реакционной способности индольного нитрилоксида **13f** во внутримолекулярной циклизации и вовлечение его в реакцию с растворителем.

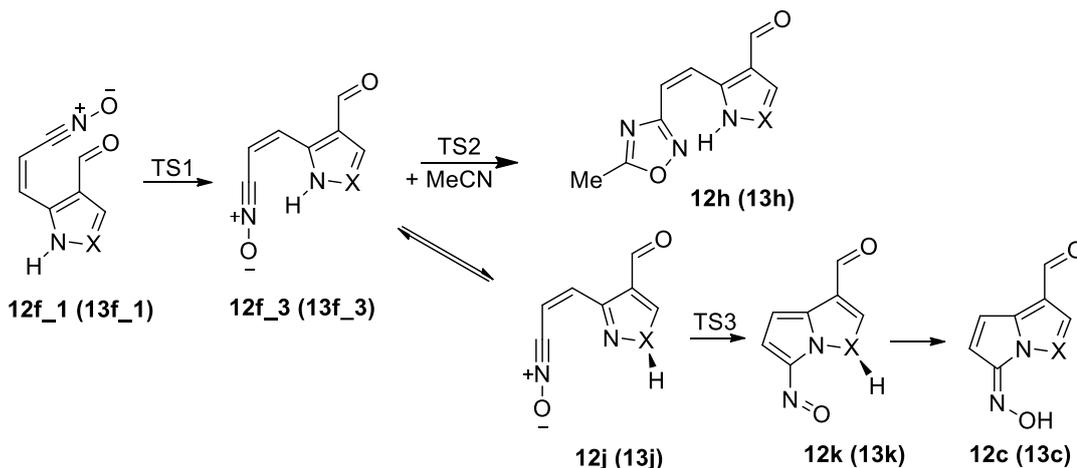


Рисунок 11 - Внутримолекулярные превращения нитрилоксидов **12f**, **13f** в оксадиазолы **12h**, **13h** и оксимы **12c**, **13c**. X = N или (C-Me).

ВЫВОДЫ

Проведено систематическое теоретическое исследование внутримолекулярных реакций с участием ароматических нитрозооксидов, включающих необратимую *орто*-циклизацию ArNOO и конформационные превращения ароматических нитрозооксидов, предшествующие химическим трансформациям. Изучено около 140 ArNOO различного строения, оптимизированы геометрические параметры всех изученных нитрозооксидов, переходных состояний, интермедиатов и продуктов превращения (всего более 300 структур), рассчитаны абсолютные энтальпии соединений, энергии активации конформационных и химических процессов с учетом влияния растворителя (ацетонитрил, бензол, гексан). Анализ массива данных позволил сделать следующие выводы.

1. Тестированием различных методов теории функционала плотности отобраны функционалы M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH, которые корректно описывают строение, спектральные и энергетические свойства как простейшего нитрозооксида – пероксинитрена, так и ароматических нитрозооксидов ArNOO.

Результаты расчетов с данными функционалами плотности по точности не уступают расчетам высокоуровневым CCSD(T) методом.

2. Выявлено, что закономерности изменения энтальпии активации конформационных превращений для *пара*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов схожи. Показано, что для возможных типов переходов (вращение по связи N-O – *транс/цис*, C-N – *син/анти*) наблюдаются следующие различия:

- $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ малочувствительна к природе заместителя, но увеличивается с ростом полярности растворителя

- $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ испытывает значительное влияние заместителя, при этом величина активационного барьера малочувствительна к изменению полярности растворителя (исключение составляют ArNOO с сильными электронодонорными заместителями).

3. Показано, что при исследовании кинетики и продуктов превращения изомеров ArNOO необходим анализ скорости их взаимных конформационных превращений, поскольку различная стабильность изомеров и их конформационные превращения влияют на скорость и направление необратимых реакций. Решена обратная задача для процесса гибели 2,4-диметоксифенилнитрозооксида и 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрозооксида, осложненного конформационными равновесиями изомеров ArNOO, найдены эффективные константы скорости процесса, совпадающие с экспериментальными, показана их связь с константами скоростей конформационных превращений.

4. Прослежено влияние заместителя R на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации моно-замещенных арилнитрозооксидов R-C₆H₄NOO. Доминирующими эффектами заместителя выявлены: при *орто*-замещении во 2 и 6 положении – стерический; при *мета*-замещении в 5 положении – индукционный и резонансный, в 3 – все три эффекта существенны; *пара*-заместитель оказывает незначительное влияние на энергию активации *орто*-циклизации. В случае *орто*-замещения наблюдается редкий случай «инвертированного» эффекта, когда увеличение объема заместителя ускоряет протекание внутримолекулярной трансформации.

5. Установлено несколько направлений дальнейшей трансформации нитрилоксидов, образующихся в результате *орто*-циклизации ArNOO, в зависимости от строения заместителя в родительском нитрозооксиде. Сильный электронодонор в *пара*-положении (Me₂N) создает возможность для электрофильной атаки атома C CNO-группы по кратной связи углеродного остова; наличие в *пара*-положении иминного атома азота (в результате предшествующего таутомерного превращения) приводит к образованию гетероциклических оксимов, образующихся в результате присоединения CNO-группы нитрилоксида

к атому азота заместителя; в случае нитрозооксидов, содержащих кратную связь в *пара*-заместителе, внутримолекулярная трансформация нитрилоксидов протекает по механизму [3+2]-циклоприсоединения CNO-группы по кратной связи заместителя.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. **Yusupova, A.R.** Conformational transformations in aromatic nitroso oxides / A.R. Yusupova, R.L. Safiullin, S.L. Khursan // Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 120. – Iss. 28. – P. 5693–5705.
2. **Юсупова, А.Р.** Изучение строения, энергии и спектральных свойств арилнитрозооксидов методами теории функционала плотности / А.Р. Юсупова, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.47. – №8. – С.14-22.
3. Chainikova, E.M. Interplay of conformational and chemical transformations of *ortho*-substituted aromatic nitroso oxides: experimental and theoretical study / E.M. Chainikova, **A.R. Yusupova**, S.L. Khursan, A.N. Teregulova, A.N. Lobov, M.F. Abdullin, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin, R.L. Safiullin // Journal of Organic Chemistry. – 2017. – V. 82. – Iss. 15. – P. 7750–7763.
4. Chainikova, E. M. On the mechanism for the photooxidation of aromatic azides containing a secondary N–H bond: a sequence of intramolecular transformations with the formation of heterocyclic oximes study / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, **A.R. Yusupova**, A.N. Lobov, M.F. Abdullin, R.L. Safiullin // Tetrahedron Letters. – 2018. – V. 59. – Iss. 34. – P. 3267-3271.
5. **Yusupova, A.R.** Structure-activity relationship in the case of intramolecular *ortho*-cyclization of aromatic nitroso oxides: Inverted steric effect of substituent in the 2-R-C₆H₄NOO transformation / A.R. Yusupova, E.M. Chainikova, R.L. Safiullin, S.L. Khursan // International Journal of Quantum Chemistry. – 2020. – V. 120. – Iss. 4. – DOI: [10.1002/qua.26094](https://doi.org/10.1002/qua.26094). Version of Record online:14 November 2019.
6. **Юсупова, А.Р.** Внутримолекулярные превращения *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов / А.Р. Юсупова, Е.М. Чайникова, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // Известия УНЦ РАН. – 2020. – № 1. – С.116-120.

Тезисы докладов

7. **Юсупова, А.Р.** Влияние заместителей на активационный барьер орто-циклизации ароматических нитрозооксидов / А.Р. Юсупова, Е.Ю. Панкратьев, Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // II Всероссийская конференция «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах», ИФМК УНЦ РАН: сб. тезисов докладов. Уфа, 2014. – С. 123.

8. **Юсупова, А.Р.** Выбор метода расчета для исследования структур и реакций с участием нитрозооксидов / Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»: сб. тезисов докладов. Иваново, 2015. – С. 386.
9. Бурцева, Е.С. *Орто*-циклизация фенилнитрозооксида / Е.С. Бурцева, **А.Р. Юсупова**, С.Л. Хурсан // II Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2016. – С. 228.
10. Еникеева, Л.В. Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений 2,4-диметоксифенилнитрозооксида / Л.В. Еникеева, **А. Р. Юсупова**, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // IX Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2016. – С.168.
11. **Юсупова А.Р.** Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений 2,4-диметоксифенилнитрозооксида / **А. Р. Юсупова**, Л.В. Еникеева, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // XXXIV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетики: сб. тезисов докладов. Москва, 2016. – С. 56.
12. Еникеева, Л.В. Математическое моделирование внутримолекулярных превращений *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов / Л.В. Еникеева, **А. Р. Юсупова**, С.Л. Хурсан, И.М. Губайдуллин // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 37.
13. **Юсупова, А.Р.** Исследование внутримолекулярных трансформаций пара-пирролфенилнитрозооксида / **А.Р. Юсупова**, Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // Всероссийская научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова: сб. тезисов докладов. Казань, 2018. – С.192.
14. Чайникова, Е.М. О механизме фотоокисления ароматических азидов, содержащих вторичную N-N-связь: последовательность внутримолекулярных превращений с образованием гетероциклических оксимов / Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, **А.Р. Юсупова**, А.Н. Лобов, М.Ф. Абдуллин, Р.Л. Сафиуллин // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров: сб. тезисов докладов. Москва, 2018. – С.117.