

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра Российской академии наук
(УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Юсупова Альфия Равиловна

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
НИТРОЗООКСИДОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Хурсан Сергей Леонидович

Уфа – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Электронная структура 1,3-диполярных соединений.....	9
1.2 Пероксинитрен – простейший нитрозооксид.....	10
1.2.1 Строение основного состояния HNOO.....	10
1.2.2 Генерация и идентификация HNOO.....	12
1.2.3 Относительная стабильность изомерных форм HNOO.....	13
1.2.4 Внутримолекулярные превращения пероксинитрена.....	14
1.3 Ароматические нитрозооксиды.....	17
1.3.1 Строение ароматических нитрозооксидов.....	17
1.3.2 Методы генерации ароматических нитрозооксидов.....	20
1.3.3 Идентификация ароматических нитрозооксидов.....	23
1.3.4 Гибель ароматических нитрозооксидов.....	27
1.3.4.1 Кинетика и механизм образования и гибели ароматических нитрозооксидов.....	27
1.3.4.2 Внутримолекулярная <i>орто</i> -циклизация ароматических нитрозооксидов.....	42
1.3.5 Реакции нитрозооксидов с органическими соединениями.....	45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ.....	46
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	47
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	49
3.1 Выбор метода расчета для исследования строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов.....	49
3.2 Строение и ИК-спектры ароматических нитрозооксидов.....	57
3.3 Конформационные переходы в <i>пара</i> -замещенных фенилнитрозооксидах.....	60
3.4 Влияние растворителя на конформационные переходы в <i>пара</i> -замещенных фенилнитрозооксидах.....	64
3.5 Конформационные переходы в <i>орто</i> -замещенных фенилнитрозооксидах.....	65
3.6 Кинетический анализ и активационный барьер <i>транс-цис</i> конформационного превращения.....	70
3.7 Влияние природы и положения заместителя на внутримолекулярную перегруппировку ароматических нитрозооксидов.....	75
3.8 Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений <i>орто</i> -замещенных ароматических нитрозооксидов.....	90
3.9 Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов, содержащих вторичную N-H-связь.....	105

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
ВЫВОДЫ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Нитрозооксиды, $RNOO$, – высокореакционные интермедиаты фотоокисления ароматических азидов, образующиеся при взаимодействии нитренов с кислородом. Нитрозооксиды являются аналогами карбонилоксидов, 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 превращений и установление влияния скорости *син/анти* и *цис/транс* переходов на реакционную способность ряда *орто*- и *пара*-замещенных ArNOO. 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 нитрозооксидов с помощью теории функционала плотности (DFT). Выбраны оптимальные функционалы (M06-L, mPWPW91, OLYP

и НСТН), показано, что вследствие многоконфигурационного характера волновой функции ArNOO DFT методы, содержащие хартри-фоковскую обменную энергию, характеризуются заметной ошибкой при расчете состояний нитрозооксидов 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 нитрозооксидов сопоставимы. Конформационные переходы в арилнитрозооксидах влияют на экспериментально определяемые константы скорости необратимых реакций ArNOO, что показано при математическом моделировании необратимой гибели 2,4-диметоксифенилнитрозооксида и 2-метил-4-[(2E)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрозооксида.

Прослежено влияние заместителя на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации моно-замещенных арилнитрозооксидов. 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 нитрозооксида *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 нитрозооксидов 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 нитрозооксидов 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 в естествознании» (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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электронная структура 1,3-диполярных соединений

Нитрозооксиды, RNOO , – 1,3-диполярные соединения, содержащие моновалентную функциональную группу $-\text{NOO}$. Простейшим представителем является пероксинитрен HNOO . Информативным для понимания особенностей строения HNOO является сравнение электронного распределения в родственных молекулах, карбонилоксида H_2COO и озона O_3 . Наилучшим способом представления электронной природы нельюисовых структур, к которым относятся нитрозооксиды, является набор резонансных структур. Суперпозиция резонансов отвечает реальному распределению электронов, которое не может передать любая из валентных схем. В Таблице 1 представлены вклады набора резонансных структур для 24-электронных 1,3-диполей, вычисленные в работе [1] с помощью GVB подхода и базисного набора 4-31G. Качественная интерпретация данных Таблицы 1 разумно согласуется с известными химическими свойствами 1,3-диполей: озон во многих реакциях в газовой фазе и неполярных растворителях проявляет свойства бирадикала (доминирующая структура **C**), тогда как карбонилороды склонны реагировать как биполярные ионы (цвиттер-ионы), что отражается в увеличении вклада структуры **B** и, в меньшей степени, **E**. Промежуточное положение нитрозооксида отражается в примерно равном вкладе резонансных структур **B** и **C** и меньшей значимости остальных резонансов.

Таблица 1 - Структурные вклады пероксидных 1,3 диполей XOO в распределение электронной плотности молекулы

X	$\bar{\text{X}}-\overset{+}{\text{O}}=\text{O}$ (A)	$\text{X}=\overset{+}{\text{O}}-\bar{\text{O}}$ (B)	$\text{X}-\dot{\text{O}}-\dot{\text{O}}$ (C)	$\bar{\text{X}}-\overset{++}{\text{O}}-\bar{\text{O}}$ (D)	$\overset{+}{\text{X}}-\text{O}-\bar{\text{O}}$ (E)	$\bar{\text{X}}-\text{O}-\overset{+}{\text{O}}$ (F)
O	0.231	0.231	0.476	0.044	0.009	0.009
HN	0.079	0.400	0.430	0.026	0.061	0.003
H ₂ C	0.039	0.472	0.339	0.019	0.130	0.0

Другим способом, позволяющий охарактеризовать вклад бирадикальной структуры в волновую функцию 1,3-диполей, является сравнение энергий спин-ограниченного хартри-фоковского (RHF) представления волновой функции молекулы и неограниченного UHF решения, в котором электроны противоположных спинов не принуждены более занимать одну и ту же пространственную орбиталь. В работах [2, 3] разница $\Delta E = E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$ (RHF – Restricted Hartree-

Fock method, UHF – Unrestricted Hartree-Fock method) рассматривается как индикатор относительного бирадикального характера частицы (Таблица 2).

Таблица 2 - Относительные энергии $\Delta E = E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$ (ккал моль⁻¹) как мера бирадикальности пероксидных 1,3-диполей ХОО^a

X	Вакуум	<i>n</i> -Гексан	Метанол	Вода
O	47.8	46.1	43.6	43.5
NN	38.4	28.7	10.4	9.4
H ₂ C	8.7	-8.0	-35.3	-38.0

^aБазисный набор 6-31G(d), влияние растворителя учтено в рамках модели поляризованного континуума.

Сопоставимый вклад различных электронных резонансных структур для данной молекулы указывает на заметный многоконфигурационный характер ее волновой функции.

Данные Таблиц 1 и 2 позволяют сделать ряд важных заключений:

- в целом, распределение электронной плотности в молекуле HNOO таково, что он занимает промежуточное положение между O₃ и карбонилксидом, следовательно, в реакциях нитрозооксиды должны проявлять бирадикальные или цвиттер-ионные свойства в зависимости от сореагента и условий протекания реакции;
- в отсутствие растворителя бирадикальные свойства HNOO выражены сильно, и в этом он является аналогом озона;
- полярность нитрозооксидной группировки обуславливает эффективную сольватацию нитрозооксида и, как следствие, усиление цвиттер-ионных свойств, особенно в полярных растворителях.

Отметим, что другим способом усиления полярных свойств нитрозооксидов RNOO является сопряжение между NOO группой и заместителем R, которое имеет место в арилнитрозооксидах. Очевидно, при этом в наибольшей степени стабилизируется структура **B** и, соответственно, повышается ее вклад в волновую функцию ArNOO.

1.2 Пероксинитрен – простейший нитрозооксид

1.2.1 Строение основного состояния HNOO

Для адекватного описания геометрического и электронного строения пероксинитрена требуется интенсивный учет как динамической, так и статической составляющих электронной корреляции. Даже уровень теории QCISD(T) не обеспечивает корректного воспроизведения геометрии HNOO [4]. В частности, неправильно передается соотношение межатомных

расстояний в нитрозооксидном фрагменте *транс*-HNOO ($r(\text{OO}) > r(\text{NO})$), что отражается в сильном занижении расчетной величины частоты валентного колебания пероксидной связи.

По этой причине в Таблице 3 представлены только результаты высокоуровневых расчетов строения *цис*- и *транс*-HNOO [4-6], которые удовлетворительно согласуются друг с другом.

Таблица 3 - Геометрические параметры HNOO ^a

	UB3LYP /6-31G(d)	CCSD(T)/ 6-311G(d,p)	CCSDT-3(Qf) /cc-pVTZ	CASSCF(18;13) /6-311+G(d,p)	MR-AQCC(8;7) /cc-pVTZ
<u><i>цис</i>-HNOO</u>					
$r(\text{OO})$	1.310	1.306	–	1.312	1.318
$r(\text{NO})$	1.286	1.290	–	1.296	1.288
$r(\text{NH})$	1.040	1.040	–	1.049	1.034
$\theta(\text{NOO})$	119.0	118.8	–	118.5	119.0
$\theta(\text{HNO})$	103.9	103.5	–	103.8	103.9
<u><i>транс</i>-HNOO</u>					
$r(\text{OO})$	1.299	1.293	1.286	1.297	1.297
$r(\text{NO})$	1.311	1.306	1.306	1.317	1.309
$r(\text{NH})$	1.035	1.032	1.020	1.041	1.026
$\theta(\text{NOO})$	115.3	116.0	116.0	116.1	115.8
$\theta(\text{HNO})$	100.0	99.4	99.5	99.6	99.6

^a Межатомные расстояния r даны в Ангстремах, валентные углы θ – в градусах.

В основном (S_0) состоянии HNOO межатомные расстояния N-O и O-O существенно меньше длин одинарных ковалентных связей в гидроксиламине: 1.453 Å [7] и пероксиде водорода 1.475 Å [8] (Таблица 3). Этот факт, многократно отмечавшийся в научной литературе, свидетельствует об образовании трехцентровой 4 π -электронной структуры в нитрозооксидном фрагменте. Дополнительное π -связывание обуславливает рост порядка связей N-O и O-O и соответственное их укорочение на ~0.15 Å по сравнению с одинарными связями. В изомерах HNOO наблюдается инверсия соотношения длин связей нитрозооксидного фрагмента: в

цис-изомере $r(\text{NO}) < r(\text{OO})$ и *vice versa* для *транс*-формы HNOO . Согласно [9], данный эффект обусловлен наличием неподеленной электронной пары на атоме азота, лежащей в плоскости молекулы, и ее невалентным $\text{nP} \rightarrow \sigma^*_{\text{OO}}$ взаимодействием, которое возможно только для *цис*-формы (Рисунок 1).

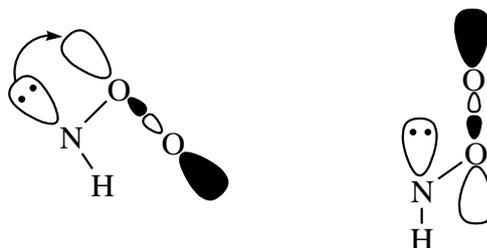


Рисунок 1 - Строение *цис*- и *транс*- HNOO

Частичное заселение разрыхляющей σ^* -орбитали пероксидной связи вызывает ее ослабление и увеличение межатомного O-O расстояния. С другой стороны, невалентное взаимодействие увеличивает порядок связи N-O, что отражается в некотором уменьшении длины связи по сравнению с *транс*-формой HNOO (Таблица 3).

1.2.2 Генерация и идентификация HNOO

Существуют убедительные доказательства образования HNOO , полученные с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Одновременно опубликованы две работы [5, 10], в которых в матрице благородного газа зафиксированы пять из шести ИК-полос, предположительно отнесенных к поглощению пероксинитрена (Таблица 4), но результаты исследований были достаточно противоречивы. В работе [10] HNOO генерировали фотодиссоциацией метилнитрата, тогда как авторы [5] выбрали, по-видимому, более удачный способ получения пероксинитрена окислением имидогена NH молекулярным кислородом. Наблюдаемые различия (в первую очередь, частоты валентных колебаний N-O и O-O связей, ν_3 и ν_4) проанализированы в работе [4] с помощью высокоуровневых расчетов строения *транс*- HNOO , колебательных частот с ангармонической поправкой. Авторы [4] получили прекрасное соответствие теории и экспериментальных данных [5]. Отмечается значительное сходство ИК спектров озона и HNOO , проявляющееся, в частности, в близости частот ν_3 и ν_4 к частотам валентных колебаний озона (1103 и 1042 см^{-1} , газовая фаза). В работе [6] хорошее соответствие экспериментальным данным получено методом MCSCF в полном валентном активном пространстве даже без учета ангармоничности колебаний.

Таблица 4 - ИК спектр пероксинитрена^a

Частота	[10]	[5]	CCSD(TQ _f)	CCSDT-3(Q _f)	CASSCF
ν_1 (NH)	3287.7 (3.12)	3165.5 (0.07)	3188	3188	3254
ν_2 (HNO)	-	1485.5 (0.12)	1494	1499	1540
ν_3 (NO)	1381.6 (0.74)	1092.3 (1.00)	1123	1126	1118
ν_4 (OO)	843.2 (0.35)	1054.5 (0.25)	1047	1071	1044
ν_5 (NOO)	670.1 (0.19)	-	650	650	659
ν_6 (торсионный)	790.7 (0.32)	764.0 (0.57)	757	757	767

^a Частоты даны в см⁻¹, в скобках приведены относительные интенсивности полос. Теоретические расчеты методом объединенных кластеров [4] и CASSCF [6] выполнены для *транс*-HNOO.

1.2.3 Относительная стабильность изомерных форм HNOO

Энтальпия образования основного синглетного состояния *цис*-HNOO была оценена в работах [6, 11] из теплового эффекта реакции (Рисунок 2)

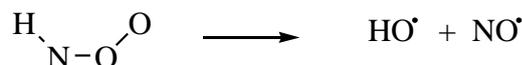


Рисунок 2 - Схема распада молекулы пероксинитрена

Ряд высокоуровневых методов приводит к близким результатам при расчете $\Delta_r H^\circ$, в приближении RI-MR-CISD(18;13)+Q/aug-cc-pVTZ тепловой эффект этой реакции равен -109.2 кДж моль⁻¹. Комбинируя эту величину со стандартными энтальпиями образования радикальных продуктов реакции, авторы [6, 11] вычислили $\Delta_f H^\circ(\text{цис-HNOO}) = 237.6$ кДж моль⁻¹.

В ряде работ [12-15] с использованием умеренно сложных уровней теории оценивали относительные энергии *цис*- и *транс*-изомеров HNOO. В большинстве случаев найдено, что *цис*-HNOO является более стабильным изомером, а величина *цис/транс* энергетического расщепления лежит в интервале 5 ÷ 18 кДж моль⁻¹ в зависимости от уровня теории. Наиболее надежные, на наш взгляд, расчеты относительной стабильности изомеров HNOO выполнены в [6], согласно которым $\Delta E(\text{транс} - \text{цис}) = 8.1 \div 10.9$ кДж моль⁻¹. В этой же работе обсуждается кажущееся противоречие между результатами высокоуровневых расчетов, предсказывающих термодинамическую предпочтительность образования *цис*-HNOO, и данными матричной изоляции продуктов реакции HN + O₂ [5], согласно которым при 50 К в ксеноновой матрице накапливается исключительно *транс*-форма пероксинитрена. Показано, что преимущественное

образование *транс*-HNOO обусловлено кинетикой окисления имидагена: свободная энергия активации образования *цис*-HNOO на 2.3 кДж моль⁻¹ больше ΔG^\ddagger для образования *транс*-изомера. Согласно [5], при 50 К такая разница в энергиях обеспечивает доминирующую генерацию менее стабильного *транс*-HNOO, а значительный активационный барьер вращательной изомеризации (113 ÷ 119 кДж моль⁻¹ [6]) препятствует установлению термодинамически равновесного соотношения изомеров. Относительные энергии электронно-возбужденных состояний HNOO представлены в Таблице 5, в которой собраны результаты наиболее сложных на сегодняшний день расчетов энергетических характеристик пероксинитрена [6, 11, 16].

Таблица 5 - Относительные энергии различных состояний пероксинитрена (кДж моль⁻¹)

Состояние	MCQDPT2 ^a	RI-MR-CISD ^b	G3MP2B3	W1U
S ₀ , <i>цис</i> -	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>транс</i> -	8.1	9.5	10.9	10.8
S ₁ , <i>цис</i> -	162.6	–	–	–
<i>транс</i> -	165.2	–	–	–
T ₁ , <i>цис</i> -	107.8	115.9	116.6	116.6
<i>транс</i> -	108.2	117.7	119.0	119.7
T ₂ , <i>цис</i> -	152.0	–	162.2	–
<i>транс</i> -	157.3	–	168.7	–

^a MCQDPT2//CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p). ^b RI-MR-CISD(18;13)+Q/aug-cc-pVTZ

1.2.4 Внутримолекулярные превращения пероксинитрена

Реакция имидагена с молекулярным кислородом, ведущая к пероксинитрену, реализуется в ряде химических и атмосферных процессов, в частности, при фотоокислении азидов [5], в реакции аммиака с атомами фтора [17], в аммиак-кислородном пламени [18]. Образующийся нитрозооксид далее претерпевает различные мономолекулярные превращения. Основными продуктами распада в низкотемпературном режиме реакции (< 573 К) являются радикалы NO и OH. Согласно [19], эффективная энергия активации реакции NH + O₂ в этих условиях равна

5.0 кДж моль⁻¹. При более высоких температурах главными продуктами трансформации HNOO становятся HNO и атомарный кислород. Активационная энергия для этого направления реакции существенно выше, 74.8 кДж моль⁻¹ [20]. Кинетика реакции NH + O₂ изучена в ряде работ [19–24], что позволило предложить общую схему процесса [15, 25]. Детальное РРКМ (теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса) и *ab initio* исследование окисления NH молекулярным кислородом выполнено в [6]. Кинетическая схема включает в себя 15 трансформаций и реакций, описываемых 8 кажущимися константами скорости (Рисунок 3).

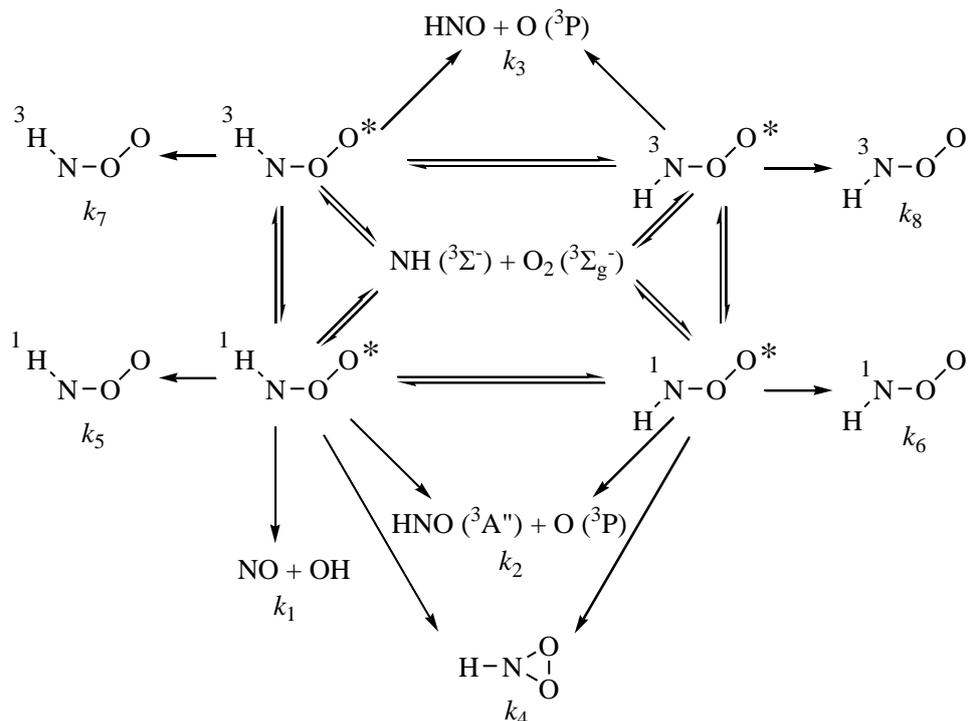


Рисунок 3 - Схема мономолекулярных трансформаций *цис*- и *транс*-HNOO, описываемые набором кинетических констант $k_1 - k_8$. Знаком * помечены колебательно-возбужденные («горячие») молекулы нитрозооксида

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) реакции NH + O₂ тщательно исследована с помощью многоконфигурационных MC-QDPT2, MRCI и MR-AQCC и композитных G3, G3MP2B3, CBS-QB3 и W1U методов. Кинетический РРКМ анализ Рисунка 3 приводит к следующим выводам:

1. Рассчитанная общая константа скорости k_{total} качественно и количественно описывает экспериментальные кинетические данные в широком интервале температур (Рисунок 4).

2. При низких температурах (< 300 К) преобладает термическая дезактивация «горячих» молекул HNOO, что отражается в отрицательной температурной зависимости k_{total} , -3.4 кДж моль⁻¹. Очевидно, в этих условиях необратимое расходование HNOO

обеспечивают другие процессы, например, бимолекулярная гибель HNOO , фотореакции или перенос O-атома на подходящий субстрат окисления.

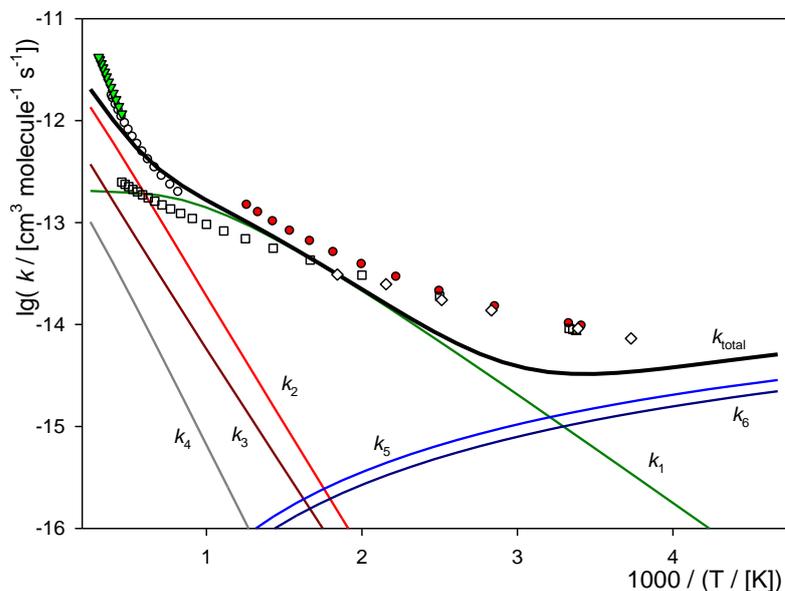


Рисунок 4 - Температурная зависимость кажущихся констант скорости $k_1 - k_6$, а также суммарной для реакции $\text{NH} + \text{O}_2$ константы скорости k_{total} . Для сравнения приведены экспериментальные данные: белые кружки и квадраты – [19], красные кружки – [22], зеленые треугольники – [23], желтые треугольники – [24], ромбы – [17]

3. Когда температура превышает 400 К, реакционная система переходит в качественно иное состояние. Доминирующим процессом образования продуктов становится распад HNOO на радикальную пару $\text{NO} + \text{OH}$, что согласуется с экспериментальными работами [19, 26]. Механизм реакции представляет собой внутримолекулярную трансформацию *цис*- HNOO через ромбовидное переходное состояние (Рисунок 5) с образованием интермедиата HOON , названного Фуэно пероксинитреном [15]. В работе [11] авторы подробно изучили геометрическое и электронное строение этой удивительной частицы (Рисунок 5) и показали, что прочность O-O связи в HOON составляет довольно значительную $33.3 \text{ кДж моль}^{-1}$, при том, что длина O-O связи беспрецедентно велика (Рисунок 5). Сама частица представляет собой пограничное состояние между молекулой и комплексом двух радикалов (“no longer a complex, not yet a molecule” [11]), более адекватное химическому строению HOON название – O-гидроксинитрозил. Слабосвязанный интермедиат HOON легко распадается на пару радикалов $\text{NO} + \text{OH}$, при этом эффективная энергия активации k_{total} положительна и составляет $17.0 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Авторы [16] обнаружили данную частицу с помощью микроволновой спектроскопии с Фурье-преобразованием в сверхзвуковом молекулярном пучке и определили его точную

молекулярную структуру с помощью спектрального анализа его изотопологов ^2H , ^{15}N и ^{18}O . Длина связи O-O составила $1,9149 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, что является самой длинной из известных O-O-связей в молекуле.[16]

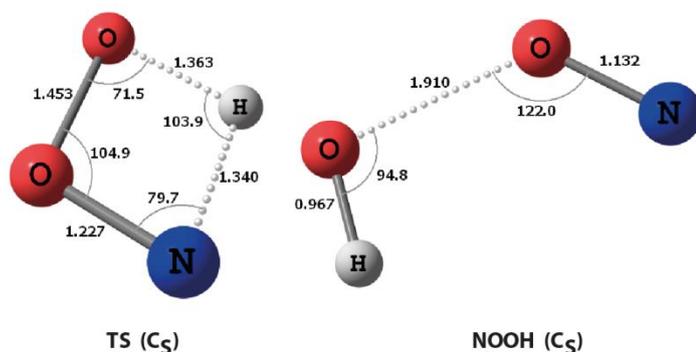


Рисунок 5 - Строение переходного состояния (TS) и продукта внутримолекулярного переноса H-атома в *цис*-пероксинитрене. Длины связей выражены в Ангстремах, валентные углы – в градусах

4. При температурах $\sim 1000 \text{ K}$ и выше распад HNOO на нитрозилгидрид и атомарный кислород начинает преобладать над внутримолекулярным переносом H-атома в пероксинитрене, что хорошо согласуется с данными [15, 18, 23, 25]. Интересно отметить, что Фуэно [15] и Мелиус [25] предполагают, что образование $\text{HNO} + \text{O}$ протекает через триплетную форму HNOO . Авторы [6] нашли, что основным источником HNO является синглетный нитрозооксид, в интервале температур $1000 \div 2500 \text{ K}$ отношение k_2/k_3 (Рисунок 3) составляет $3.3 \div 3.8$. Эффективная энергия активации высокотемпературного режима реакции $\text{HN} + \text{O}_2$ равна $37.2 \text{ кДж моль}^{-1}$.

5. Образование циклического пероксида – диоксиазиридина, многократно предполагавшееся при обсуждении превращений нитрозооксидов, энергетически маловероятно как для синглетного, так и для триплетного электронных состояний HNOO . Исключение константы скорости k_4 из Рисунка 3 не влияет на результаты кинетического анализа. Пренебрежимый эффект на суммарную константу k_{total} оказывают также процессы термической дезактивации триплетных состояний нитрозооксида (k_7 и k_8).

1.3 Ароматические нитрозооксиды

1.3.1 Строение ароматических нитрозооксидов

Наличие ароматического заместителя, связанного с 4π -электронной нитрозооксидной группой, существенно стабилизирует последнюю. Соединения ArNOO имеют время жизни порядка нескольких секунд [27-29]. Согласно теоретическим оценкам [30], в спектре HNOO

$\lambda_{\max} \sim 260$ нм. Образование общей π -системы электронов существенно сдвигает полосу поглощения в электронных спектрах ароматических нитрозооксидов в длинноволновую область (см. ниже). В свете отмеченного выше многоконфигурационного характера волновой функции нитрозооксидов, передаваемого набором резонансных электронных структур, очевидно, что π -сопряжение в ArNOO изменяет вклады доминирующих структур по сравнению с простейшим нитрозооксидом. В частности, наряду с бирадикальной структурой **C**, главную роль в формировании электронного распределения в нитрозооксидах играет структура **B** и, в меньшей степени, **A**, **D**, **E** (Рисунок 6).

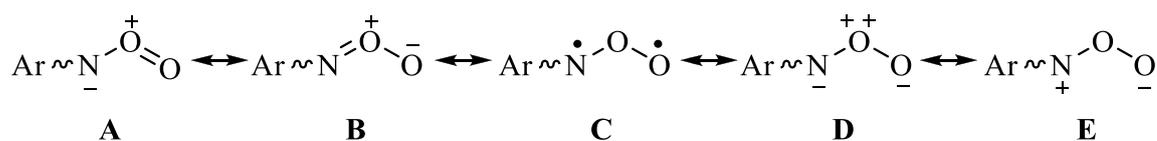


Рисунок 6 - Резонансные структуры ароматических нитрозооксидов

Результаты исследования геометрического строения ароматических нитрозооксидов находятся в соответствии с вышеприведенными рассуждениями. В работах [31-33] для изучения строения ArNOO был использован функционал B3LYP, поскольку, как отмечено выше (Таблица 3), данный уровень теории корректно передает соотношение длин связей N-O/O-O в HNOO, согласующееся с результатами высокоуровневых расчетов.

Основные геометрические параметры фенилнитрозооксида [9, 31-33] представлены в Таблице 6. Видно, что наблюдается заметное различие в равновесных величинах межатомных расстояний в C₆H₅NOO для различных уровней теории. Тем не менее, возможно отметить ряд особенностей строения C₆H₅NOO, которые наблюдаются и в замещенных арилнитрозооксидах. Во-первых, как и простейший нитрозооксид, ArNOO существуют в двух планарных (*цис*- и *транс*-) устойчивых конформациях. Эти состояния близки по энергии, как правило, несколько более стабилен *цис*-изомер. Во-вторых, квазивырожденные *цис*- и *транс*-состояния разделены значительным конформационным барьером [31]. Низкая скорость конформационного перехода объясняет экспериментальный факт, согласно которому *цис*- и *транс*-ArNOO ведут себя как кинетически независимые частицы с существенно различающейся химической природой и реакционной способностью. Высокий конформационный барьер указывает на сильное π -связывание между атомами N и O и на важную роль резонанса **B** для арилнитрозооксидов. В третьих, в *цис*- C₆H₅NOO $r(\text{N-O})$ существенно короче длины связи $r(\text{O-O})$, что также иллюстрирует доминирование резонанса **B**. С другой стороны, в работах [31-33] показано, что волновая функция для закрытых оболочек, как правило, нестабильна, и наблюдается спиновая поляризация в арилнитрозооксидах (Таблица 7). Явной закономерностью электронной природы

ArNOO является значительно более выраженная поляризация спиновой плотности в *транс*-ArNOO, т.е. для *транс*-нитрозооксидов следует ожидать значительного вклада резонанса С в волновую функцию молекулы и проявления бирадикальных свойств в химических реакциях. *Цис*-форма ArNOO характеризуется большей степенью разделения заряда в NOO группе (Таблица 7), что предполагает проявление биполярной природы *цис*-ArNOO в благоприятных для этого условиях химического превращения.

Таблица 6 - Некоторые геометрические параметры фенилнитрозооксида C₆H₅NOO^a

Метод расчета	Конформер	$r(\text{N-O})$	$r(\text{O-O})$	$\theta(\text{NOO})$
UB3LYP/6-31G(d)	<i>цис</i> -	1.291	1.326	122.7
	<i>транс</i> -	1.334	1.309	114.2
UB3LYP/6-311+G(d,p)	<i>цис</i> -	1.277	1.330	122.7
	<i>транс</i> -	1.318	1.309	115.0
CASSCF(10;9)/6-311+G(d,p)	<i>цис</i> -	1.294	1.313	122.3
	<i>транс</i> -	1.306	1.306	115.2

^a Межатомные расстояния r даны в Ангстремах, валентные углы θ – в градусах.

Отмечено закономерное снижение спиновой поляризации и рост полярности нитрозооксидного фрагмента в ряду *para*-заместителей NO₂ – Me – NH₂ – NMe₂ (Таблица 7). В *цис*-изомерах с заместителями аминного типа спиновая плотность уменьшается до нуля. По-видимому, сильный мезомерный эффект R₂N заместителя обуславливает заметный вклад хиноидной резонансной структуры нитрозооксида (Рисунок 7).

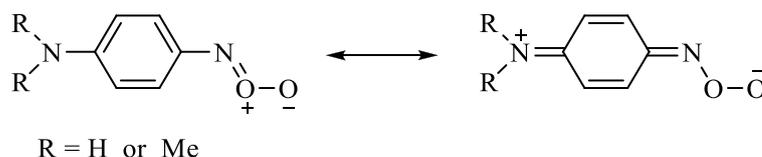


Рисунок 7 - Резонансные структуры нитрозооксидов с заместителями аминного типа

К аналогичному выводу пришли авторы [34] при исследовании *para*-аминофенилнитрозооксида (Рисунок 7, R = H), расчет в приближении CASSCF(12;12)/6-31G(d).

Высокая полярность и подвижность π -электронной системы ароматических нитрозооксидов определяет заметное влияние растворителя на распределение электронной плотности. В работе [32] показано, что в ряду растворителей газовая фаза – н-гептан – бензол –

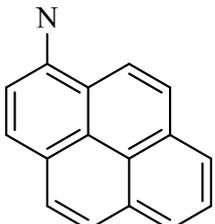
спектрофотометрией [28, 37-43] (Таблица 8). В целом, строение ароматического нитрена и природа растворителя практически не влияют на его реакционную способность по отношению к кислороду. В работе [28] в интервале температур 273–313 К получены активационные параметры для реакции тушения фенилнитрена кислородом в ацетонитриле: $\lg A = 9.6 \pm 0.4$ ($M^{-1} c^{-1}$), $E_a = 18 \pm 2$ кДж/моль.

Реакция триплетных нитренов с кислородом была изучена методами квантовой химии [44]. Показано, что при взаимодействии триплетных фенилкарбена и фенилнитрена с кислородом изменение энергии Гиббса при 298 К составляет -238.7 и -25.9 кДж/моль, соответственно. Связь С–О, которая образуется в реакции триплетного карбена с кислородом, намного прочнее, чем связь N–О, образующаяся в аналогичной реакции триплетного нитрена. В этом состоит причина большой разницы в константах скорости реакции двух интермедиатов с кислородом [44]. Для объяснения высокой реакционной способности оксинитренов (Таблица 8) сделано предположение, что в переходном состоянии имеет место частичный перенос электрона с молекулы нитрена на молекулу кислорода. Последующая аннигиляция «ионной пары» приводит к образованию нитрозооксида [44] (Рисунок 9).

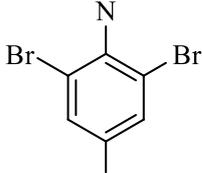
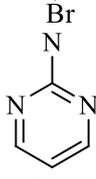
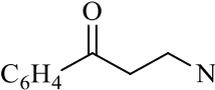


Рисунок 9 - Схема образования нитрозооксидов

Таблица 8 - Абсолютные величины констант скорости реакции триплетных нитренов с кислородом

нитрен	растворитель	T (K)	k_{O_2} (l моль ⁻¹ с ⁻¹)	ссылка
C ₆ H ₄ N	MeCN	293	$(2.44 \pm 0.09) \times 10^6$	[28]
4-NH ₂ C ₆ H ₄ N	C ₆ H ₁₄	285	$(4.5 \pm 1.2) \times 10^6$	[38]
	толуол	285	$(8.0 \pm 2.0) \times 10^6$	[38]
	C ₆ H ₁₄	285	$(8 \pm 1) \times 10^5$	[38] [38]
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N	EtOH	285	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^6$	[28]
	MeCN	295	$(1.31 \pm 0.04) \times 10^6$	[40]
	MeCN		$< 2 \times 10^5$	
4-CH ₃ C ₆ H ₄ N	MeCN	285	$\sim 1.5 \times 10^6$	[38]
	C ₆ H ₆	296	$(1.4 \pm 0.2) 10^{3a}$	[41]

Продолжение таблицы 8

нитрен	растворитель	T (K)	k_{O_2} (l моль ⁻¹ с ⁻¹)	ссылка
	MeCN	293	$<1 \times 10^6$	[39]
	CH ₂ Cl ₂	295	$\sim 3 \times 10^6$	[42]
	MeOH	298	$\sim 5 \times 10^4$	[44]
C ₆ H ₄ -CH ₂ -O-N	MeCN-d ₃	298	10 ⁹ -10 ¹⁰	[37]

^a - k_{O_2} [O₂]

Действительно, триплетный бензилоксинитрен ионизируется гораздо легче (ΔG (298 K) = 482 кДж/моль), чем его 4-гидроксиметилфенилнитреновый аналог (ΔG (298 K) = 609 кДж/моль) [44].

Рассчитана энтальпия активации (ΔH^\ddagger) реакции с кислородом для ряда нитренов в ацетонитриле (PCM) методом ВЗLYP: 50.7 кДж/моль (CH₃-N), 47.2 кДж/моль (CH₃O-N), 48.6 кДж/моль (НОСН₂С₆Н₄-N) и 35.8 кДж/моль (PhСН₂O-N) [44]. Эти величины значительно превышают энергию активации образования фенилнитрозооксида в ацетонитриле (18 кДж/моль), измеренную экспериментально [28]. Существует несколько сообщений, в которых предполагается промежуточное образование нитрозооксидов в процессах, идущих без участия нитренов и кислорода [10, 45, 46]. В работе [45] обнаружено, что продуктами озонлиза фосфиниминов в СН₂Сl₂ при 195 К являются соответствующие фосфиноксид и нитросоединение (Рисунок 10).

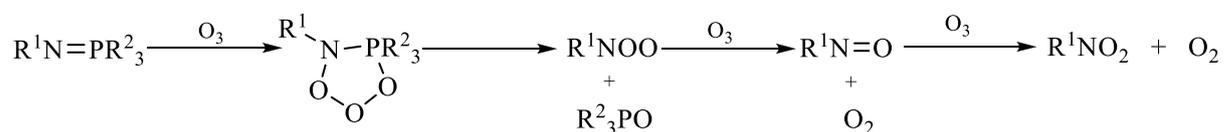


Рисунок 10 – Предполагаемый механизм образования фосфиноксида и нитросоединения

1.3.3 Идентификация ароматических нитрозооксидов

Нитрозооксиды, как и другие короткоживущие интермедиаты химических реакций, изучают, используя матричную изоляцию в сочетании со спектральными методами, а также методом импульсного фотолиза с разрешенной во времени спектрофотометрией.

Матричная изоляция. Первое сообщение о регистрации ароматических нитрозооксидов относится к 1971 году, когда при фотолизе 1,4-дiazидобензола **1** в стеклующихся матрицах (3-метилпентан (ЗМР), метилциклогексан, этанол) при 77 К в присутствии кислорода Brinen и Singh наблюдали образование частиц двух видов. Парамагнитные частицы характеризовались сигналом в спектре ЭПР с параметром $D^* = 0.110 \text{ cm}^{-1}$. «Желтые» диамагнитные частицы имели максимум поглощения в видимой области спектра $\sim 435 \text{ nm}$ (ЗМР). Авторы [47] обе частицы отнесли к продуктам взаимодействия триплетного нитрена с кислородом. Триплетный интермедиат, по их мнению, является 4-азидофенилиминодиоксильным бирадикалом **2a**, а синглетный – биполярным нитрозооксидом **2b** (Рисунок 11).

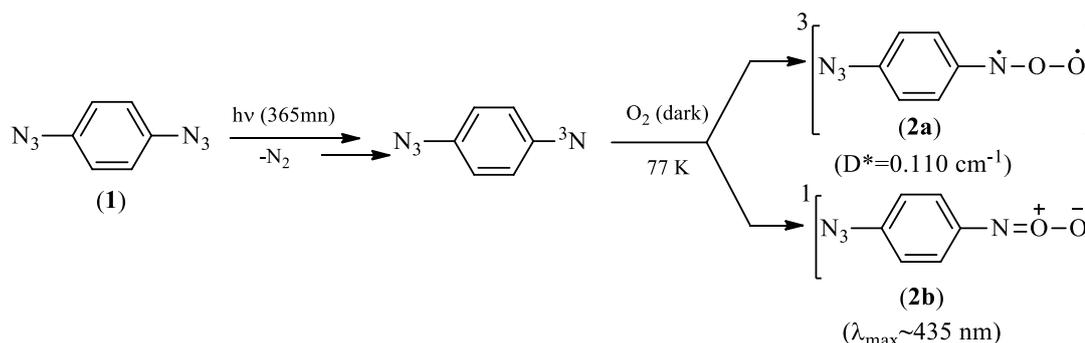


Рисунок 11 - Предлагаемые промежуточные продукты фотоокисления 1,4-дiazидобензола в ЗМР стеклующихся матрицах при 77 К.

В этой же работе [47] был изучен фотолиз фенил-, 4-метоксифенил- и 4-N,N-диметиламинофенилазида в присутствии кислорода в тех же условиях. Однако в этом случае наблюдалось образование только диамагнитных частиц с широкой полосой поглощения в видимой области спектра. Не удалось зарегистрировать ЭПР-сигналы и другим исследователям, которые изучали реакцию разнообразных триплетных ароматических нитренов с кислородом методами матричной изоляции [34, 48, 49]. Нитрозооксиды в основном состоянии – синглетные частицы, поэтому отнесение парамагнитных частиц к бирадикалу **2a** [47], по всей видимости, было сделано ошибочно.

Фотолиз 4-аминофенилазида **3** в стеклующейся матрице тетрагидрофуран (ТГФ)–толуол (1:1) при 77 К в присутствии кислорода приводит к образованию триплетного нитрена [38, 50].

При нагревании матрицы до 95 К оптическое поглощение и ЭПР-сигнал, соответствующие нитрену, исчезают. При этом появляется широкая полоса в диапазоне длин волн 400–650 нм с максимумом на 495 нм и плечом в длинноволновой области. Полученное соединение было диамагнитно. При облучении матрицы светом с длиной волны 436 нм полоса с максимумом на 495 нм исчезала, и появлялась полоса с максимумом на 588 нм. При облучении образца светом 577 нм восстанавливался первоначальный вид спектра. При нагревании до 100 К полоса на 588 нм исчезает, что сопровождается увеличением интенсивности полосы на 495 нм. Эти факты свидетельствуют о наличии двух частиц, способных превращаться друг в друга. Авторы [38, 50] пришли к выводу о том, что этими частицами являются *цис*- (**4a**) и *транс*-изомеры (**4b**) 4-аминофенилнитрозооксида (Рисунок 12).

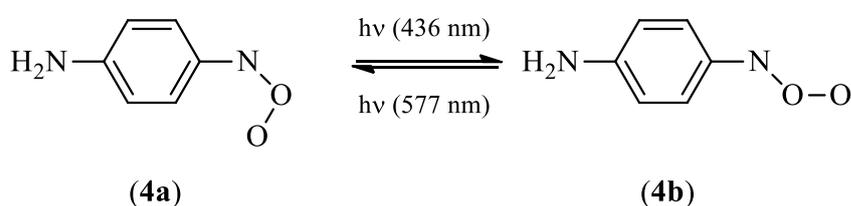


Рисунок 12 - *цис*- (**4a**) и *транс*-изомеры (**4b**) 4-аминофенилнитрозооксида

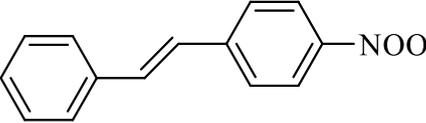
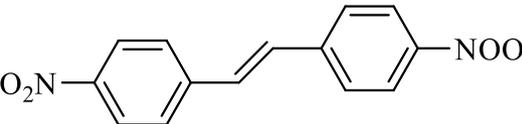
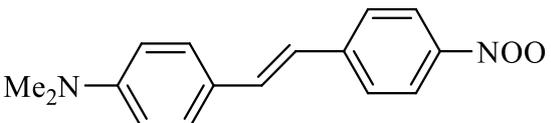
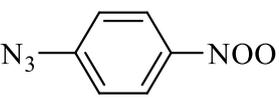
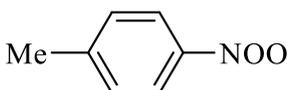
Квантово-химические расчеты с использованием метода AM1 свидетельствуют о том, что спектры поглощения *транс*-изомеров нитрозооксидов смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами *цис*-изомеров [38]. Исходя из этого, сделано отнесение полос в спектре нитрозооксида **4**: максимумы поглощения на 495 и 588 нм относятся к **4a** и **4b** соответственно [38].

Фотолиз азида **3** монохроматическим светом с длиной волны 254 нм при 12 К в матрице, состоящей из аргона (86%), азота (10%) и кислорода (4%), с последующим нагреванием ее до 30 К также приводит к образованию **4a** и **4b** [34]. Об этом свидетельствует появление характерной полосы в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 445$ нм), а также ряда полос в ИК-спектре. Максимум поглощения *цис*-изомера приходился на 425 нм, а *транс*-изомера – на 460 нм [34]. Если в стеклообразной смеси ТГФ–толуол при 95 К [38, 50] наблюдалось образование преимущественно *цис*-изомера, то в аргоновой матрице образуются оба изомера в сравнимых количествах [34]. Они превращаются друг в друга при облучении светом с длиной волны 365 и 515 нм. Спектр их поглощения довольно сильно смещен в коротковолновую область по сравнению со спектром, полученным в стеклообразной матрице [38, 50] (Таблица 9).

Оба изомера (*цис* и *транс*) были идентифицированы для 4-нитрофенилнитрозооксида методом FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy) при фотолизе 4-нитрофенилазида в

ксеноновой матрице, допированной кислородом (5%) [49]. Фотолиз проводили светом с длиной волны 365 нм при 10 К, наблюдали появление полос, соответствующих триплетному 4-нитрофенилнитрену. Матрицу нагревали до 50 К, что приводило к исчезновению нитрена и появлению ряда новых полос, которые на основании квантово-химических расчетов были отнесены к *цис*- и *транс*-изомеру 4-нитрофенилнитрозооксида [49].

Таблица 9 - Максимумы поглощения ароматических нитрозооксидов, полученных с использованием матричной изоляции

ArNOO	матрица	T (K)	λ_{\max} (nm) ($\log \epsilon$)		ссылка
			[λ_{\max} (nm) (calc)]		
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
	MTHF	95	514		[48]
	MTHF	95	486		[48]
	MTHF	95	703		[48]
	3MP	77	435		[47]
	Ar/N ₂ /O ₂ (86:10:4)	12	425	460	[34]
	THF-толуол (1:1)	77	495 (4.3)	588 (4.2)	[38, 50]
	вакуум		[406]	[430]	[38]
	вакуум		[413]	[448]	[34]
	THF-толуол(1:1)	77	388		[38]
	вакуум		[381]	[393]	[38]
	THF-толуол (1:1)	77	400		[38]
	вакуум		[393]	[415]	[38]

Импульсный фотолиз с разрешенной во времени спектроскопией. Электронные спектры поглощения ряда *пара*-замещенных фенилнитрозооксидов изучены в растворах при умеренных температурах с помощью метода импульсного фотолиза [29, 38, 50]. Оказалось, что *цис*- и *транс*-изомеры нитрозооксидов обладают разной реакционной способностью в реакции

гибели [29]. Благодаря этому свойству удалось разделить спектры изомерных форм (Таблица 10). В гексане положение максимумов поглощения двух частиц либо не различаются, либо различаются незначительно. При переходе к бензолу и ацетонитрилу можно наблюдать увеличение $\Delta\lambda_{\max}$ для *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксидов, причем для 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида в ацетонитриле эта величина достигает 100 нм (Таблица 10). Столь же большая разница в положениях максимумов поглощения изомерных форм отмечалась для 4-аминофенилнитрозооксида в стеклообразной матрице ТГФ–толуол [38, 50] (Таблица 9).

Таблица 10 - Максимумы поглощения изомерных форм ароматических нитрозооксидов в растворах, полученных методом флэш-фотолиза

R	растворитель	T (K)	λ_{\max} (nm) (log ϵ)		ссылка
			$[\lambda_{\max}$ (nm) (calc)]		
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
-NH ₂	толуол	285	460		[38, 50]
	C ₆ H ₁₄	300	440		[38, 50]
	вакуум		[406]	[430]	[38, 50]
	вакуум		[413]	[448]	[34]
-NO ₂	C ₆ H ₁₄	300	380		[38]
	MeCN	295	380	420	[29]
	MeCN		[369]	[372]	[30]
	вакуум		[381]	[393]	[38]
-Me	C ₆ H ₁₄	300	395		[38]
	C ₆ H ₁₄	295	390	390	[29]
	C ₆ H ₆		380	410	[29]
	MeCN		390	425 (3.6)	[29]
-NMe ₂	вакуум		[393]	[415]	[38]
	C ₆ H ₁₄	295	470	520	[29]
	C ₇ H ₁₆		[398]	[506]	[30]
	C ₆ H ₆	295	500	550	[29]
-OMe	C ₆ H ₆		[403]	[516]	[30]
	MeCN	295	500	600	[29]
	MeCN		[404]	[467]	[30]
	C ₆ H ₁₄	295	410	425	[29]
-H	C ₇ H ₁₆		[367]	[430]	[30]
	C ₆ H ₆	295	430	450	[29]
	C ₆ H ₆		[371]	[436]	[29]
	MeCN	295	430	460	[29, 30]
-Br	MeCN		[370]	[455]	[30]
	C ₆ H ₁₄	295	360	360	[29]
	C ₇ H ₁₆		[347]	[403]	[30]
	C ₆ H ₆	295	380	400	[29]
-Cl	C ₆ H ₆		[351]	[407]	[30]
	MeCN	295	380	405	[29]
	MeCN		[349]	[417]	[30]
	C ₆ H ₁₄	295	380	380	[29]
-H	C ₇ H ₁₆		[354]	[392]	[30]
	C ₆ H ₆	295	380	410	[29]
	C ₆ H ₆		[354]	[393]	[30]
	MeCN	295	380	415	[30]
-Cl	MeCN		[357]	[398]	[30]
	MeCN	295	375	405	[51]

В работе [30] методом TD DFT (Time dependent density functional theory) спроведено моделирование электронных спектров ряда *пара*-замещенных *цис*- и *транс*-фенилнитрозооксидов. Используемый метод расчета (UB3LYP/6-311+G(d,p)) качественно верно описывает влияние растворителя на положение максимума полосы поглощения в видимой области спектра, а также длинноволновый сдвиг для *транс*-изомеров по сравнению с *цис*-ArNOO. По абсолютной величине метод TD-UB3LYP предсказывает положения λ_{\max} в области меньших длин волн относительно экспериментальных величин (Таблица 10). Указанную систематическую погрешность авторы [30] учли с помощью корреляционных поправок, что позволило получить экспресс-метод предсказания оптических спектров арилнитрозооксидов.

1.3.4 Гибель ароматических нитрозооксидов

1.3.4.1 Кинетика и механизм образования и гибели ароматических нитрозооксидов

Изучение механизма трансформаций нитрозооксидов в низкотемпературных матрицах. Что же происходит с нитрозооксидами в процессе реакции их расходования? В работе, в которой были открыты эти частицы [47], при облучении нитрозооксида **2** в стеклюющихся матрицах светом с длиной волны 365 нм наблюдалось образование 4-азидонитробензола. Авторы [47] предположили, что нитрозооксиды превращаются в нитросоединение через промежуточное образование диоксазиридина **5** или [1,2,4,5]-тетраокса-3,6-дiazинана **6** (Рисунок 13). При фотоокислении других азидов (фенилазида, 4-метоксифенилазида и 4-N,N-диметиламинофенилазида) в аналогичных условиях также образовывались соответствующие ароматические нитросоединения [47].

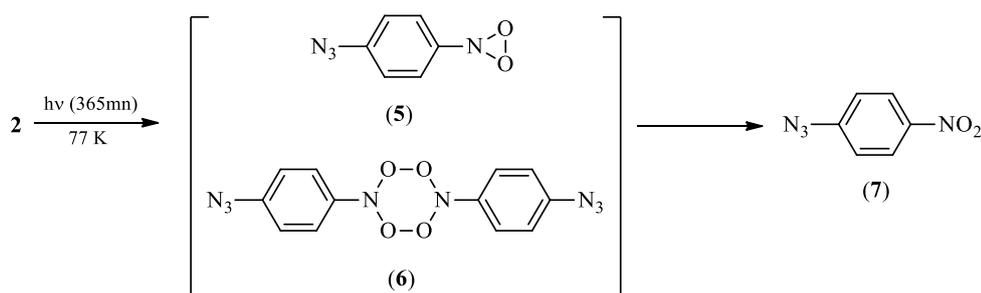


Рисунок 13 - Схема предложенного механизма образования 4-азидонитробензола при фотоокислении 1,4-дiazидобензола в ЗМР стеклообразной матрице при 77 К

Продуктами фотолиза 4-аминофенилнитрозооксида **4** в стеклообразных матрицах при 77 К являются 4-нитро- (**7**) и 4-нитрозоанилин **8** [38, 50]. Соотношение их выходов (7/8) составляет 1.5 ± 0.2 . Термическая трансформация **4** в конечные продукты происходит через промежуточное нестабильное соединения [38, 50]. При нагревании образца, содержащего **4**, до 115 К

наблюдается образование соединения с максимумом поглощения 336 нм в метилциклогексане и 317 нм в ТГФ с толуолом. В ходе размораживания и нагревания матрицы до комнатной температуры образуются конечные стабильные продукты **7** и **8**. Авторы [38, 50] делают вывод, что интермедиатом этого процесса является [1,2,4,5]-тетраокса-3,6-дiazинан **9**, аналогичный **6** (Рисунок 12) который распадается либо на две молекулы нитросоединения, либо на две молекулы нитрозосоединения и кислород (Рисунок 14).

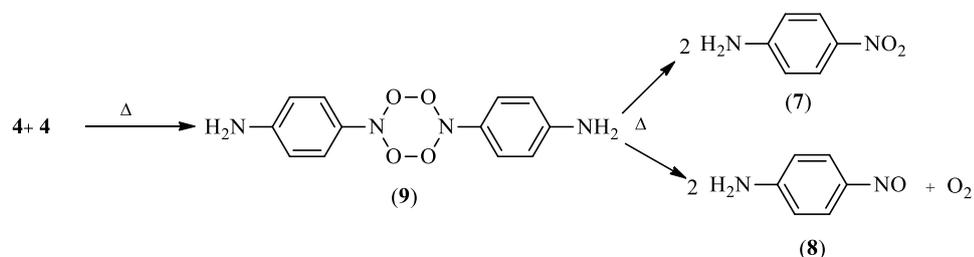


Рисунок 14 - Схема предложенного механизма образования конечных продуктов при фотоокислении 4-аминофенилазида

В более поздней работе этих авторов [34] объектом исследования был также нитрозооксид **4**, но эксперимент проводился в матрице аргон–азот–кислород (86:10:4). Нитрозооксид **4** образовывался из соответствующего нитрена и кислорода при 30 К в *цис*- и *транс*-форме. При облучении полученного образца светом с длиной волны >515 нм *цис*-изомер исчезает в течение 30 с, а *транс*-изомер – в течение 5 мин. Оба они превращаются в 4-нитроанилин без промежуточного образования **9** и диоксазиридина [34]. 4-Нитрозоанилин также не образуется. Авторы [34] предложили схему превращений, имеющих место при фотоокислении азида **3** в азотно-аргоновой матрице (Рисунок 15).

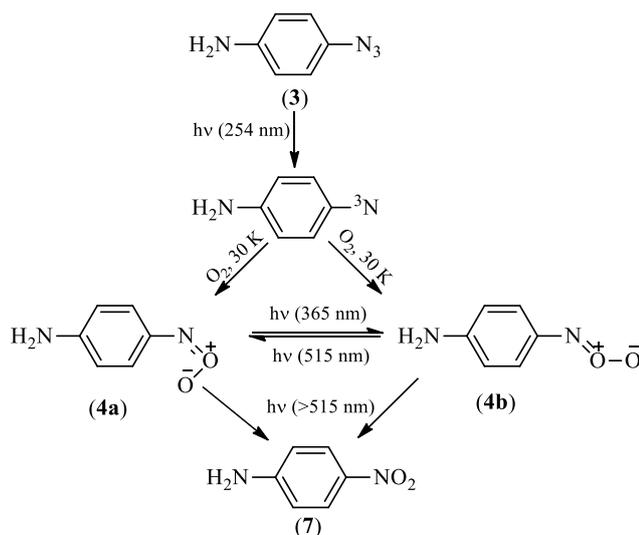


Рисунок 15 - Схема превращений интермедиатов при фотоокислении 4-аминофенилазида в матрице Ar – N₂ при 30 К

Попытка обнаружить диоксазиридин методом ИК-спектроскопии при фотолизе 4-нитрофенилазида в допированной кислородом ксеноновой матрице при 50 К была сделана в работе Inui et al. [49]. Было зарегистрировано образование *цис*- и *транс*-изомеров соответствующего нитрозооксида, которые при облучении светом с длиной волны >590 нм распадаются на триплетный нитрен и молекулу кислорода. Фотохимическая реакция нитрозооксида при облучении светом с длиной волны >415 нм приводит к образованию 1,4-динитробензола, 4-нитрозонитробензола и некоторого количества озона. Диоксазиридин обнаружен не был. Авторы [49] предположили, что фотолитический разрыв связи O–O в молекуле нитрозооксида приводит к образованию нитрозосоединения и атомарного кислорода (Рисунок 16). Их реакция в матричной клетке дает нитросоединение, а взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода приводит к образованию озона.

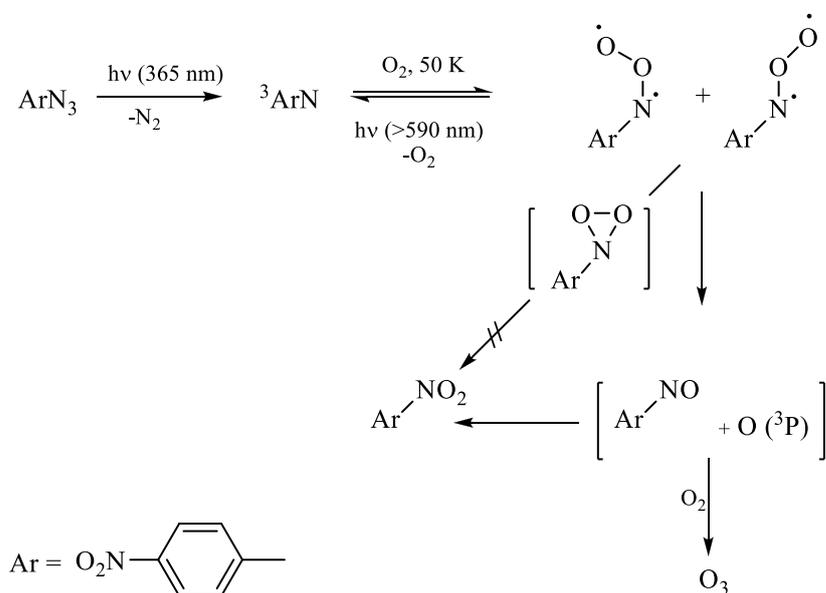


Рисунок 16 - Схема предположенного механизма образования продуктов фотоокисления 4-азидонитробензола в матрице Хе при 50 К

Исследование кинетики и механизма расходования нитрозооксидов в растворах.
Продукты фотоокисления ароматических азидов в растворах. Первая работа, посвященная изучению продуктов фотолиза ароматических азидов в присутствии кислорода в растворах, относится к 1971 году и принадлежит Abramovitch и соавторам [52]. Объектом исследования был ферроценилазид. Его фотоокисление проводили в циклогексане и бензоле. В качестве основных продуктов были получены нитроферроцен с выходом 21.2% в обоих растворителях, а также азоферроцен, как результат рекомбинации триплетных нитренов, с выходом 6.2% в циклогексане и 4.5% в бензоле. Авторы [52] предполагают, что нитроферроцен образуется при тушении триплетного нитрена кислородом и отмечают, что они обнаружили лучший из известных в то время методов синтеза нитроферроцена.

нитрозобензол (6.4%). Авторы [54] провели эксперименты по фотолизу нитрозо-, азо- и азоксибензола и на основании полученных результатов предложили механизм фотоокисления фенилазида (Рисунок 19). Согласно этому механизму, продуктом взаимодействия триплетного нитрена и кислорода является нитрозобензол. Нитробензол образуется при фотолизе последнего. Следует сказать, что в работах [28, 55] также проводился фотолиз нитрозобензола в ацетонитриле в присутствии кислорода, однако нитробензол в этом случае не обнаружен.

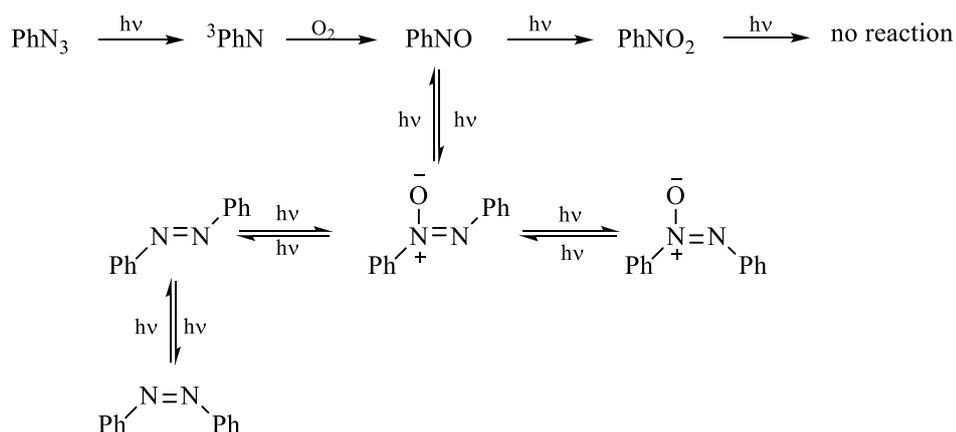


Рисунок 19 - Схема предложенного механизма превращения продуктов фотоокисления фенилазида в ацетонитриле

Фотолиз раствора 4-нитрофенилазида **10** (6.0 mM, 40% конверсия) в насыщенном кислородом ацетонитриле, в условиях “low-power” облучения (200 W Hg лампа, светофильтр – водный раствор K₂CrO₄) привел к образованию соответствующего азобензола **11** (20%), 4-динитробензола **12** (12%), 4-нитрозонитробензола **13** (11%) и 4,4'-динитроазоксибензола **14** (28%) (Рисунок 20) [40].

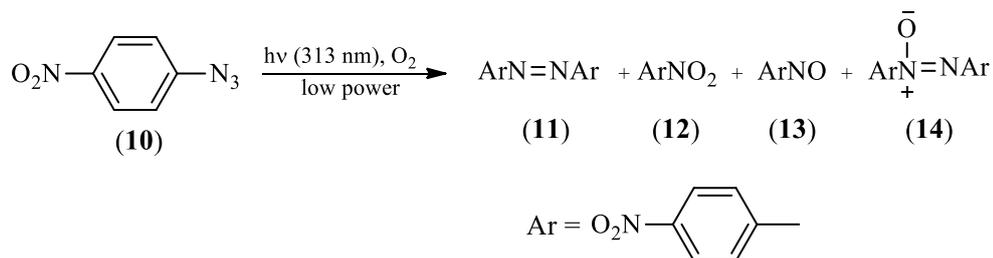


Рисунок 20 - Продукты фотолиза 4-нитрофенилазида

Чтобы выяснить механизм образования азоксибензола **14**, был проведен “low-power” фотолиз азида **10** в обескислороженном растворе в присутствии 2-метил-2-нитропропана (0.15 M) [40]. В продуктах реакции было обнаружено только смешанное азоксисоединение **15** (75%) и следы азобензола **11** (Рисунок 21). В условиях “high-power” фотолиза такого же раствора азобензол **11** образуется с выходом 55%, а выход нитрозосоединения **15** составляет 31%. Эти

факты свидетельствуют о том, что при фотоокислении азида **10** азоксибензол образуется в реакции триплетного нитрена с нитрозосоединением [40].

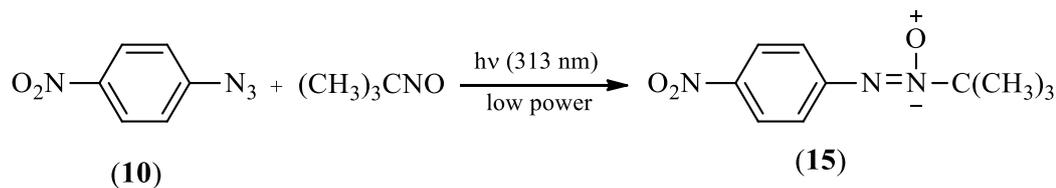


Рисунок 21 - Фотолиз 4-нитрофенилазида в обескислороженном растворе в присутствии 2-метил-2-нитропропана

При фотолизе (“low-power”) растворов азида **10**, насыщенных кислородом, в присутствии нитропропана полностью подавляется образование динитробензола **12** и азоксибензола **14** [40]. Образование нитрозобензола **13** значительно уменьшается, но не подавляется полностью (выход 4%). Основным продуктом является нитрозосоединение **15** (80%).

Исходя из того, что выход динитробензола **12** и нитрозобензола **13** зависел от интенсивности облучения, авторы [40] пришли к выводу, что триплетный нитрен реагирует с кислородом. При высокой интенсивности облучения, когда димеризация триплетных нитренов осуществляется с высокой скоростью, **12** не образуется, а выход **13** сокращается почти в четыре раза по сравнению с экспериментом в условиях облучения низкой мощности. Небольшой остаточный выход нитрозобензола свидетельствует о том, что существует дополнительный минорный канал его образования, независимый от концентрации триплетного нитрена [40]. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что нитрозобензол **13** образуется с небольшим выходом в присутствии нитропропана, когда образование динитробензола **12** полностью ингибируется.

Механизм фотоокисления азида **10**, предполагаемый авторами [40], представлен на Рисунке 22. Он предполагает промежуточное образование нитрозооксида **16**, который димеризуется в тетраоксидазинан **17**. **17** распадается на две молекулы динитробензола **12** или две молекулы нитрозобензола **13** и кислород.

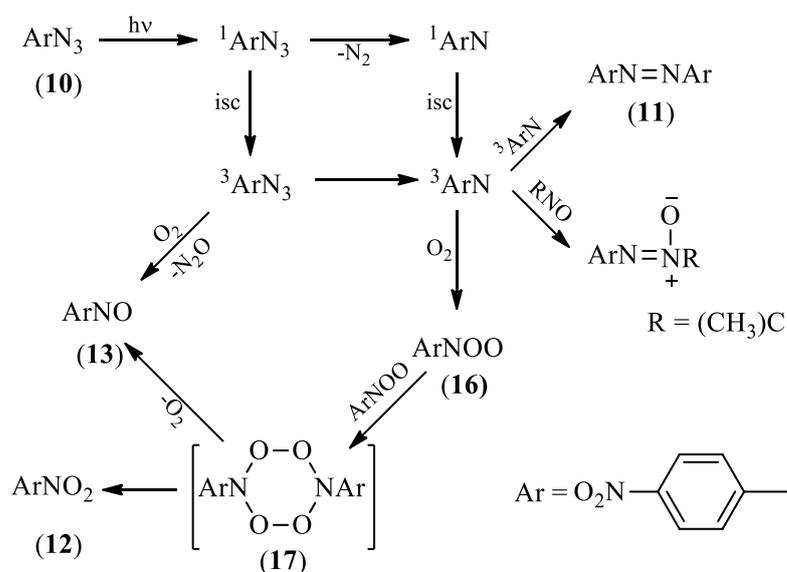


Рисунок 22 - Схема предложенного механизма образования продуктов фотоокисления 4-нитрофенилазида в ацетонитриле

Механизм превращения ароматических нитрозооксидов в конечные продукты изучался Sawaki и соавторами с помощью метода меченых атомов [55-57]. Фотолиз ($\lambda > 350$ nm) растворов фенилазида (2 – 10 mM) в насыщенном кислородом ацетонитриле при 293 K приводил к образованию нитробензола с выходом 30%, небольших количеств нитрозобензола (3–5%) и неидентифицируемых смолообразных продуктов (Рисунок 23). При этом, авторы [55, 57] предположили, что нитробензол образуется в результате изомеризации фенилнитрозооксида в диоксазирин.

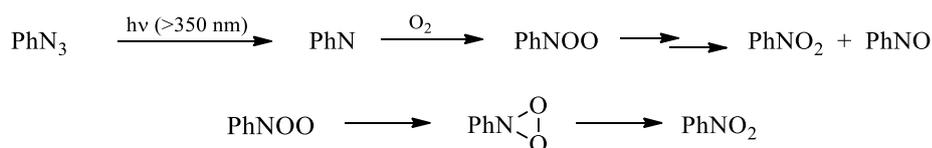


Рисунок 23 - Схема предложенного механизма фотолиза фенилазида

Чтобы проверить это предположение, фотолиз фенилазида был проведен в присутствии смеси $^{18}\text{O}_2 - ^{16}\text{O}_2$ [55, 57]. Методом хромато-масс-спектрометрии было определено содержание ^{18}O и ^{16}O в продуктах реакции. Если оба атома кислорода в молекуле нитробензола являются мечеными, следовательно, они происходят из одной молекулы O_2 , и это означает, что нитробензол образуется в результате изомеризации фенилнитрозооксида (Рисунок 24, путь **a**). Если же нитробензол образуется в результате передачи фенилнитрозооксидом атома кислорода на молекулу нитрозобензола, то молекула нитробензола будет содержать разные изотопы кислорода (Рисунок 24, путь **b**).

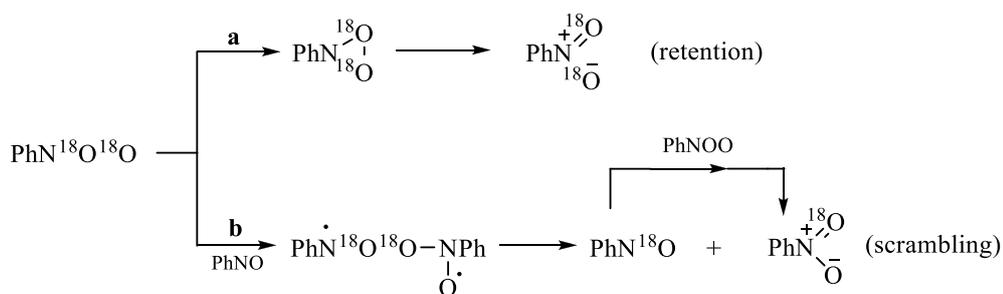


Рисунок 24 - Схема двух возможных путей образования нитробензола при фотоокислении фенилазида в растворе

Оказалось, что реализуются оба пути, представленные на Рисунке 24, то есть нитробензол образуется как через изомеризацию фенилнитрозооксида, так в его реакции с нитрозобензолом [55, 57]. Таким образом, авторы [55, 57] предложили механизм образования нитробензола при фотоокислении фенилазида, но ими ничего не было сказано о причине появления нитрозобензола в продуктах этой реакции.

Как свидетельствуют теоретические исследования, образование диоксазиридина из нитрозооксида требует довольно больших энергетических затрат (160 – 190 кДж/моль) [6, 46, 48, 58, 59]. Следовательно, эта реакция не может осуществляться термически. Однако в экспериментальных условиях, в которых работали Sawaki et al. [55-57], когда фенилазид подвергался фотолизу светом с длиной волны >350 нм, диоксазиридин из фенилнитрозооксида вполне мог образовываться фотохимически, поскольку спектр поглощения ароматических нитрозооксидов находится как раз в этой области (Таблица 9).

В работе [28] изучены продукты фотолиза ($\lambda = 270 - 380$ нм) фенилазида (0.25-10 мМ) в ацетонитриле в присутствии кислорода при 293 К на глубину 90%. В качестве основного стабильного продукта (за исключением смол) был обнаружен нитробензол, выход которого составил ~15%. Нитрозобензол также образуется в ходе реакции, его концентрация сначала растет, проходит через максимум и к концу падает практически до нуля. Это объясняется фотоллабильностью данного соединения. В контрольном эксперименте показано, что нитрозобензол подвергается фотолитическому превращению. УФ-спектр продукта этого превращения не совпадает со спектром нитробензола [28]. В этой же работе методом импульсного фотолиза была изучена кинетика расходования фенилнитрозооксида в ацетонитриле, бензоле и гексане. Показано, что C₆H₅NOO гибнет в мономолекулярной реакции (см. ниже). Исходя из этого, было сделано предположение, что продуктом данной реакции является нитробензол, а интермедиатом – диоксазиридин.

В работе Albinì и соавторов [60] изучались внутри- и межмолекулярные реакции нитренов при фотолизе 2-азидофеназинов **18** в бензольных растворах (Рисунок 26). При проведении

реакции в присутствии кислорода среди других продуктов были обнаружены хиноксалины **22** с довольно большими выходами (57% в случае **18a** и 42% в случае **18b**). Соответствующие нитросоединения были выделены с выходами 6% (**18a**) и 1% (**18b**). Для объяснения образования **22** авторы [60] предложили цепочку превращений (Рисунок 26), в которой нитрозоксид **19** превращается в циклоаддукт **20**. **20** раскрывается по С-С и О-О связям с образованием нитрилоксида **21**. Внутримолекулярная циклизация нитрилоксидной группы по атому азота дает хиноксалин **22**.

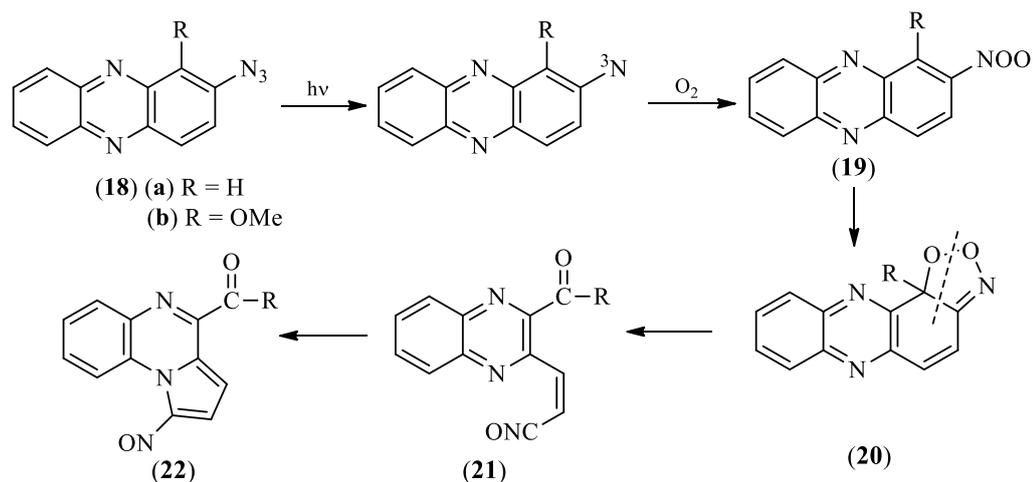


Рисунок 25 - Предложенная последовательность превращений, приводящих к образованию хиноксалинов **22** при фотоокислении 2-азидофеназинов **18**

Продукты и кинетические закономерности реакции расщепления нитрозооксидов в растворах. Как и в стеклообразных матрицах, фотолиз растворов 4-аминофенилазида **3** в присутствии кислорода при комнатной температуре приводит к образованию 4-нитро- (**7**) и 4-нитрозоанилина (**8**) [38, 50]. В качестве растворителей были использованы гексан, 3-метилпентан, 3,3-диметилпентан, толуол, бензол, ацетонитрил, а также сжиженные при высоком давлении ксенон и CO₂. Продукты **7** и **8** образуются с довольно высоким суммарным выходом, который меняется в зависимости от растворителя от 67 до 83% и не зависит от того, проводится эксперимент в растворе с естественным содержанием кислорода или его предварительно насыщают чистым кислородом. Соотношение выходов **7** и **8** зависит от свойств среды. В неполярных растворителях 4-нитроанилина **7** образуется в 1.4–2.8 раза больше, чем 4-нитрозоанилина **8**. В растворителях с высокой полярностью (ацетонитрил) и поляризуемостью (бензол, толуол) выход **7** в 1.3–1.9 раза превышает выход **8** [38, 50].

Методом импульсного фотолиза изучена кинетика гибели 4-аминофенилнитрозооксида **4** в толуоле и в гексане при 285 К [38, 50]. В этих условиях авторы [38, 50] не смогли кинетически разделить *цис*- и *транс*-изомерные формы нитрозооксида **4**, поскольку при температурах >100 К

устойчив только *цис*-изомер этого нитрозооксида. Кинетические кривые расходования **4** регистрировали на длинах волн 470 нм в толуоле и 445 нм в гексане, то есть в области, где свет поглощает *цис*-форма нитрозооксида **4**. Они хорошо описывались бимолекулярным законом, что соответствует предложенному авторами механизму образования продуктов при фотоокислении азида **3** (Рисунок 18). Нитрозооксид **4** димеризуется с образованием тетраоксадиазинана **9**, распад которого приводит к конечным продуктам **7** и **8**. Получены константы скорости бимолекулярной гибели **10**: $(1.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ в толуоле и $(7 \pm 2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ в гексане [38, 50]. Методом импульсного фотолиза не удалось зарегистрировать промежуточное образование **9**, но по кинетике накопления продуктов **7** и **8** были измерены константы скорости его распада при 298 К, а также получены активационные параметры реакции в толуоле и гексане (Таблица 11) [38, 50].

Таблица 11 - Константы скорости и параметры активации образования 4-нитро- (*k*₁₇) и 4-нитрозоанилина (*k*₁₈)

растворитель	<i>k</i> ₁₇ (298 К) (с ⁻¹)	log <i>k</i> ⁰ ₁₇	<i>k</i> ₁₈ (298 К) (с ⁻¹)	log <i>k</i> ⁰ ₁₈	E ₁₇ = E ₁₈ (кДж/моль)
гексан	1.9	15.8 ± 0.8	0.8	15.4 ± 0.8	88 ± 5
толуол	0.8	12.9 ± 0.6	1.0	13.1 ± 0.6	74 ± 4

Наряду с кинетикой гибели нитрозооксида **4** авторы [38] попытались изучить кинетику гибели 4-нитро- и 4-метилфенилнитрозооксидов в гексане. Оказалось, что кинетическая кривая расходования 4-нитрофенилнитрозооксида имеет неэкспоненциальный характер, но и не соответствует реакции второго порядка. Кинетическая кривая расходования 4-метилфенилнитрозооксида хорошо описывалась уравнением первого порядка. Константа скорости равна 0.2 с⁻¹ при 293 К. Этот факт не укладывается в предложенный механизм гибели нитрозооксида **4**, и авторы [61] попытались объяснить найденное несоответствие следующим образом. Образование димерного пероксида возможно по реакции двух *транс*-нитрозооксидов (Рисунок 26).

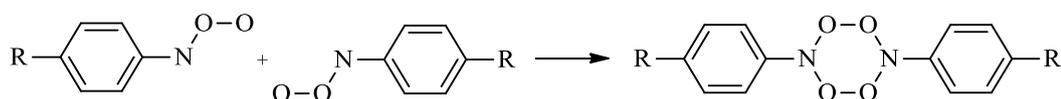


Рисунок 26 - Схема димеризации *транс*-изомеров ароматических нитрозооксидов

Если 4-нитро- и 4-метилфенилнитрозооксиды образуются преимущественно в *цис*-конформации, то лимитирующей является стадия *цис-транс*-изомеризации. В таком случае гибель этих нитрозооксидов не будет описываться кинетическим законом второго порядка. Однако этим объяснением авторы вступают в противоречие со своим же экспериментом,

поскольку, изучая кинетику гибели нитрозооксида **4**, они следили за расходом именно *цис*-изомера [38, 50].

Продукты фотоокисления ароматических азидов изучают в условиях стационарного фотолиза, когда воздействию света могут подвергаться как сами нитрозооксиды, так и продукты их превращений. Интересно было узнать, что же происходит с нитрозооксидами, когда они расходуются в темноте [62]. Раствор 4-метоксифенилазида **23** (0.5 mM) в насыщенном кислородом ацетонитриле облучили импульсом света длительностью 50 мкс. Время жизни 4-метоксифенилнитрозооксида **24** превышает 0.1 с [29, 62], что на три порядка больше времени импульса. Таким образом, в этих условиях нитрозооксид, образовавшийся за время вспышки, расходуется в темноте. ВЭЖХ анализ показал наличие двух продуктов в полученной реакционной смеси, которую сконцентрировали и разделили хроматографически. В результате были выделены 4,4'-диметоксиазобензол **25** (50%) и (2*Z*,4*E*)-4-метокси-6-оксогексадиенилнитрилоксид **26** (40%) (Рисунок 27). Соответствующие нитро- и нитрозосоединение в условиях описанного эксперимента не образуются.

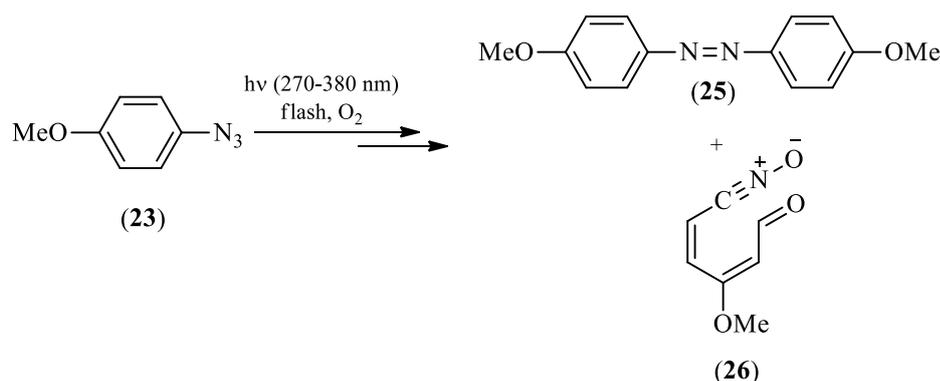


Рисунок 27 - Продукты фотоокисления 4-метоксифенилазида

Азобензол **25** является продуктом рекомбинации триплетных нитренов. Нитрилоксид **21**, аналогичный нитрилоксиду **26**, был предположен в качестве интермедиата для объяснения образования хиноксалинов **22** при фотоокислении 2-азидофеназинов **18** (Рисунок 25) [60]. Образование **26** происходит в двухстадийном процессе (Рисунок 28) [62]. Терминальный атом кислорода *цис*-формы нитрозооксида **24** вступает в реакцию циклизации с *орто*-положением ароматического кольца. Раскрытие образовавшегося диоксазолового цикла дает нитрилоксид **26**.

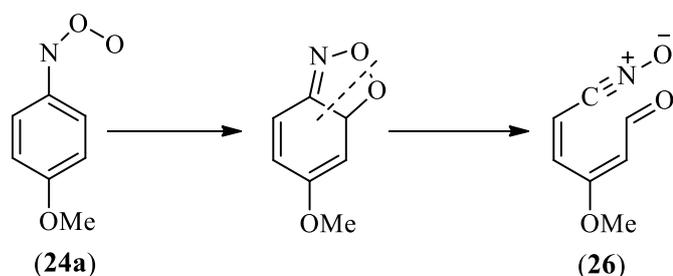


Рисунок 28 - Схема внутримолекулярной атаки *орто*-атома углерода атомом кислорода нитрозооксидной группы

Данную реакцию (Рисунок 28) может претерпевать только *цис*-изомер нитрозооксида. В работе [62] показано, что в конечный продукт **26** превращаются оба изомера нитрозооксида **24** (*цис*- **24a** и *транс*- **24b**). Следовательно, реакция расщепления **24b** является изомеризацией в **24a**. Таким образом, полная последовательность превращений, которая имеет место при фотоокислении азида **23**, представлена на Рисунке 29 [62].

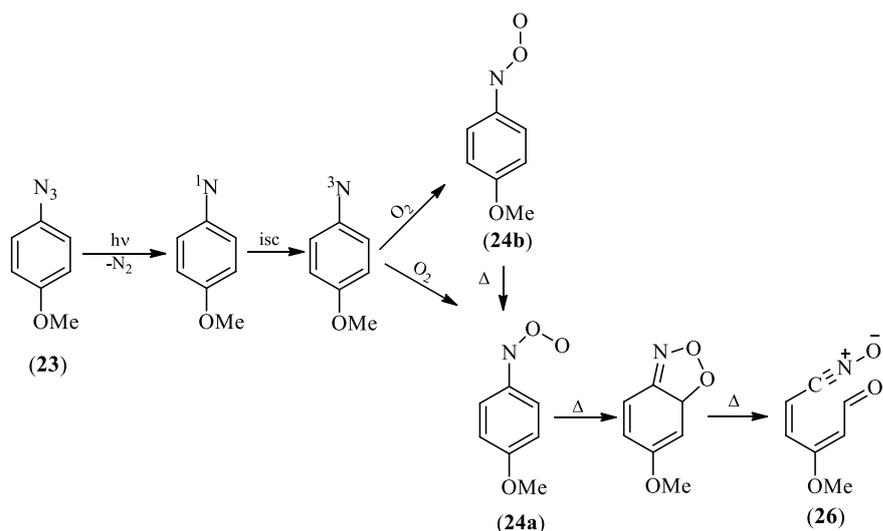


Рисунок 29 - Механизм превращений интермедиатов при фотоокислении 4-метоксифенилазида в ацетонитриле

Генерация и расщепление нитрозооксидов в термических условиях происходит при дезоксигенировании ароматических нитрозосоединений соединениями трехвалентного фосфора в присутствии кислорода [63]. Действительно, реакция 4-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином в насыщенном кислородом ацетонитриле также приводит к образованию нитрилоксида **26** [62].

Предложенный механизм фотоокисления азида **23** был проверен еще на двух примерах, а именно для 4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилазида (**27**) [64, 65] и 6-азидохинолина (**28**) [65]. Структура азидов была выбрана с таким расчетом, чтобы нитрилоксид, если он образуется в ходе

их фотоокисления, вступал в реакцию внутримолекулярной циклизации по двойной связи (в случае азида **27**) или по эндоциклическому атому азота (в случае азида **28**) с образованием стабильных гетероциклов.

В результате фотоокисления азида **27** образуется единственный продукт, который был выделен и идентифицирован как (3,4-диметил-3а,4-дигидро-2,1-бензизоксазол-5(3*H*)-илиден)ацетальдегид (**30**) (выход 70%) (Рисунок 30) [64, 65]. Бензизоксазол **30** получается в результате внутримолекулярного [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксидной группы по двойной связи в нитрилоксиде **29**, продукте мономолекулярных трансформаций соответствующего нитрозооксида, аналогичных приведенным на Рисунке 29.

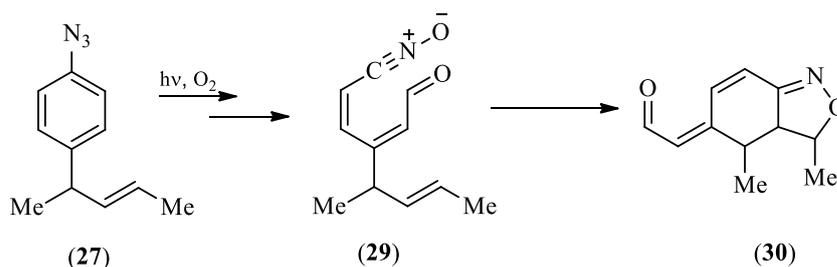


Рисунок 30 - Механизм фотоокисления азида **27**

Основным продуктом фотоокисления азида **28** был 3-нитрозоиндолизин-8-карбальдегид **31** (60%), образующийся в результате присоединения атома углерода нитрилоксидной группы по атому азота (Рисунок 31). Кроме того, в небольшом количестве был выделен 6-нитрохинолин **33** (9%)[65].

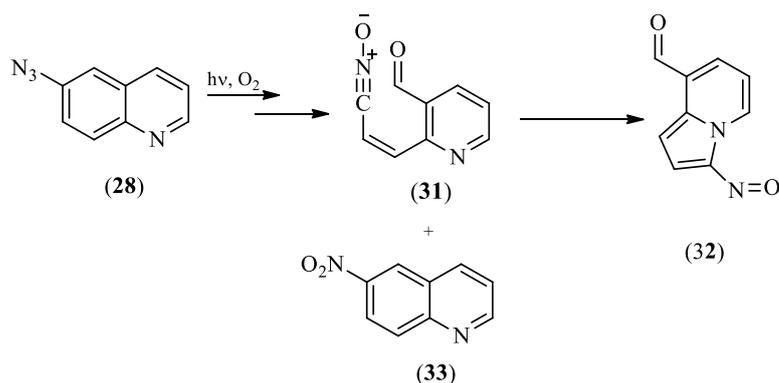


Рисунок 31 - Механизм фотоокисления азида **28**

Основными продуктами фотоокисления азида **34** были (5*Z*)-2-(диметиламино)-5-(гидроксиимино)циклопента-1,3-диен-1-карбальдегид **36**, а также нитро- (**37**) и нитрозо- (**38**) продукты (Рисунок 32) [66].

Циклопентадиен **36** является продуктом мономолекулярных превращений нитрозооксида **35**, в то время как нитрозо и нитросоединения образуются в результате бимолекулярных реакций (Рисунок 14). Увеличение интенсивности облучения и/или исходной концентрации исходного азида приводит к увеличению концентрации промежуточных частиц, включая нитрозооксид, которые способствуют процессам рекомбинации и отражаются в увеличении общего выхода продуктов **37** и **38**. Очевидно, что мономолекулярные превращения являются более энергоемкими, чем реакции рекомбинации; следовательно, с увеличением температуры выход продукта **36** увеличивается, а общий выход продуктов **37** и **38** уменьшается [66].

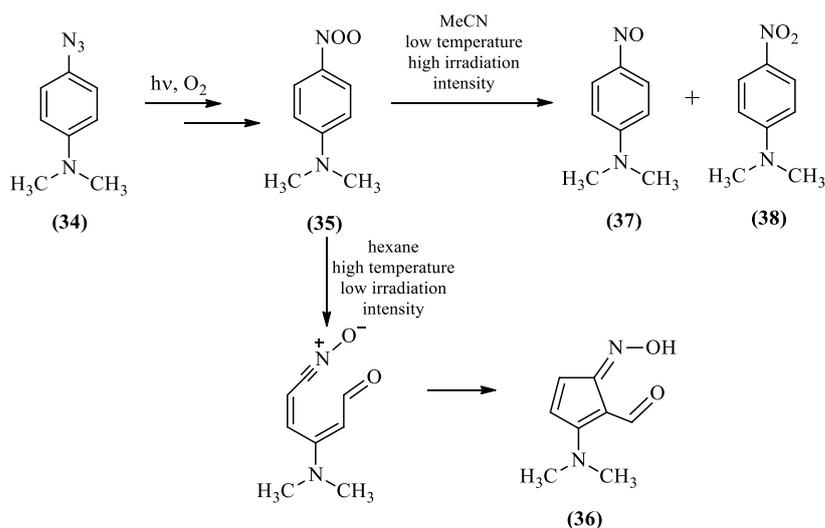


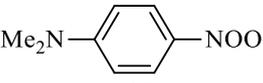
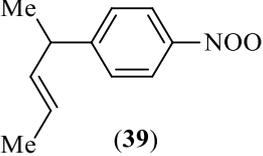
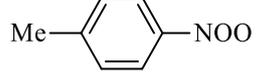
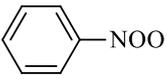
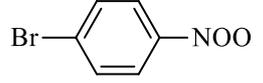
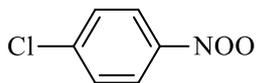
Рисунок 32 - Механизм фотоокисления азида **34**

Таким образом, на примере шести ароматических азидов (**18a**, **18b** [60], **23** [62], **27** [64, 65], **28** [65], **34** [66]) показано, что при их фотоокислении термическая реакция изомеризации образующихся в качестве интермедиатов нитрозооксидов приводит к образованию нитрилоксидов. При благоприятном строении нитрилоксиды путем внутримолекулярного циклоприсоединения образуют стабильные гетероциклы.

Методом импульсного фотолиза была изучена кинетика гибели изомерных форм ряда нитрозооксидов в ацетонитриле, бензоле и гексане (Таблица 12) [29, 62, 64, 67]. Обе изомерные формы перечисленных нитрозооксидов расходятся в мономолекулярной реакции. Порядок реакции не зависит от начальной концентрации нитрозооксидов. В соответствии с механизмом, приведенным на Рисунке 29, можно утверждать, что реакцией расходования *транс*-нитрозооксидов является изомеризация в *цис*-форму. *Цис*-форма расходуется по реакции циклизации нитрозооксидной группы с *орто*-положением ароматического кольца [62]. В случае нитрозооксидов **24**, **39-43** природа растворителя противоположным образом влияет на константы скорости этих двух реакций. При переходе от гексана к бензолу и ацетонитрилу константа гибели *цис*-формы увеличивается, а *транс*-формы – уменьшается (Таблица 12). Соотношение констант *цис/транс* в гексане составляет 1 (для нитрозооксидов **40-42**), ~2 (**39**) и ~5 (**24**). В бензоле это

соотношение находится в диапазоне от ~ 4 до ~ 12 , в ацетонитриле – от ~ 10 до ~ 30 . Исключение составляют нитрозооксиды **16** и **35** (Таблица 12). В случае **16** обе изомерные формы расходятся с одинаковыми константами скорости даже в ацетонитриле. Нитрозооксид **35** отличается от всех остальных тем, что его *транс*-изомер расходуется с быстрее, чем *цис*-изомер во всех использованных растворителях (Таблица 12). Константа скорости гибели *цис*-формы этого нитрозооксида приблизительно одинаковая ($\sim 2 \text{ с}^{-1}$) в гексане и в бензоле и резко, почти на два порядка, увеличивается в ацетонитриле (150 с^{-1}). Приблизительно так же ведет себя константа скорости гибели *транс*-изомера нитрозооксида **35**: в гексане и бензоле ее величина около 10 с^{-1} , в ацетонитриле она увеличивается больше, чем на порядок (260 с^{-1}).

Таблица 12 - Константы скорости распада изомерных форм (с^{-1}) при $295 \pm 2 \text{ К}$

нитрозооксид		растворитель			ссылка
		MeCN	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄	
 (35)	<i>цис</i>	150 ± 5	2.3 ± 0.2	1.86 ± 0.03	[29]
	<i>транс</i>	260 ± 10	8 ± 1	9.9 ± 0.5	
 (24)	<i>цис</i>	11.3 ± 0.2	6.9 ± 0.1	4.7 ± 0.06	[29]
	<i>транс</i>	0.37 ± 0.02	0.56 ± 0.04	1.00 ± 0.05	
 (39)	<i>цис</i>	2.75 ± 0.08	1.45 ± 0.09	0.52 ± 0.02	[64]
	<i>транс</i>	0.133 ± 0.002	0.172 ± 0.006	0.25 ± 0.04	
 (40)	<i>цис</i>	2.25 ± 0.06	1.6 ± 0.2	0.26 ± 0.02	[29]
	<i>транс</i>	0.17 ± 0.01	0.23 ± 0.02		
 (41)	<i>цис</i>	1.19 ± 0.06	0.45 ± 0.04	0.30 ± 0.03	[29]
	<i>транс</i>	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.01		
 (42)	<i>цис</i>	1.45 ± 0.02	1.4 ± 0.1	0.28 ± 0.03	[29]
	<i>транс</i>	0.14 ± 0.01	0.19 ± 0.01		
 (43)	<i>цис</i>	0.15 ± 0.01			[67]
	<i>транс</i>	1.77 ± 0.03			
 (16)	<i>цис</i>	0.09 ± 0.01	–	–	[29]
	<i>транс</i>				

Изучены температурные зависимости и получены активационные параметры для реакции гибели изомерных форм нитрозооксидов **24**, **35**, **39**, **41** и **42** (Таблица 13) [29, 62, 64]. Обращают

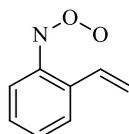
на себя внимание аномально низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для гибели обеих изомерных форм нитрозооксида **35** в ацетонитриле.

Таблица 13 - Активационные параметры (E_a (кДж моль⁻¹) реакции распада изомерных форм арилнитрозооксидов

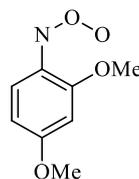
нитрозооксид		MeCN		C ₆ H ₆		C ₆ H ₁₄		ссылка
		log k^0	E_a	log k^0	E_a	log k^0	E_a	
35	<i>цис</i>	3.7±0.1	7.8±0.6	11.9±0.2	65±0.1	11.9±0.2	61±0.2	[29]
	<i>транс</i>	4.8±0.1	13.7±0.3			11.8±0.6	62±0.3	
24	<i>цис</i>	11.7±0.1	60.5±0.3	12.4±0.1	65.5±0.5	11.5±0.2	61±1	[62]
	<i>транс</i>	11.4±0.2	67.2±0.9	12.2±0.1	70.4±0.6	11.8±0.1	66.9±0.7	
39	<i>цис</i>	12.0±0.2	66±2	11.3±0.1	68.2±0.7	9.7±0.5	56±3	[64]
	<i>транс</i>	12.0±0.1	73.7±0.7	12.8±0.2	71.4±0.9	10.6±0.2	64 ± 1	
41	<i>цис</i>	12.6±0.2	70±1					[29]
	<i>транс</i>	10.0±0.3	62±2					
42	<i>цис</i>	12.4±0.1	68.9±0.6					[29]
	<i>транс</i>	8.8±0.2	54±1					

1.3.4.2 Внутримолекулярная *орто*-циклизация ароматических нитрозооксидов

Исследование необычной перегруппировки ароматических нитрозооксидов, выполненное композитным G3MP2B3 методом и методами теории функционала плотности в работах [68-70], существенно дополняет экспериментальные результаты [62, 64, 65]. Во-первых, на примере нитрозооксидов **44** и **45** проанализированы альтернативные возможности мономолекулярной трансформации *цис*-ArNOO. Рассмотрены реакции изомеризации арилнитрозооксидов в соответствующий диоксазирин, эпоксицирование кратной связи и (3+2) –циклоприсоединение (для **44**), различные варианты радикальных реакций – отрыв H-атома, перенос метила (для **45**) [68, 71]. Найдено, что ни одна из альтернативных реакций не конкурирует с реакцией *орто*-циклизации.



(44)



(45)

Во-вторых, подробно изучено [69, 71] влияние заместителя в ароматическом кольце на энергию *орто*-изомеризации (Таблица 14). Примечательно, что заместители во втором положении существенно уменьшают величину активационного барьера. Причем это явление более или менее выражено для всех заместителей вне зависимости от их электронной природы. Эффект от введения заместителей в другие положения ароматического кольца значительно менее выражен.

В-третьих, показана и объяснена возможность облегченной *орто*-изомеризации для нитрозооксидов, имеющих большую ароматическую систему [71]. Стабилизация системы кратных C=C связей нитрилоксида за счет сопряжения с соседним ароматическим фрагментом проявляется в заметном снижении активационного барьера реакции, ряд показательных примеров приведен на Рисунке 33.

Таблица 14 - Влияние природы и положения заместителя в ароматическом кольце R-C₆H₄NOO на активационный барьер внутримолекулярной циклизации (ΔH^\ddagger , кДж/моль) с образованием соответствующего бензодиоксазола (расчет методом UB3LYP/6-311+G(d,p))^a

R	<i>орто</i> - (2)	<i>мета</i> - (3)	<i>пара</i> -	<i>мета</i> - (5)	<i>орто</i> - (6)
NMe ₂	23.2	71.6	75.2	77.3	54.2
MeO	21.8 (29.8)	74.7 (74.9)	70.4 (68.6)	75.9 (76.4)	66.2 (60.0)
Me	54.4	72.0	73.9	75.2	69.1
Et	50.6 (58.5)	70.7 (71.7)	71.5 (71.5)	74.4 (75.0)	67.3 (68.8)
-CH=CH ₂	49.8 (54.3)	65.2 (66.3)	74.7 (74.2)	72.2 (74.5)	60.7 (59.7)
MeS	40.1 (55.6)	70.9 (71.5)	72.3 (71.2)	74.2 (75.2)	60.3 (61.3)
H			75.2 (76.5)		
Br	50.6	76.0	74.8	76.6	69.2
NO ₂	45.8	70.9	76.5	69.2	66.4

^aЗначения, приведенные в скобках, получены в приближении G3MP2B3.

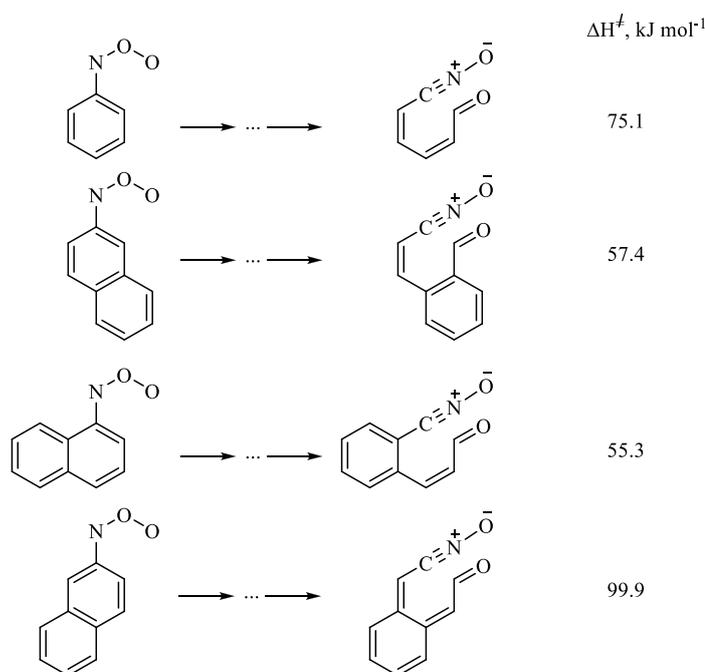


Рисунок 33 - Влияние сопряжения в нитрилоксидном интермедиате на величину активационного барьера *орто*-циклизации, расчет в приближении UB3LYP/6-311+G(d,p)

Таким образом, выявлено два фактора, облегчающих протекание реакции нитрозооксидной группы с ароматическим циклом: введение заместителя в *орто*-положение к нитрозооксидной группе и увеличение размера ароматической системы [71]. Полученные результаты объясняют высокую эффективность перегруппировки, описанной в работе [60] (Рисунок 25). Сознательно или неосознанно авторы создали условия, максимально благоприятствующие внутримолекулярной изомеризации нитрозооксида. Во-первых, метоксильный заместитель в первом положении феназина обусловил высокую региоселективность атаки терминального атома кислорода нитрозооксида на атом углерода, связанный с метокси-группой, а также обеспечил эффективную экстра-стабилизацию продукта реакции при образовании карбоксиметильного фрагмента. Во-вторых, феназиновая ароматическая система в ходе реакции трансформировалась в хиноксалиновую, в составе которой остался углеродный каркас раскрывшегося шестичленного цикла, что скомпенсировало энергетические потери вследствие частичного разрушения ароматической системы. В-третьих, специфическим для работы [60] фактором явилось наличие атома азота в благоприятной ориентации по отношению к нитрилоксидному фрагменту, что облегчило циклизацию интермедиата в нитрозо-пиррол. Результаты теоретических расчетов [71] прекрасно согласуются с данными работы [70]: рассчитанная энергия активации изомеризации нитрозооксида **26b** составляет всего 19 кДж моль⁻¹ (UB3LYP/6-311+G(d,p)).

1.3.5 Реакции нитрозооксидов с органическими соединениями

Нитрозооксиды способны взаимодействовать с некоторыми органическими субстратами. Поскольку основной целью диссертационной работы является изучение механизмов внутримолекулярных моно-молекулярных превращений, литературный обзор о бимолекулярных реакциях представлен вкратце. Одной из характерных реакций нитрозооксидов является взаимодействие с олефинами. Нитрозооксиды проявляют себя в качестве электрофильных агентов [72]. В реакцию с олефинами вступает только *транс*-форма нитрозооксидов. Показано [73], что основным направлением этой реакции является [3+2]-циклоприсоединение. *Цис*-форма расходуется в мономолекулярной реакции [67, 74].

Авторами [75] были изучены закономерности расходования некоторых *пара*-замещенных ArNOO в присутствии 1,3-дихлорацетона. Показано, что в исследуемой системе имеет место комплексообразование нитрозооксида и 1,3-дихлорацетона. Реакционная способность комплексов *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров. Показано, что с незамещенным ацетоном нитрозооксиды не реагируют [76].

Нитрозооксиды содержат активный кислород и способны вступать в реакцию с такими восстанавливающими агентами, как соединения фосфора(III) (R_3P). В реакцию вступает только *транс*-форма нитрозооксидов по механизму [3+1]-циклоприсоединения. [77] в котором π -электронная группа ArNOO взаимодействует с неподеленной парой электронов атома фосфора. Продуктами являются нитрозосоединение и фосфиноксид.

В работах Sawaki и соавторов [55-57] была измерена относительная реакционная способность ароматических нитрозооксидов по отношению к замещенным дифенилсульфидам и дифенилсульфоксидам. Сульфиды окисляются нитрозооксидами до сульфоксидов. В реакции с сульфидами нитрозооксиды проявляют электрофильную природу. Продуктами реакции нитрозооксидов с сульфоксидами являются соответствующие сульфоны и сульфиды, то есть одновременно происходит перенос и отрыв атома кислорода [56, 57].

Нитрозооксиды также довольно эффективно окисляют нитрозосоединения до нитросоединений [56]. Показано, что выход нитросоединения ArNO_2 растет с увеличением концентрации добавленного нитрозосоединения ArNO и достигает постоянной величины при высокой концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

Уникальные электронные свойства нитрозооксидов обусловили в последнее время их интенсивные экспериментальные и теоретические исследования. Однако, несмотря на высокую реакционную способность нитрозооксидной группы, литературных сведений о внутримолекулярных реакциях нитрозооксидов мало.

Анализ литературы показал, что *цис*- и *транс*-изомеры ароматических нитрозооксидов различаются спектральными характеристиками и реакционной способностью в реакции гибели. Расхождение изомерных форм нитрозооксидов осуществляется по реакции первого порядка и в случае *транс*-изомера является превращением в *цис*-изомер, который претерпевает нетривиальную окислительно-восстановительную изомеризацию с раскрытием ароматического кольца и образованием диенового нитрилоксида. Если молекула исходного нитрозооксида содержит реакционный центр, подходящий для внутримолекулярного присоединения группы СНО, то конечными продуктами цепочки трансформаций являются соответствующие гетеро- или карбоциклические соединения. Очевидно, что наличие заместителя в одном из *орто*-положений ароматического кольца нитрозооксида будет приводить к удвоению числа изомерных форм частицы, результатом чего должно стать образование двух изомерных продуктов ее превращений. Следовательно, необходимо учитывать конкуренцию *орто*-циклизации по двум направлениям. Однако, конформационные превращения ArNOO, предшествующие данным необратимым химическим трансформациям арилнитрозооксидов, практически не изучены. Также не исследовано влияние природы заместителя и его положения в бензольном кольце на реакционную способность нитрозооксидов. В связи с этим, целью нашей работы является систематическое исследование внутримолекулярных превращений ароматических нитрозооксидов.

Обзор литературных данных также показал, что работа по выбору метода квантово-химического расчета, адекватно описывающего свойства ароматических нитрозооксидов, ранее не проводилась. Данный факт определил нашу первичную задачу, заключающуюся в анализе существующих квантово-химических методов, с целью выбора оптимального для точности расчета структурных, энергетических и спектральных свойств ArNOO.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теоретические расчеты свойств ароматических нитрозооксидов являются нетривиальной задачей из-за сложного электронного строения ArNOO . Волновая функция нитрозооксидов обладает многоконфигурационным характером. Это ограничивает круг адекватно описывающих исследуемую систему методов. Так, многоконфигурационные методы учитывают как динамическую, так и статическую электронную корреляцию, что принципиально важно для таких молекулярных систем как нитрозооксиды. Однако, расчеты данными методами сопряжены с чрезмерными затратами компьютерных и временных ресурсов. Хорошей альтернативой этим методам является использование методов теории функционала плотности.

Нами был изучен широкий ряд функционалов плотности [78, 79]: как негибридных (GGA, mGGA), так и гибридных (GH-GGA, GH-mGGA, RSH-GGA). По результатам анализа методов теории функционала плотности, подробно представленный в главе обсуждения результатов, метод M06-L является наиболее подходящим для исследования свойств нитрозооксидов. Данный функционал использовали в качестве основного метода расчета. При исследовании структуры пироксинитрена также применяли метод объединенных кластеров CCSD(T) [80].

Для конструирования волновой функции использованы поляризационные наборы тройного валентного расщепления Даннинга – cc-pVTZ [81] и Попла – 6-311+G(d, p) [82]. Раздельное описание движения электронов с противоположными спинами является более гибким для конструирования волновой функции. Поэтому учитывая частично бирадикальный характер нитрозооксидов, во всех случаях использовали неограниченный метод Кона-Шэма. Установлено, что волновая функция основных состояний изомеров нитрозооксидов и продуктов их внутримолекулярных превращений стабильна относительно нарушения симметрии α и β электронных систем. Расчеты проводились в приближении изолированных молекул. Проведена полная оптимизация структур *цис*- и *транс*-изомерных форм пероксинитрена и монозамещенных ароматических нитрозооксидов; оптимизированы структуры переходных состояний конформационных переходов. Все структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи. Соответствие найденных структур минимумам на ППЭ устанавливали по отсутствию отрицательных элементов в диагонализированной матрице Гессе, переходным состояниям – по единственному отрицательному элементу.

Поиск переходных состояний (ПС) реакции проводили методом релаксированного сканирования ППЭ по координате реакции [79]. Локализация ПС осуществлялась по алгоритму Берни [83].

Тепловые эффекты реакций и энтальпии активации вычисляли в виде разности абсолютных энтальпий конечного (Уравнение 1) (или переходного (Уравнение 2)) и начального состояний исследуемого превращения.

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{продукты}} H^0 - \sum_{\text{реагенты}} H^0 \quad (1)$$

$$\Delta H^\ddagger = H_{\text{ПС}}^0 - \sum_{\text{реагенты}} H^0 \quad (2)$$

Абсолютные энтальпии находили в виде суммы полной энергии, энергии нулевых колебаний и термической поправки на изменение энтальпии от нуля до 298 К, последние величины получали из расчетов частот по известным уравнениям статистической термодинамики (Уравнение 3)

$$H^0 = E_{\text{total}} + \varepsilon_{\text{ZPV}} + H_{\text{corr}} \quad (3)$$

Для учета эффекта растворителя была использована модель поляризованного континуума (IEFPCM).

Анализ электронного распределения в рамках теории атомов и молекулах, а также поиск и анализ критических точек лапласиана зарядовой плотности проводили с использованием программного пакета AIMALL 10.05.04 [84]. Параметрами критических точек являются собственно величина электронной плотности ρ , лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$ и эллиптичность $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$, где λ_i – собственные значения гессиана. Отношение λ_1/λ_2 позволяет описать характер взаимодействия атомов. Если $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$ ($\nabla^2\rho > 0$) в данном взаимодействии атомов доминирует отток электронной плотности от критической точки в сторону ядер. Такое взаимодействие называется взаимодействием закрытых оболочек (closed shell interaction). Если $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$ ($\nabla^2\rho < 0$) в данном взаимодействии атомов преобладает сжатие электронной плотности вдоль линии связи, направленное к критической точке. Такое взаимодействие носит название обобщественного взаимодействия (shared interaction).[85]

Квантово-химические расчеты проведены на кластерном суперкомпьютере УФИХ УФИЦ РАН в пакете программ Gaussian 09 revision C 01 [86], FireflyV.7.1 [87] и CFOURV1.2 [88]. Визуализация результатов была выполнена в программе ChemCraft 18 [89].

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Бутлеровские сообщения [90].

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 [4, 6]. Теоретическое моделирование свойств ароматических нитрозооксидов чаще всего проводили с помощью функционала плотности B3LYP, в ряде случаев использован композитный метод G3MP2B3, также включающий в расчетную схему оптимизацию и расчет частот на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Вместе с тем, в работе [71] отмечается, что использование B3LYP функционала для ArNOO со значительным вкладом бирадикального резонанса C в волновую функцию (Таблица 1) приводит к существенной переоценке стабильности синглетных состояний. Авторы [78] показали, что гибридные функционалы, которые содержат постоянный процент хартри-фоковского обмена, плохо описывают нельюисовы системы. Тогда как методы градиентной коррекции mGGA, которые учитывают неоднородность электронной плотности путем включения в функционал как градиента плотности, так и ее лапласиана, характеризуются наименьшим отклонением результатов расчета от экспериментальных данных или данных, полученных высокоточными многоконфигурационными методами [78].

При выборе методов расчета мы использовали в качестве основного критерия согласование теоретических и экспериментальных данных. Основным инструментом экспериментального исследования нитрозооксидов являются ИК- и УФ-спектроскопия, вследствие чего представляет интерес сравнение спектральных характеристик. В качестве модельного соединения мы использовали *транс*-HNOO, поскольку для него известен экспериментальный ИК-спектр [4]. В цитируемой работе также исследовано строение пероксинитрена и положение линий поглощения в ИК-спектре *транс*-HNOO методом CCSDT-3(Q_f)/cc-pVTZ, который дает хорошее соответствие с экспериментальными данными, что позволяет использовать его в качестве эталонного метода для описания структурных особенностей нитрозооксидов. Кроме того, учитывая многоконфигурационный характер волновой функции HNOO, в качестве эталона использованы приближения MR-AQCC(8;7)/cc-pVTZ, CCSD(T)/6-311+G(d,p) и CASSCF с полным активным валентным пространством (18;13) [6]. Правильное воспроизведение длин связей имеет большое значение при моделировании ИК-спектров, поэтому при выборе наилучшего DFT функционала

мы уделили особое внимание соответствию межатомных расстояний N-O и O-O в нитрозооксидной группе эталонным методам.

Результаты вычислений ключевых геометрических и спектральных характеристик *транс*-HNOO представлены в Таблице 15. Видно, что функционалы O3LYP, M06, M11-L, MN12-L занижают длины связей O-O и N-O *транс*-формы нитрозооксида, а wB97, B971, B98, BMK, M06-2X, mPW1LYP, TPSSh, LC-wPBE, wB97XD некорректно воспроизводят положения полос поглощения в ИК-спектре, однако хорошо описывают геометрические параметры исследуемой структуры. Среди изученных DFT методов функционалы M06-L, mPWPW91, OLYP, HCTH наиболее надежно описывают строение и ИК-спектр *транс*-HNOO (Таблица 15).

Выбранные нами методы показывают хорошую применимость к расчету свойств *транс*-HNOO по обоим выбранным нами критериям: длины связей и положение линий поглощения в ИК-спектре. Использование этих методов для расчета свойств *цис*-HNOO также характеризуется удовлетворительным соответствием с данными эталонных методов: наблюдается правильный порядок величин r и ν , следует отметить отклонение в значениях $r_{\text{N-O}}$ от эталонных методов на $0.01 \div 0.02 \text{ \AA}$ и соответственное завышение примерно на 100 см^{-1} частоты валентного колебания связи N-O.

Также необходимо быть уверенным, что выбранные нами методы, кроме геометрических параметров, адекватно воспроизводят энергии нитрозооксидов и переходных состояний при их переходах друг в друга. В работе [6] для пероксинитрена определен тепловой эффект ΔH^0 и энтальпия активации ΔH^\ddagger *транс-цис* конформационного превращения с помощью высокоуровневого приближения MR-CISD(18;13)+Q, которое использовано в качестве эталона. Упомянутые величины рассчитаны четырьмя отобранными функционалами с использованием базисных наборов тройного валентного расщепления Даннинга и Попла (Таблица 16).

В целом наблюдается хорошее соответствие результатов выбранных DFT и эталонного методов. Все используемые приближения правильно предсказывают бóльшую стабильность *цис*-изомера пероксинитрена. Так, при использовании поповского базисного набора стабильность *цис*-HNOO по сравнению с *транс*-изомером завышается всего на 1 кДж/моль (OLYP, HCTH), а величина конформационного барьера на 2 кДж/моль (M06-L, mPWPW91). В Таблицах 15 и 16 для сравнения приведены результаты расчетов с использованием популярного функционала B3LYP. Видно, что данный метод в пределах 0.01 \AA для длин связей согласуется с эталонным методом, однако плохо воспроизводит колебательный спектр HNOO, а также существенно занижает (на 40 кДж/моль) активационный барьер ΔH^\ddagger конформационного перехода *транс*-HNOO в *цис*-изомер.

Таблица 15 - Геометрические параметры и частоты валентных колебаний пероксинитрена

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) [4]	1.306	1.286	0.020	1126	1071	55
MR-AQCC(8;7) [6]	1.309	1.297	0.012	–	–	–
CCSD(T)/6-311+G(d,p)	1.304	1.293	0.011	1200	1063	137
CASSCF(18;13)/ 6-311+G(d,p) [6]	1.317	1.297	0.020	1118	1044	72
Эксперимент [4]	–	–	–	1092.3	1054.5	38
GH-GGA						
B3LYP/6-31G(d)[6]	1.311	1.299	0.012	985	1147	-162
B98	1.294	1.287	0.007	986	1159	-173
mPW1LYP	1.304	1.292	0.012	970	1133	-163
O3LYP	1.278	1.276	0.002	1001	1186	-185
BMK	1.300	1.283	0.017	1005	1241	-236
B971	1.292	1.288	0.004	988	1157	-169
GH-mGGA						
M06	1.273	1.270	0.003	995	1196	-201
M06-2X	1.282	1.275	0.007	1017	1 231	-214
TPSSh	1.301	1.295	0.006	955	1108	-153
RSH-GGA						
wB97X	1.295	1.277	0.018	1020	1230	-210
LC-wPBE	1.297	1.273	0.024	1049	1258	-209
wB97XD	1.288	1.277	0.011	1015	1213	-198
GGA						
HCTH	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
mGGA						
M06-L	1.282	1.278	0.004	1211	1136	75
M11-L	1.252	1.249	0.003	1305	1208	97

Продолжение таблицы 15

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			см ⁻¹		
<i>транс</i> -HNOO						
mNGA						
MN12-L	1.255	1.276	-0.021	1329	1134	195
<i>цис</i> -HNOO						
MR-AQCC(8;7) [6]	1.288	1.318	-0.030			
CCSD(T)/6-311+G(d,p)	1.287	1.306	-0.019	1224	1057	167
CASSCF(18;13)/ 6-311+G(d,p) [6]	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
HCTH	1.263	1.290	-0.027	1249	1095	154
UB3LYP/6-31G(d) [6]	1.266	1.303	-0.038	1321	1120	201

Межатомные расстояния r выражены в Ангстремах, частоты валентных колебаний ν – в см⁻¹. Во всех случаях, кроме оговоренных, использован базисный набор cc-pVTZ.

Таблица 16 - Относительная стабильность изомеров ΔH^0 и энтальпия активации ΔH^\ddagger *транс-цис* конформационного перехода в пероксинитрене (кДж/моль)

Метод	ΔH^0	ΔH^\ddagger	ΔH^0	ΔH^\ddagger
	cc-pVTZ		6-311+G(d,p)	
MR-CISD(18;13)+Q [15]	-9.5	109.9	-9.0	106.8
CCSD(T)	–	–	-12.2	–
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
HCTH	-13.8	110.8	-10.3	112.9
B3LYP	–	–	-16.9	67.9

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

Конформационный потенциал ArNOO определяется наличием двух осей вращения в нитрозооксидной группе. Помимо *цис-транс*-изомеризации, в ароматических нитрозооксидах возможны конформационные переходы в результате внутреннего вращения молекулы вокруг

C-N связи нитрозооксида. Возможные конформационные переходы фенолнитрозооксида представлены на Рисунке 34. Поскольку *син*- и *анти*-изомеры для *транс*- и *цис*-форм C_6H_5NOO являются идентичными, необходима оптимизация только двух стационарных точек.

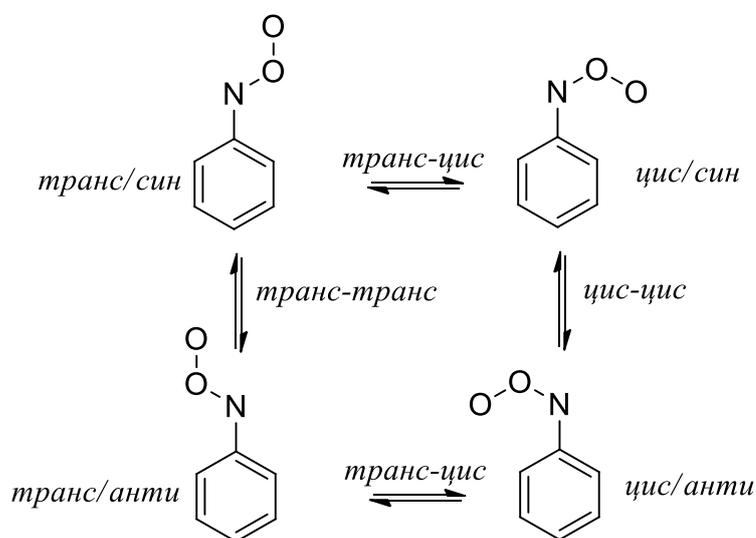


Рисунок 34 - Конформационные переходы в C_6H_5NOO

Результаты расчетов теплового эффекта *цис-транс*-изомеризации и энергетического барьера конформационных переходов в фенолнитрозооксиде приведены в Таблице 17. В газовой фазе методы M06-L и mPWPW91 предсказывают энергетическую предпочтительность *цис*-изомера, тогда как функционалы OLYP, HCTH показывают примерно одинаковую стабильность обоих конформеров. Расчет энергий и строения более сложным методом CCSD(T), а также при сочетании его с методами DFT также предсказывают небольшую разницу в энергиях *цис*- и *транс*-изомеров фенолнитрозооксида. *Цис-транс*-изомеризация в C_6H_5NOO сопровождается нарушением π -сопряжения в нитрозооксидной группе и требует преодоления значительного активационного барьера – примерно 60 – 80 кДж/моль. Этот результат объясняет экспериментальную закономерность, согласно которой при комнатной температуре и ниже *цис*- и *транс*-изомеры C_6H_5NOO проявляют себя как химически независимые частицы, т.е. интерконверсия изомеров протекает достаточно медленно в масштабе времен жизни нитрозооксидов. Более того, лимитирующей стадией необратимого расходования *транс*- C_6H_5NOO является изомеризация в *цис*-изомер, поэтому экспериментально определяемая энергия активации *транс*-формы C_6H_5NOO представляет собой энергию активации соответствующего конформационного перехода. Конформационный барьер *син-анти* перехода в арилнитрозооксидах (примерно 20 – 30 кДж/моль) возникает из-за сопряжения четырехэлектронной π -системы нитрозооксидной группы с ароматической π -системой. К примеру, в нитрозометане, где отсутствует подобное сопряжение, барьер вращения N=O группы

составляет около 4 кДж/моль [91]. В Таблице 17 приведены энтальпии активации для обоих возможных *син-анти*-переходов в C_6H_5NOO : между *цис*- и между *транс*-изомерами. Так как в фенилнитрозооксиде эти состояния попарно идентичны и тепловой эффект *цис-цис*- и *транс-транс*-изомеризации равен нулю. Гибридный функционал B3LYP, также как и в случае пероксинитрена, существенно занижает активационный барьер *цис-транс*-конформационного перехода в фенилнитрозооксиде (Таблица 17), тогда как конформационной барьер *син-анти*-переходов воспроизводится более надежно.

Для проверки надежности описания свойств ароматических нитрозооксидов с помощью выбранных нами методов проведен расчет *цис-транс*-конформационного перехода в фенилнитрозооксиде с учетом сольватации (Таблица 17). Влияние растворителя – ацетонитрила учитывали с использованием IEFPCM модели поляризованного континуума. Полярный растворитель благоприятствует поляризации C_6H_5NOO и, следовательно, увеличению вклада цвиттер-ионных резонансных структур (Таблица 1) в волновую функцию молекулы. *Транс*-форма становится более выгодной, что связано с его более эффективной стабилизацией растворителем по сравнению с *цис*- C_6H_5NOO . Энергетический барьер конформационного перехода достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Лучшее соответствие эксперименту демонстрирует функционал M06-L.

Электронное строение нитрозооксидов не может быть корректно описано только в рамках представлений о двухэлектронной природе химической связи и октетной теории Льюиса и Лэнгмюра. Теория резонанса Полинга дает более адекватное описание электронного распределения в нитрозооксидах в виде суперпозиции резонансных структур (Таблица 1), причем в наборе обязательно присутствуют резонансные состояния бирадикальной природы, например, структура **C**. Очевидно, что доля резонанса **C** может существенно изменяться в зависимости от особенностей строения исследуемого соединения. Вклад резонанса **C** может быть пренебрежимо мал для устойчивых состояний. Переходное состояние *цис-транс*-изомеризации $AgNOO$, в котором нарушается сопряжение в трехцентровой 4- π -системе электронов нитрозооксидной группы, а $pi\sigma_i$ должно быть в значительной степени бирадикальным. Аналогичная ситуация возникает при вращении непредельных соединений вокруг двойной $C=C$ связи. При данных обстоятельствах DFT-моделирование свойств нитрооксидов необходимо проводить с учетом возможного проявления бирадикальной природы, другими словами, возможной спиновой поляризации. В свою очередь, это означает, что конструирование волновой функции молекулы следует осуществлять с учетом возможной неэквивалентности электронного распределения, создаваемого электронами с противоположными спинами, т.е. необходимо использование неограниченного варианта Кона-Шама в DFT-расчетах.

Таблица 17 - Тепловой эффект ΔH^0 и энтальпия активации ΔH^\ddagger конформационных переходов в фенилнитрозооксиде (кДж/моль)

Метод	ΔH^0	$\Delta H^\ddagger_{\text{транс-цис}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{цис-цис}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{транс-транс}}$
газовая фаза				
CCSD(T)/6-311+G(d,p)	-1.9	-	-	-
CCSD(T)/M06-L/	1.9	79.6	16.9	29.4
CCSD(T)/mPWPW91/	2.5	82.1	24.3	23.5
CCSD(T)/OLYP/	2.3	83.0	16.9	23.3
CCSD(T)/HCTH/	1.6	81.0	17.3	23.3
CCSD(T)/B3LYP/	3.5	80.7	17.1	25.6
M06-L/	-6.2	59.7	33.8	38.7
mPWPW91/	-4.9	70.3	32.4	34.5
OLYP/	1.1	73.4	27.7	32.3
HCTH/	0.4	74.5	28.4	32.9
B3LYP/	3.6	48.3	34.6	42.7
ацетонитрил				
Эксперимент [29]	-	62 ± 2		
M06-L/	0.1	67.6	36.5	45.0
mPWPW91/	1.2	77.1	34.7	40.6
OLYP/	7.1	80.2	30.1	38.3
HCTH/	6.4	81.3	30.7	38.9

Действительно, restricted Kohn-Sham-формализм (RKS) в ряде случаев приводит к нестабильной волновой функции. Однако, использование UKS (unrestricted Kohn-Sham) метода порождает другую проблему. Популярны функционалы плотности, в которых в обменный функционал добавляется хартри-фоковская обменная энергия, т.е. гибридные функционалы, завышают степень бирадикальности синглетных состояний и их стабильность при использовании UKS-формализма. Данный недостаток проявляется и в расчетах нитрозооксидов. Видно, что B3LYP функционал предсказывает спиновую поляризацию даже в устойчивой структуре *транс*-C₆H₅NOO. Во всех примерах, спиновая поляризация проявляется отчетливее в B3LYP-расчетах, по сравнению с meta-GGA функционалом M06-L. Как результат, энтальпия переходного состояния конформационного превращения в HNOO, а также ΔH^\ddagger *цис-транс*-

изомеризации C_6H_5NOO существенно занижены вследствие переоценки стабильности этих переходных состояний (Таблица 16, 17). Характерно, что волновая функция переходного состояния *син-анти* конформационного перехода стабильна в рамках всех использованных функционалов. При этом результаты расчета с использованием V3LYP функционала хорошо согласуются с результатами других методов. Этот факт косвенно согласуется с изложенными выше представлениями о ненадежности оценок с помощью гибридных методов, если волновая функция исследуемого соединения имеет заметный вклад бирадикального резонанса.

Поскольку в расчетах мы используем неограниченные методы, большую роль в правильности полученных данных играет чистота спинового состояния. Примеси других спиновых состояний, или так называемое спиновое загрязнение, может значительно искажать результаты. Учитывая электронную корреляцию, неограниченные методы вносят более бирадикальный характер в волновую функцию, чем ограниченные [92]. Тем самым, бирадикальная составляющая нитрозооксидов переоценивается. Как известно [78], гибридные методы включают определенный процент обменной энергии, которая рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри-Фока. В работе [93] показано, что с увеличением доли хартри-фоковской обменной энергии в обменном функционале увеличивается степень спинового загрязнения. Данный факт подтверждает нежелательность использования гибридных методов при исследовании нитрозооксидов.

Следует отметить, что в переходных состояниях как *цис/цис*-, так и *транс/транс*-изомеризаций отсутствует спиновая поляризация (Рисунок 35).

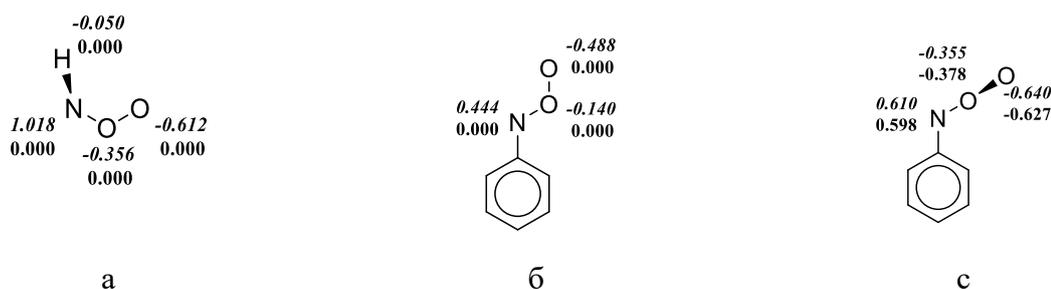


Рисунок 35 - Распределение спиновой плотности (α - β спиновая поляризация) в переходных состояниях конформационных переходов в $HNOO$ (а) и C_6H_5NOO (с), а также в *транс*-форме C_6H_5NOO (б). Расчет методами V3LYP/6-311+G(d,p) (выделено курсивом) и M06-L/6-311+G(d,p)

3.2 Структура и ИК-спектры ароматических нитрозооксидов

Выбранные DFT приближения использованы для исследования структурных и спектральных свойств ароматических нитрозооксидов. В ArNOO наблюдаются характерные изменения строения NOO группы по сравнению с простейшим нитрозооксидом. В частности, найдено, что в *цис*- C₆H₅NOO наблюдается укорочение связи N-O примерно на 0.01 Å по сравнению с *транс*-изомером и более выраженное удлинение связи O-O (на 0.020 – 0.025 Å), при этом происходит инверсия знака в разности $r_{N-O} - r_{O-O}$ (Таблица 18). В *транс*- C₆H₅NOO межатомные расстояния в нитрозооксидной группе практически одинаковы. Эта геометрическая картина соответствует представлению, согласно которому для *цис*-фенилнитрозооксида преобладает цвиттер-ионная резонансная структура **B**, тогда как в *транс*-форме в большей степени проявляется вклад бирадикальной резонансной структуры **C** (Таблица 1).

Эффект заместителя в ароматическом кольце нитрозооксида полностью согласуется с данными выводами. Действительно, акцептор электронной плотности (4-NO₂C₆H₄NOO, Таблица 18) увеличивает, а донор (4-NH₂C₆H₄NOO, Таблица 18) – уменьшает разность $r_{N-O} - r_{O-O}$ как в *транс*-, так и в *цис*-изомерах арилнитрозооксидов по сравнению с C₆H₅NOO. Естественным объяснением этой закономерности является предположение, что мощная электроакцепторная группа (-NO₂) оттягивает электронную плотность с нитрозооксидного фрагмента и, тем самым, увеличивает вклад менее поляризованной бирадикальной резонансной структуры **C** в волновую функцию молекулы. И наоборот, допинг электронной плотности заместителя -NH₂ на нитрозооксидный фрагмент благоприятен для усиления вклада резонанса **B**. Согласно валентным картинам, приведенным в Таблице 1, рост вкладов резонансов **B** и **C** сопровождается соответственным уменьшением или увеличением разности $r_{N-O} - r_{O-O}$ в полном соответствии с данными Таблицы 18.

Выбранные нами функционалы плотности корректно воспроизводят колебательный спектр арилнитрозооксидов. Сопоставление результатов эксперимента и расчета проводили на примере *пара*-нитро- и *пара*-аминофенилнитрозооксидов (Таблица 18), для которых в ИК спектрах зафиксированы полосы валентных колебаний O-O и N-O связей. Арилнитрозооксиды получали фотолизом соответствующего азиды в матрице инертного газа, допированного кислородом, при температуре 30 – 50 К [34, 49]. Качество описания спектральных характеристик ArNOO иллюстрируют следующие факты:

Таблица 18 - Геометрические параметры и частоты валентных колебаний арилнитрозооксидов *

Метод	r_{N-O}	r_{O-O}	r_{C-N}	$r_{N-O} - r_{O-O}$	ν_{N-O}	ν_{O-O}	$\nu_{N-O} - \nu_{O-O}$
	Å				см ⁻¹		
<i>транс</i> -C ₆ H ₅ NOO							
CCSD(T)	1.317	1.312	1.405	0.005	–	–	–
M06-L	1.299	1.299	1.387	0.001	1117 (161)	1167 (163)	-50
mPWPW91	1.313	1.315	1.393	-0.002	1076 (71)	1118 (130)	-42
OLYP	1.308	1.305	1.394	0.003	1088 (71)	1139 (158)	-51
НСТН	1.294	1.291	1.387	0.003	1103 (127)	1156 (155)	-53
<i>цис</i> -C ₆ H ₅ NOO							
CCSD(T)	1.305	1.322	1.400	-0.017	–	–	–
M06-L	1.289	1.320	1.380	-0.032	1145 (15)	1031 (172)	114
mPWPW91	1.303	1.340	1.386	-0.037	1084 (16)	966 (179)	118
OLYP	1.298	1.328	1.387	-0.030	1097 (14)	995 (176)	102
НСТН	1.286	1.314	1.380	-0.028	1122 (12)	1009 (183)	113
<i>транс</i> -4-NO ₂ C ₆ H ₄ NOO							
Эксп. [49]						1131	
¹⁸ O ₂ [49]						1069	
M06-L	1.307	1.291	1.385	0.016	958 (107)	1161 (242)	-203
¹⁸ O ₂					945 (86)	1096 (227)	-151
mPWPW91	1.316	1.306	1.392	0.010	1021 (147)	1132 (154)	-111
¹⁸ O ₂					997 (110)	1076 (136)	-79
НСТН	1.298	1.283	1.385	0.015	1076 (182)	1168 (128)	-92
¹⁸ O ₂					1047 (191)	1109 (87)	-62
OLYP	1.311	1.297	1.393	0.014	1044 (155)	1153 (160)	-109
¹⁸ O ₂					1015 (158)	1092 (131)	-77

Продолжение таблицы 18

Метод	r_{N-O}	r_{O-O}	r_{C-N}	$r_{N-O} - r_{O-O}$	ν_{N-O}	ν_{O-O}	$\nu_{N-O} - \nu_{O-O}$
	Å				см ⁻¹		
<i>цис</i> -4-NO ₂ C ₆ H ₄ NOO							
Эксп. [49]						1017	
¹⁸ O ₂ [49]						968	
M06-L	1.290	1.312	1.382	-0.022	1139 (11)	1055 (271)	84
¹⁸ O ₂					1115 (8)	998 (206)	117
mPWPW91	1.304	1.332	1.387	-0.028	1078 (8)	977 (161)	101
¹⁸ O ₂					1053 (7)	929 (172)	124
НСТН	1.287	1.306	1.382	-0.019	1117 (11)	1028 (245)	89
¹⁸ O ₂					1094 (14)	973 (196)	121
OLYP	1.299	1.320	1.389	-0.021	1091 (3)	1012 (234)	79
¹⁸ O ₂					1066 (11)	958 (195)	108
<i>транс</i> -4-NH ₂ C ₆ H ₄ NOO							
Эксп. [34]					1093.5	1166.5	-73
M06-L	1.305	1.310	1.374	-0.005	1098 (120)	1131 (300)	-33
mPWPW91	1.319	1.325	1.381	-0.006	1024 (56)	1085 (316)	-61
OLYP	1.313	1.315	1.382	-0.002	1044 (74)	1106 (324)	-62
НСТН	1.300	1.301	1.374	-0.001	1076 (88)	1121 (302)	-45
<i>цис</i> -4-NH ₂ C ₆ H ₄ NOO							
Эксп. [34]					1160.5	971	189.5
M06-L	1.294	1.332	1.368	-0.038	1131 (18)	1009 (153)	122
mPWPW91	1.308	1.352	1.373	-0.044	1071 (25)	974 (238)	97
OLYP	1.303	1.339	1.375	-0.036	1084 (22)	945 (228)	139
НСТН	1.290	1.325	1.368	-0.035	1112 (14)	986 (243)	126

* Базисный набор – 6-311+G(d,p). В скобках указаны интегральные интенсивности полос (км·моль⁻¹).

- наблюдается удовлетворительное соответствие частот валентных колебаний O-O и N-O связей с немасштабированными расчетными величинами ν_{O-O} и ν_{N-O} (Таблица 18). Принимая во внимание сложносоставной характер расчетных колебаний, для отнесения к данному типу (ν_{O-O} или ν_{N-O}) выбирали моды с максимальным вкладом соответствующих валентных колебаний;

- интенсивность O-O колебаний выше интенсивности ν_{N-O} , эта закономерность воспроизводится и в расчете, и в эксперименте [34]. Интересно отметить, что для пероксидных соединений полоса колебаний O-O связи обычно является малоинтенсивной и потому неинформативной в ИК спектре [88]. Арилнитрозооксиды представляют собой пример обратного свойства, что, безусловно, объясняется существенной поляризацией нитрозооксидного фрагмента;

- изотопное ^{18}O замещение сдвигает частоту колебания O-O связи в низкочастотную область на 62 см^{-1} для *транс*- и 49 см^{-1} для *цис*-изомера $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NOO}$ [49]. Изотопный сдвиг количественно воспроизводится в расчетах при использовании выбранных нами функционалов плотности: $\Delta\nu_{O-O} = 56 \div 65$ (*транс*-изомер) и $48 \div 57 \text{ см}^{-1}$ (*цис*-изомер);

- расщепление характерных полос N-O и O-O колебаний в $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NOO}$, зафиксированное в [34], удовлетворительно описывается в наших расчетах (Таблица 18): $\nu_{N-O} - \nu_{O-O} = -73$ [34] и $-33 \div -62 \text{ см}^{-1}$ (расчет, *транс*-форма), 189.5 [34] и $97 \div 139 \text{ см}^{-1}$ (расчет, *цис*-форма).

Таким образом, четыре функционала плотности, показавшие адекватные результаты при описании свойств простейшего нитрозооксида HNOO, демонстрируют способность корректно описывать строение и спектральные свойства и ароматических нитрозооксидов.

3.3 Конформационные переходы в *пара*-замещенных фенилнитрозооксидах

Согласно схеме на Рисунке 36 для описания конформационного поведения *орто*- и *мета*-ArNOO необходим расчет четырех устойчивых изомеров и четырех переходных состояний, связывающих изомеры на конформационной ППЭ. Если *пара*-ArNOO заместитель не нарушает локальной C_{2v} симметрии ароматического фрагмента, число уникальных стационарных точек на ППЭ сокращается. Для исследования влияния природы заместителя на соответствующие конформационные превращения в качестве R_1 или R_2 (Рисунок 36) использован ряд атомов и групп с различной электронодонорной и электроноакцепторной способностью, а именно: $-\text{NMe}_2$, $-\text{MeO}$, $-\text{Me}$, $-\text{Br}$, $-\text{H}$, $-\text{NO}_2$. [94]

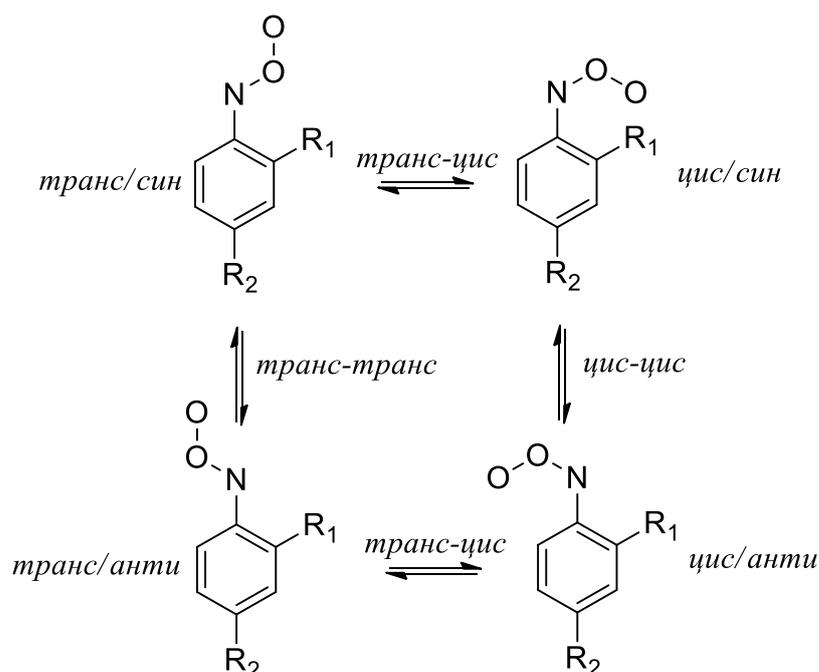


Рисунок 36 - Конформационные переходы в ароматических нитрозооксидах

В Таблице 19 приведены результаты расчета относительных энергий стационарных точек на конформационной ППЭ для ряда *para*-замещенных фенилнитрозооксидов. Условия симметрии обуславливают существование двух устойчивых состояний – *цис*- и *транс*-форм ArNOO , относительная стабильность которых охарактеризована величиной теплового эффекта конформационного перехода ΔH° . Данные Таблицы 19 свидетельствуют, что оба изомера близки по энергии, хотя для ArNOO с электронодонорным заместителем *цис*-изомер несколько стабильнее. С усилением акцепторной способности *para*-заместителя стабильность изомеров выравнивается. Этот результат согласуется с экспериментальным наблюдением, согласно которому при импульсном фотолизе ароматического азида ArN_3 образуются *цис*- и *транс*-изомеры соответствующего ArNOO в близких начальных концентрациях [29, 34, 95]. Следует отметить, что функционалы плотности M06-L и mPWPW91 слегка завышают, а функционалы OLYP и HCTH занижают величину ΔH° по сравнению с результатами оптимизационного CCSD(T)/6-311+G(d,p) расчета для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOO}$ ($\Delta H^\circ = -1.9$ кДж/моль), однако диапазон изменения ΔH° не превышает 7 кДж/моль и сохраняется для всех изученных *para*- ArNOO .

Таблица 19 - Относительная стабильность изомеров ΔH° и энтальпии активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) конформационных переходов в *para*-фенилнитрозооксидах (газовая фаза) *

Метод	ΔH°	$\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{цис} \rightarrow \text{цис}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{транс}}$
$R_2 = \text{NMe}_2$				
M06-L	-12.4	57.8	61.7	59.7
mPWPW91	-11.3	65.3	58.8	54.0
OLYP	-4.7	68.2	52.9	51.1
НСТН	-5.7	69.5	53.6	51.7
$R_2 = \text{MeO}$				
M06-L	-11.4	58.3	49.9	49.4
mPWPW91	-10.6	66.9	47.5	43.8
OLYP	-4.1	69.9	42.3	41.5
НСТН	-5.0	71.3	43.1	42.1
$R_2 = \text{Me}$				
M06-L	-7.5	58.7	39.2	42.9
mPWPW91	-6.3	69.0	37.2	37.8
OLYP	-0.2	72.0	32.3	35.5
НСТН	-1.0	73.2	33.2	36.3
$R_2 = \text{Br}$				
M06-L	-7.5	57.9	38.5	42.8
mPWPW91	-6.5	68.3	36.5	37.5
OLYP	-0.4	71.4	31.6	35.1
НСТН	-1.1	72.5	32.4	35.8
$R_2 = \text{H}^{**}$				
M06-L	-6.2	59.7	33.8	38.7
mPWPW91	-4.9	70.3	32.4	34.5
OLYP	1.1	73.4	27.7	32.3
НСТН	0.4	74.5	28.4	32.9
$R_2 = \text{NO}_2$				
M06-L	-2.6	60.0	27.2	37.4
mPWPW91	-2.5	69.9	26.4	32.2
OLYP	3.1	72.8	22.2	30.0
НСТН	2.5	74.0	22.5	30.5

* Базисный набор – 6-311+G(d,p). $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{цис}} - H^\circ_{\text{транс}}$. ** Величина $\Delta H^\circ_{(\text{транс-цис})} = -1.9$ кДж/моль, CCSD(T) оптимизация.

Заслуживают внимания абсолютные величины и характер изменения энтальпий активации конформационных переходов. Воспроизводимость результатов для четырех использованных приближений несколько ухудшается – до 9 кДж/моль для *син-анти* переходов и 15 кДж/моль для *цис-транс* переходов. Тем не менее, все функционалы передают одну и ту же качественную картину изменения ΔH^\ddagger при варьировании *para*-заместителя. Характерной особенностью является слабый рост энтальпии активации *цис-транс* перехода в ряду от *para*-Me₂N- до *para*-NO₂-замещенного фенилнитрозооксида и значительное падение ΔH^\ddagger обоих *син-анти* переходов (Рисунок 37). Поэтому, если для *para*-Me₂NC₆H₄NOO величины $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ и $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ сопоставимы, то для последнего члена изученного ряда – *para*-NO₂C₆H₄NOO – энтальпии активации различаются значительно (Таблица 19).

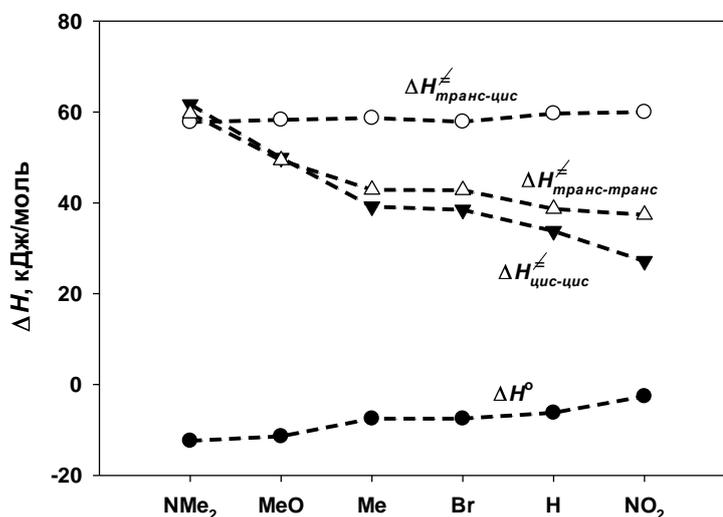


Рисунок 37 - Влияние заместителя на тепловой эффект и энтальпии активации конформационных превращений *para*-R-C₆H₄NOO. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p)

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 38), показанной на примере *цис*-изомера *para*-диметиламинофенилнитрозооксида. Это предположение подтверждается сравнением длин связей C-C в бензольном кольце у данного нитрозооксида и его «антипода» – *para*-NO₂C₆H₄NOO (Рисунок 39). В первом случае наблюдается существенная альтернатива C-C межатомных контактов, как и предполагает валентная схема (Рисунок 39).

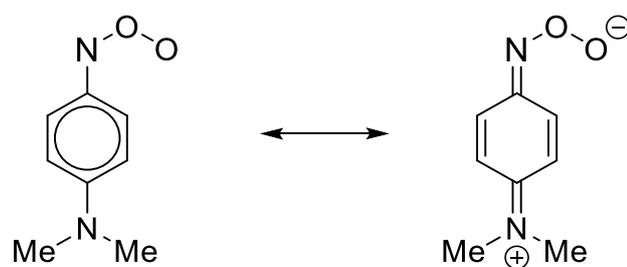


Рисунок 38 - Цвиттер-ионная резонансная структура в *цис*-изомере *para*-Me₂NC₆H₄NOO

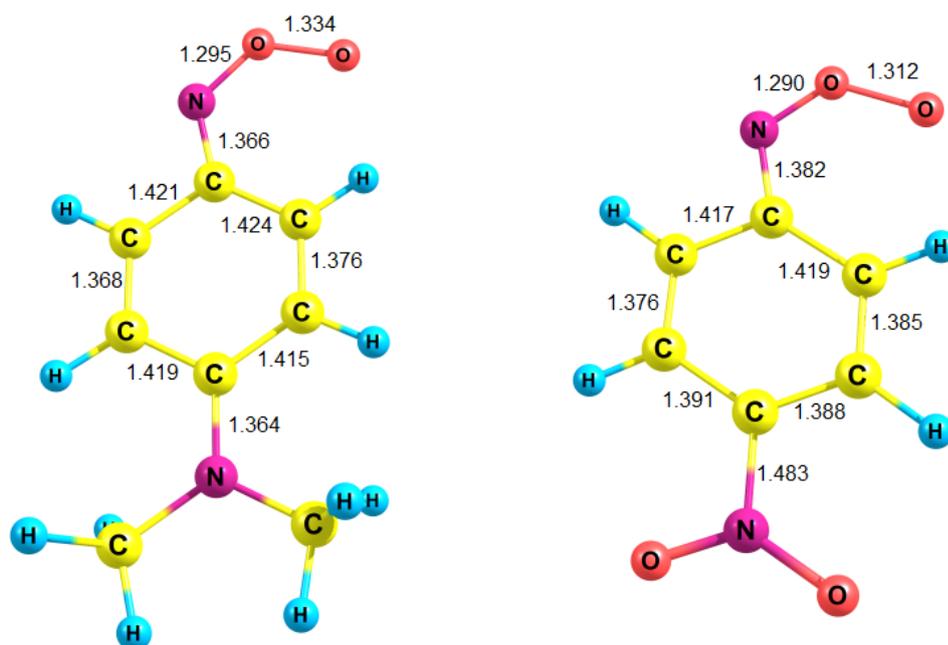


Рисунок 39 - Сравнение геометрических параметров *цис*-изомеров *para*-Me₂NC₆H₄NOO и *para*-NO₂C₆H₄NOO. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p)

3.4 Влияние растворителя на конформационные переходы в *para*-замещенных фенилнитрозооксидах

Надежно установлено [96], что на реакционную способность ArNOO значительное влияние оказывает растворитель. Можно предположить, что конформационные особенности арилнитрозооксидов, влияющие на их абсолютную реакционную способность, также зависят от свойств среды, в которой осуществляется конформационное превращение. Для выявления эффекта растворителя на энергии ключевых конформационных состояний *para*-замещенных фенилнитрозооксидов выполнены DFT расчеты с использованием IEFPCM модели поляризованного континуума. Результаты оптимизации строения ArNOO и относительные энергии, полученные в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM для трех растворителей (*n*-гексан, бензол, ацетонитрил), приведены в Таблице 20 [94].

Установлено, что рост диэлектрической проницаемости растворителя благоприятствует более эффективной поляризации ArNOO и, следовательно, увеличению вклада цвиттер-ионных резонансных структур (Таблица 1 и Рисунок 6) в волновую функцию молекулы. Влияние растворителя сопровождается удлинением O-O и укорочением C-N и N-O связей для обоих изомеров ArNOO , а также сближением энтальпий *цис*- и *транс*-форм. Последний эффект, по-видимому, связан с более эффективной стабилизацией *транс*-изомера растворителем, чем соответствующая стабилизация *цис*- ArNOO . Следует отметить также систематический рост энтальпий конформационных переходов, тем больший, чем полярнее растворитель. Наиболее очевидное объяснение этой 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. Действительно, наиболее выраженный эффект растворитель оказывает на *para*- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$, строение которого предполагает наибольший вклад цвиттер-ионных резонансных состояний в изученном ряду нитрозооксидов. В этом соединении наиболее сильно изменяются длины O-O и C-N связей, наиболее заметно увеличивается $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ (Таблица 20). Но в целом, тенденции изменения энтальпий конформационных переходов, выявленные в исследуемом ряду арилнитрозооксидов для газовой фазы, сохраняются во всех изученных растворителях и всех использованных функционалов плотности.

3.5 Конформационные переходы в *орто*-замещенных фенилнитрозооксидах

Изучение конформационного потенциала *орто*-замещенных фенилнитрозооксидов представляет явный научный интерес, поскольку именно *орто*-атом углерода является активным центром реакции внутримолекулярной перегруппировки, или *орто*-циклизации. Для таких ArNOO набор конформационных переходов (Рисунок 36) является полным и требует расчета четырех устойчивых состояний и четырех седловых точек конформационных превращений. Все указанные стационарные точки конформационной ППЭ рассчитаны для используемого набора заместителей как без учета влияния растворителя, так и в трех средах различной сольватирующей способности (*n*-гексан, бензол, ацетонитрил). Функционал теории плотности оказывает лишь качественное влияние на конформационную картину, поэтому в Таблице 21 приведены основные результаты, полученные в приближении M06-L/6-311+G(d,p) [94].

Таблица 20 - Влияние растворителя на строение изомеров Δr (Å), тепловой эффект ΔH° и энтальпию активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) конформационных переходов в *para*-R-C₆H₄NOO. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM *

R	Растворитель	Δr_{N-O}	Δr_{O-O}	Δr_{C-N}	$\Delta(r_{N-O} - r_{O-O})$	ΔH°	$\Delta H^\ddagger_{\text{транс-цис}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{син-анти}}$
-NMe ₂	гексан	0.001	0.009	-0.004	-0.008	-9.9	61.9 (62 ± 0.3)	67.8
		<i>0.000</i>	<i>0.011</i>	<i>-0.005</i>	<i>-0.011</i>			67.3
	бензол	0.001	0.012	-0.005	-0.011	-3.6	62.7	69.5
<i>-0.001</i>	<i>0.014</i>	<i>-0.006</i>	<i>-0.015</i>	69.5				
	ацетонитрил	0.004	0.030	-0.013	-0.026	0.1	67.6 (13.7 ± 0.3)	80.7
		<i>0.001</i>	<i>0.037</i>	<i>-0.015</i>	<i>-0.035</i>			85.1
	гексан	0.000	0.007	-0.003	-0.007	-8.9	61.6 (66.9 ± 0.7)	52.7
<i>-0.002</i>	<i>0.009</i>	<i>-0.003</i>	<i>-0.010</i>	53.5				
-OMe	бензол	-0.001	0.010	-0.003	-0.011	-8.3	62.6 (67.2 ± 0.9)	53.4
		<i>-0.002</i>	<i>0.011</i>	<i>-0.004</i>	<i>-0.013</i>			54.7
	ацетонитрил	0.000	0.022	-0.009	-0.022	-3.3	70.0 (70.4 ± 0.6)	58.3
<i>-0.003</i>	<i>0.027</i>	<i>-0.011</i>	<i>-0.030</i>	63.0				
-Me	гексан	0.000	0.006	-0.002	-0.006	-5.2	61.5	41.0
		<i>-0.002</i>	<i>0.007</i>	<i>-0.003</i>	<i>-0.009</i>			45.7
	бензол	-0.001	0.007	-0.003	-0.009	-4.7	62.2	41.5
<i>-0.003</i>	<i>0.009</i>	<i>-0.003</i>	<i>-0.013</i>	46.5				
	ацетонитрил	-0.002	0.018	-0.007	-0.020	-0.6	68.0	44.4
		<i>-0.005</i>	<i>0.023</i>	<i>-0.008</i>	<i>-0.028</i>			52.2
	гексан	-0.001	0.005	-0.002	-0.006	-5.2	60.5	39.3
<i>-0.002</i>	<i>0.007</i>	<i>-0.002</i>	<i>-0.009</i>	44.8				
-Br	бензол	-0.001	0.006	-0.002	-0.007	-4.6	61.2	39.5
		<i>-0.003</i>	<i>0.008</i>	<i>-0.002</i>	<i>-0.011</i>			45.3
	ацетонитрил	-0.002	0.015	-0.006	-0.018	-0.6	66.3 (54 ± 1)	40.8
<i>-0.006</i>	<i>0.021</i>	<i>-0.006</i>	<i>-0.027</i>	49.0				
-H	гексан	0.000	0.005	-0.002	-0.005	-4.1	62.1	34.2
		<i>-0.003</i>	<i>0.007</i>	<i>-0.002</i>	<i>-0.010</i>			40.6
	бензол	-0.001	0.006	-0.002	-0.007	-3.6	62.7	34.5
<i>-0.003</i>	<i>0.008</i>	<i>-0.002</i>	<i>-0.011</i>	41.1				
	ацетонитрил	-0.002	0.015	-0.006	-0.018	0.1	67.6 (62 ± 2)	36.5
		<i>-0.006</i>	<i>0.020</i>	<i>-0.006</i>	<i>-0.026</i>			45.0
	гексан	-0.001	0.003	-0.001	-0.004	-1.5	60.8	26.6
<i>-0.008</i>	<i>0.004</i>	<i>0.001</i>	<i>-0.011</i>	36.9				
-NO ₂	бензол	-0.002	0.005	-0.001	-0.007	-0.9	61.4	26.5
		<i>-0.008</i>	<i>0.005</i>	<i>0.001</i>	<i>-0.013</i>			38.3
	ацетонитрил	-0.003	0.010	-0.003	-0.014	3.0	65.3	25.8
<i>-0.012</i>	<i>0.013</i>	<i>-0.001</i>	<i>-0.025</i>	38.3				

* В скобках приведена экспериментальная энергия активации гибели *транс*-изомера. Результаты для *транс*-изомеров приведены с использованием стиля *Italic*; $\Delta r = r(\text{растворитель}) - r(\text{газовая фаза})$; $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{цис}} - H^\circ_{\text{транс}}$.

Анализ данных, представленных в Таблице 21, свидетельствует об отсутствии простой закономерности изменения $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{цис}} - H^\circ_{\text{транс}}$ в ряду изученных нитрозооксидов. Отметим основные характерные особенности полученных данных. Для ArNOO с *син*-ориентированными заместителями наблюдается интересная картина: явная предпочтительность образования *цис*-конформера имеет место в нитрозооксидах с самыми сильными электронодонорным (NMe₂) и электроноакцепторным (NO₂) заместителями. Для остальных ArNOO *транс*-изомер несколько более стабилен. В *анти*-формах нитрозооксидов *цис*- и *транс*-изомеры примерно одинаковы по стабильности. Наконец, эффект растворителя и в *син*-, и в *анти*-форме такой же, как в *пара*-ArNOO: полярный растворитель эффективнее стабилизирует *транс*-изомер.

Сложный характер изменения ΔH° объясняется наложением трех факторов: электронный и стерический эффекты заместителя, а также влияние растворителя. Стерический эффект наиболее наглядно проявляется при сравнении энтальпий *цис*-изомеров *син*- и *анти*-строения. Вследствие пространственной сближенности нитрозооксидной группы и *орто*-заместителя в 2-R-C₆H₄NOO с R = OMe, Me и Br *анти*-форма значительно стабильнее *син*-формы, $\Delta H^\circ_{\text{цис}} = H^\circ_{\text{цис-анти}} - H^\circ_{\text{цис-син}} < 0$ (Таблица 21). Аналогичный эффект для *син/анти* пары в *транс*-ArNOO менее выражен. Для нитрозооксидов с NMe₂ и NO₂ *син-цис*-конформер несколько стабильнее *анти-цис*-конформера, и обратная зависимость наблюдается для *син/анти* пары *транс*-строения.

Причина данного эффекта проиллюстрирована на Рисунке 40 и состоит в том, что объемные заместители, сохраняющие в *пара*-замещенных ArNOO планарность молекулы, вынуждены разворачиваться по связи C-N в *орто*-замещенных арилнитрозооксидах, снижая стерическое отталкивание, но теряя сопряжение с ароматическим кольцом. Причем стерический эффект одинаково значим и в *цис*-, и в *транс*-изомере. Дополнительным фактором стабилизации *син-цис*-изомера является взаимодействие терминального атома кислорода нитрозооксидной группы и атома азота диметиламинного и нитро-заместителя (Рисунок 40). В частности, AIM [84] анализ распределения электронной плотности свидетельствует о существовании связевой критической точки КТ(3, -1) между указанными атомами. Для *син-цис*-формы *орто*-NO₂C₆H₄NOO параметры критической точки таковы: $\rho = 0.0184$, $\nabla^2\rho = +0.0867$, $|\lambda_1/\lambda_2| < 1$, что указывает на преимущественно ионный характер (“closed shell interaction”) данного связывания.

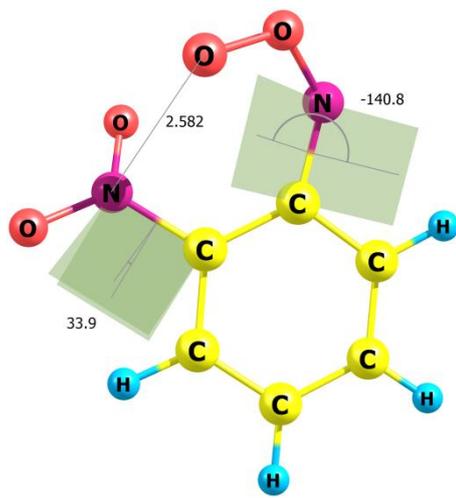
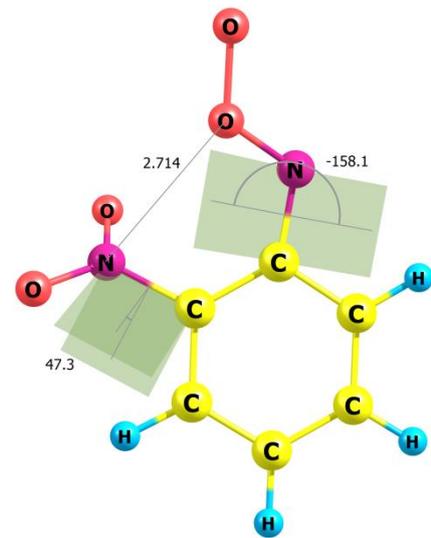
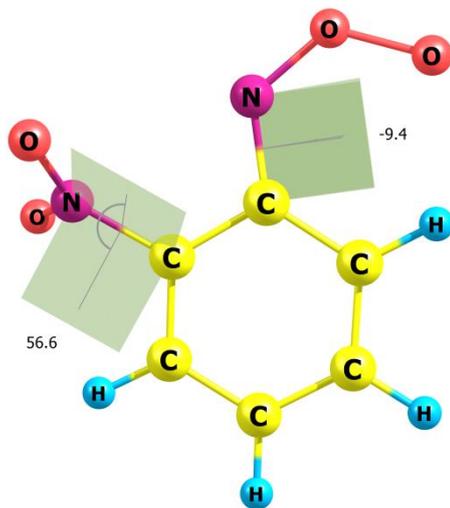
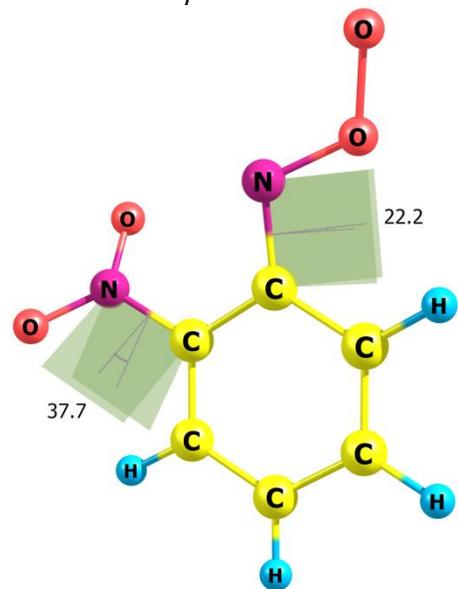
*цис/цис**транс/цис**цис/анти**транс/анти*

Рисунок 40 - Нарушение планарности в устойчивых конформерах *орто*-NO₂C₆H₄NOO как иллюстрация стерического отталкивания нитрозооксидной и нитро-групп. Приведены двугранные углы относительно плоскости бензольного кольца. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p)

Таблица 21 - Влияние растворителя на тепловой эффект ΔH° и энтальпию активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) конформационных переходов в орто-R-C₆H₄NOO. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM. *

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

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

Наличие заместителя в *орто*-положении ароматического кольца нитрозооксида противоположным образом сказывается на величине энергетического барьера *транс-цис*-конформационного перехода для *син*- и *анти*-форм *орто*-ArNOO по сравнению с *пара*-изомерами. Вследствие стерического взаимодействия величина $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ для нитрозооксидов с *син*-ориентированными заместителями ожидаемо возрастает (на $4.0 \div 9.0$ кДж/моль) и незначительно снижается для *анти*-формы. Электронный эффект заместителя для данного конформационного перехода незначителен, как это наблюдалось и для *пара*-ArNOO (Рисунок 37). Активационный барьер *син-анти*-переходов для обоих изомеров при наличии заместителя в *орто*-положении существенно ниже, чем для 4-R-C₆H₄NOO. Возможно, наблюдаемый эффект связан с тем, что в *син*-форме *цис*- и *транс*-изомеров *орто*-ArNOO нитрозооксидная группа выходит из плоскости бензольного кольца, тем самым приближая геометрическое строение к переходному состоянию *син-анти*-конформационного перехода, что в свою очередь приводит к уменьшению активационного барьера реакции. При этом, в соответствии с постулатом Хэммонда [97], в *орто*-ArNOO реализуется «раннее» переходное состояние с меньшей энергией активации по сравнению с *пара*-изомером. Отметим сильный электронный эффект заместителя на величину *син-анти*-конформационного перехода (Таблица 21), отмеченный выше и для *пара*-ArNOO (Таблица 20, Рисунок 37).

3.6 Кинетический анализ и активационный барьер *транс-цис* конформационного превращения

В какой мере результаты наших расчетов соотносятся с экспериментом и каково их соответствие друг другу? Для ответа на этот вопрос нами проведен формально-кинетический анализ схемы, описывающей необратимое расхождение арилнитрозооксидов в реальных экспериментальных условиях. Исследование реакционной способности ArNOO методом импульсного фотолиза [29, 95] выявило следующие закономерности:

- *цис*- и *транс*-изомеры ArNOO различаются оптическими спектрами поглощения в видимом диапазоне спектра, что делает возможным отдельный мониторинг кинетики гибели обеих форм;

- для всех изученных арилнитрозооксидов кроме 4-Me₂NC₆H₄NOO *цис*-форма расходуется быстрее, чем *транс*-форма, отношение констант скорости гибели изомеров зависит от природы заместителя в ароматическом кольце нитрозооксида, растворителя и изменяется в пределах $2 \div 30$ при комнатной температуре;

- кинетический порядок по обеим изомерным формам равен единице.

Эти факты и ряд других закономерностей (влияние активной добавки, изучение продуктов превращения ArNOO) позволили установить, что в отсутствие третьего компонента оба изомера находятся в конформационном равновесии, но необратимо расходуется только *цис*-ArNOO. Следовательно, кинетическая схема гибели арилнитрозооксидов имеет вид:



где **T**, **C** – *транс*- и *цис*-формы ArNOO, соответственно; **P** – продукт; k_T , k_{-T} , k_C – кинетические константы скорости соответствующих трансформаций.

Для описания кинетики этого процесса было адаптировано [95] пятипараметровое биэкспоненциальное уравнение

$$A = A_\infty + A_0^I \exp(-k_I t) + A_0^{II} \exp(-k_{II} t), \quad (5)$$

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 системы 4, в терминах оптической плотности получено с помощью программы Maple 12.0.[94] Действительно, форма аналитического решения совпадает с формой Уравнения 5, соответствует выводам авторов [95] и физический смысл свободного члена, $A_\infty = (C_0 + T_0)\varepsilon_P l$ (C_0 и T_0 – начальные концентрации **C** и **T**; ε_P – коэффициент экстинкции продукта, l – длина оптического пути), а эффективные константы скорости k_I и k_{II} определяются выражениями:

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

Начальные оптические плотности A_0^I , A_0^{II} представлены уравнениями (6) и (7) соответственно:

$$A_0^I = \frac{1}{4} \frac{1}{k_T \sigma} \left(\varepsilon_T z \left(C_0(\sigma - \delta) + 2k_T(C_0 + T_0) + \varepsilon_T C_0 \sigma(\sigma - \delta) + 2\varepsilon_T k_T \sigma(C_0 + T_0) + 2\varepsilon_C C_0 k_T(\sigma + \delta) - 4\varepsilon_C C_0 k_T \sigma \delta + 4\varepsilon_C k_T^2(C_0 + T_0) + 4\varepsilon_P k_C C_0 k_1 + \frac{8\varepsilon_P k_C k_T^2(C_0 + T_0)}{(\sigma - \delta)} \right) \right), \quad (6)$$

$$A_0^{II} = \frac{1}{4} \frac{1}{k_T \sigma} \left(-2\varepsilon_T k_T(C_0 + T_0) + \varepsilon_T C_0 k_C(\sigma + \delta) - 2\varepsilon_T k_{-T} k_C(C_0 + T_0) + \varepsilon_T k_{-T} C_0(\sigma + \delta) + 2\varepsilon_T k_T^2(C_0 + T_0) - \varepsilon_T k_T C_0(\sigma + \delta) + 2\varepsilon_T k_T \sigma(C_0 + T_0) - \varepsilon_T C_0 \sigma(\sigma + \delta) - 4\varepsilon_C k_T^2(C_0 + T_0) + 2\varepsilon_C k_T C_0(\sigma + \delta) + \frac{8\varepsilon_P k_C k_T^2(C_0 + T_0)}{(\sigma + \delta)} - 4\varepsilon_P k_C k_T C_0 \right) \quad (7)$$

Здесь ε_T и ε_C – коэффициенты экстинкции изомерных форм ArNOO.

Наши расчетные данные свидетельствуют, что *цис*-ArNOO в большинстве случаев стабильнее *транс*-ArNOO ($\Delta H^\circ < 0$) или, по крайней мере, стабильность изомеров сопоставима (Таблица 25). Предполагая, что *A*-факторы обоих направлений *цис-транс* перехода сопоставимы, получим очевидное соотношение $k_T \geq k_{-T}$. С другой стороны, поскольку скорость гибели *цис*-ArNOO заметно превышает скорость гибели *транс*-формы $k_C > k_T$, можно предположить, что $k_C \gg k_{-T}$. Формально это означает, что конкуренция обратимой и необратимой гибели *цис*-изомера в пользу последнего превращения. С таким допущением аналитическое решение для системы 4 существенно упрощается, сохраняя при этом биэкспоненциальный вид Уравнения 5:

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

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

$$\begin{aligned} \lim_{k_C/k_T \rightarrow \infty} A_0^I &= T_0 \varepsilon_T l = A_0^T, \\ \lim_{k_C/k_T \rightarrow \infty} A_0^{II} &= C_0 \varepsilon_C l = A_0^C, \end{aligned}$$

что полностью согласуется с трактовкой физического смысла параметров Уравнения 5, принятой в работе [95]. Таким образом, кинетический анализ системы 4 свидетельствует, что с учетом обоснованных допущений скорость гибели *транс*-ArNOO определяется скоростью *транс-цис* конформационного перехода. Следовательно, экспериментально определяемая энергия активации константы скорости k_1 соответствует активационному барьеру этого перехода. Значения энергии активации приведены в Таблице 25 в скобках. Можно видеть, что полученные методом M06-L/6-311+G(d,p) значения $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ в целом дают хорошее соответствие с результатами эксперимента. Единственным, но очень показательным исключением является 4-Me₂NC₆H₄NOO. В *n*-гексане *цис*-изомер на 9.9 кДж/моль стабильнее *транс*-формы, а энтальпия *транс-цис* перехода практически совпадает с энергией активации расщепления *транс*-4-Me₂NC₆H₄NOO (Таблица 20), т.е. механизм гибели нитрозооксида хорошо соответствует Уравнению 4. В полярном ацетонитриле при комнатной температуре гибель ArNOO протекает совершенно по-другому. Об этом свидетельствует значительный рост эффективных констант скорости, резкое снижение энергий активации расщепления обоих изомеров [29, 95] и изменение состава продуктов превращения ArNOO, изученное в [66]. В цитируемой работе обнаружено, что в указанных условиях 4-Me₂NC₆H₄NOO превращается в соответствующие нитро и нитрозосоединения, практически не наблюдается продуктов орто-циклизации. Сделан вывод о бимолекулярном механизме гибели нитрозооксида, объясняющем наблюдаемую низкую энергию активации. Эффективный первый порядок по концентрациям изомеров 4-Me₂NC₆H₄NOO, отмеченный в [29, 95], безусловно, заслуживает объяснения. Возможно, он связан с параллельным расщеплением нитрозооксида по реакциям первого и второго порядка, на соотношение которых, кроме вышеперечисленных факторов (температура, растворитель) влияет также концентрация исходного азиды и интенсивность облучения реакционной смеси [66].

Исследование конформационного потенциала монозамещенных арилнитрозооксидов прежде всего позволяет нам предсказать доминирующие направления дальнейшего их превращения. Будет ли это внутримолекулярная трансформация по 2-му или по 6-му положению атома углерода ароматического кольца, в которой участвует *цис*-форма, или реакция рекомбинации, для которой предпочтительнее образование *транс*-формы? Какие же конформационные формы арилнитрозооксиды будут образовываться в зависимости от природы заместителя и условий проведения реакции? Для ответа на этот вопрос проведена оценка констант скоростей всех конформационных превращений. Как известно, связь константы скорости с термодинамическими потенциалами определяется уравнением Эйринга

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (8)$$

Зная константы скоростей реакций нетрудно определить время релаксации, за которое происходит достижение конформационного равновесия. Данная величина для обратимых реакций первого порядка равна $\tau = (k_+ + k_-)^{-1}$, где k_+ и k_- – константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно. В Таблице 22 в качестве примера представлены данные о времени релаксации τ конформационных переходов в *пара*-фенилнитрозооксидах в гексане. В работе [29] приведены экспериментально определенные константы скоростей расщепления *транс*- и *цис*-изомеров некоторых *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов. Обратная величина соответствует времени t , по истечении которого данные конформационные формы претерпевают дальнейшие превращения.

Таблица 22 - Сравнение времен релаксации τ * конформационных переходов и времен жизни t *транс*- и *цис*-изомеров *пара*-R-C₆H₄NOO (растворитель – *n*-гексан)

τ или t ,	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				

* Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p). ** *Цис*- и *транс*-изомеры спектрально и кинетически неразличимы.

Из таблицы видно, что *син-анти* релаксация в основном протекает достаточно быстро, тогда как время релаксации *транс/цис* превращений сопоставимо со временем жизни изомеров. Следовательно, конформационные превращения будут влиять на наблюдаемую кинетику расщепления ароматических нитрозооксидов. Отношение констант k_I и k_T , k_{II} и k_C показывает меру влияния конформационных превращений на общую реакционную способность (Таблица 23). Для *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов это влияние менее существенно, для *пара*-замещенных – значительно.

Таблица 23 - Влияние конформационных переходов на реакционную способность ArNOO (растворитель – *n*-гексан)

R	4-R-C ₆ H ₄ NOO		2-R-C ₆ H ₄ NOO	
	k_I / k_T	k_{II} / k_T	k_I / k_T	k_I / k_T
NMe ₂	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$5.16 \cdot 10^3$	1.00	1.00
OMe	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$3.59 \cdot 10^2$	0.99	1.00
Me	$1.24 \cdot 10^{-4}$	$8.09 \cdot 10^3$	0.93	1.07
H	$6.35 \cdot 10^{-4}$	$1.58 \cdot 10^3$	-	-
Br	$3.32 \cdot 10^{-4}$	$3.01 \cdot 10^3$	0.93	1.07
NO ₂	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$5.39 \cdot 10^3$	0.99	1.00

3.7 Влияние природы и положения заместителя на внутримолекулярную перегруппировку ароматических нитрозооксидов

Механизм внутримолекулярной *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов впервые был подробно описан в 2012 году с использованием методов квантовой химии [71]. В данной работе было выявлено два фактора, облегчающих протекание реакции нитрозооксидной группы с ароматическим циклом: введение заместителя в *орто*-положение к нитрозооксидной группе и увеличение размера ароматической системы [71]. С целью исследования влияния природы и положения заместителя в бензольном кольце на внутримолекулярную трансформацию ароматических нитрозооксидов нами проведен DFT анализ *орто*-циклизации монозамещенных ArNOO, содержащих фрагмент R в различных положениях к нитрозооксидной группе. [98] Для выявления возможных электронных или стерических эффектов на исследуемое превращение выбран следующий ряд заместителей R: -H, -OMe, -NMe₂, -NH₂, -NO₂, -Me, -Et, -Pr, -Bu, -i-Pr, -t-Bu, -C≡CH, -CH=CH₂, -F, -Cl, -Br, -CHO, -COOH, -COMe, -COOMe, -OCOMe, -CN, -NO, -CCl₃.

Отметим, что мы проанализировали реакционную способность ароматических нитрозооксидов отдельно в каждом ряду заместителей от 2-го до 6-го. При этом мы разделили *мета*-замещенные (в положении 3 или 5), а также *орто*-замещенные ArNOO (в положении 2 или б), несмотря на то, что они претерпевают взаимные превращения друг в друга (Рисунок 36). Это сделано по двум причинам. Во-первых, по методологическим причинам, с целью упрощения анализа. Во-вторых, поскольку *орто*-углеродный атом является реакционным центром *орто*-

циклизации, тогда заместитель в положении 3 будет *орто*-заместителем по отношению к реакционному центру, а в 5-ом – *пара*-заместителем. (Рисунок 41)

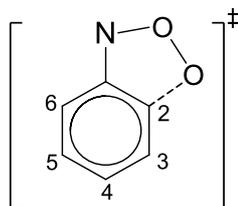


Рисунок 41 - Переходное состояние *орто*-циклизации фенолнитрозооксида и соответствующая нумерация атомов

Изученный нами ряд заместителей содержит различные по структуре и электронному строению группировки. Для всего набора соединений $R-C_6H_5NOO$ проведен расчет активационного барьера реакции *орто*-циклизации *син*- (положение 2) и *анти*-ориентированных (положение 6) *орто*-замещенных, *син*- (положение 3) и *анти*-ориентированных (положение 5) *мета*-замещенных, а также *пара*-замещенных (положение 4) *цис*- $ArNOO$. Особенностью некоторых заместителей, таких как алкильные, альдегидная, карбоксильная, сложноэфирная, метокси-, нитрозо- и винильная группы, является возможность внутреннего вращения связей. Вследствие чего возможно существование как минимум двух изомеров, различающихся ориентацией заместителя по отношению к нитрозооксидной группе. На рисунке 42 в качестве примера приведены структуры изомеров **A** и **B** для 3-метоксифенилнитрозооксида (здесь и для всех остальных случаев изомер **A** - термодинамически более выгодный изомер, **B** - термодинамически менее выгодный изомер). Строение соответствующих конформационных форм для остальных заместителей приведено в Приложении А.

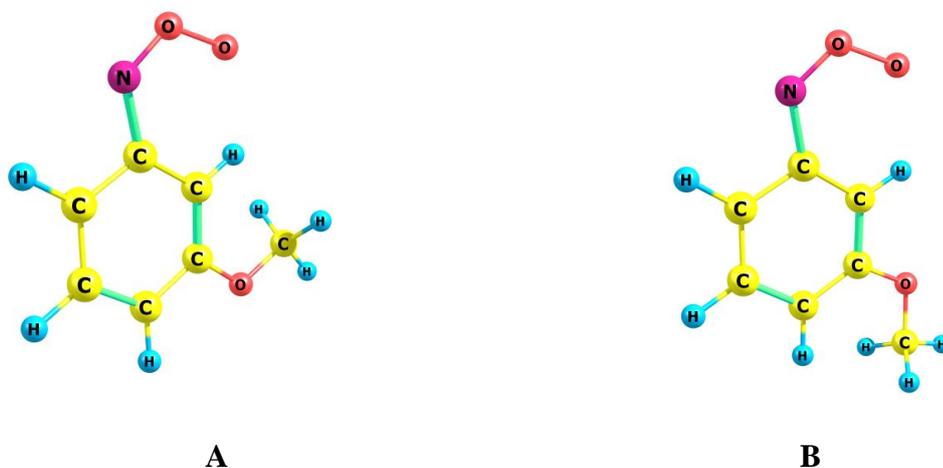


Рисунок 42 - Структуры **A** и **B** изомеров 3-OMeC₆H₄NOO

Как правило, разница энергий между изомерами невелика, что предполагает сосуществование этих изомеров и их близкую реакционную способность. Однако, ранее было обнаружено [69], что в некоторых случаях пространственная ориентация заместителя R заметным образом влияет на величину активационного барьера *орто*-циклизации. Поэтому для определения вклада каждого изомера в суммарную реакцию трансформации ArNOO нами проведено кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений изомеров, согласно схеме на Рисунке 43. Для этого проведен расчет переходного состояния конформационного превращения поворотных изомеров **A**→**B** и вычислены энтальпии ΔH^\ddagger и свободные энергии Гиббса активации ΔG^\ddagger (Таблица 24).

Таблица 24 - Энтальпии активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) и свободные энергии Гиббса активации ΔG^\ddagger (кДж/моль) (*курсивом*) конформационного превращения изомеров **A** и **B**.

R	ΔH^\ddagger ΔG^\ddagger			
	2	3	5	6
OMe	25.5	20.4	20.0	17.5
	<i>27.3</i>	<i>22.4</i>	<i>22.8</i>	<i>20.8</i>
CONH	14.3	36.0	36.1	25.3
	<i>19.2</i>	<i>38.9</i>	<i>38.0</i>	<i>29.0</i>
COMe	15.1	26.1	25.6	8.7
	<i>20.1</i>	<i>30.4</i>	<i>30.0</i>	<i>11.4</i>
COOH	21.1	26.8	28.2	1.1
	<i>26.3</i>	<i>31.3</i>	<i>31.8</i>	<i>7.5</i>
COOMe	21.4	27.4	27.3	1.0
	<i>26.0</i>	<i>33.7</i>	<i>32.6</i>	<i>4.8</i>
OCOMe	15.8	27.7	1.2	2.8
	<i>16.1</i>	<i>31.3</i>	<i>6.6</i>	<i>6.6</i>
NO	11.3	35.8	38.6	29.5
	<i>15.1</i>	<i>40.4</i>	<i>40.8</i>	<i>30.7</i>
CH=CH ₂	12.9	18.5	18.9	19.6
	<i>15.0</i>	<i>23.2</i>	<i>23.1</i>	<i>23.4</i>
Et	4.6	0.1	0.2	4.4
	<i>8.1</i>	<i>4.0</i>	<i>4.3</i>	<i>9.0</i>
Pr	3.4	1.4	0.5	5.4
	<i>6.4</i>	<i>4.4</i>	<i>5.4</i>	<i>9.8</i>
Bu	4.5	0.6	0.9	4.8
	<i>10.1</i>	<i>4.9</i>	<i>3.0</i>	<i>10.6</i>

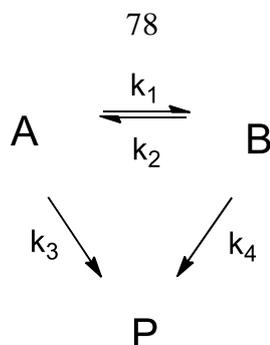


Рисунок 43 - Схема внутримолекулярных превращений изомеров **A** и **B**

Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений для указанной схемы представлено ниже.

Значение энергии активации конформационного перехода изомеров **A** и **B** невелико. Диапазон изменений для *орто*-замещенных ArNOO составляет 2.4 ÷ 29.5 кДж/моль, для *мета* – 3.5 ÷ 38.6 кДж/моль. Этот факт позволяет предположить, что равновесие **A** ⇌ **B** устанавливается быстро. В этом случае можно использовать квазиравновесное приближение. Его кинетический смысл состоит в том, что необратимые реакции 3 и 4 не нарушают равновесие между изомерами **A** и **B**. Следовательно, Уравнение 9 справедливо в любой момент времени:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} \quad (9)$$

В соответствии с законом действующих масс

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A] + k_4[B] \quad (10)$$

уравнение содержит три переменные. Следовательно, для его решения необходимы еще два независимых уравнения. Одним из них является Уравнение 9. Другое уравнение может быть получено из соотношения концентраций участников реакции, то есть из материального баланса.

Пусть C_0 - начальная концентрация нитрозооксида. С учетом изомеров **A** и **B**, видно, что в начальный момент времени справедливо уравнение $C_0 = [A]_0 + [B]_0$. Соотношение последних определяется Уравнением 9. В произвольный момент времени часть **A** и **B** мономолекулярно превращается в **P**. Следовательно, уравнение материального баланса имеет следующий вид:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A] + k_4[B] \quad (11)$$

Комбинируя уравнения (9) - (11), получаем выражение для концентраций изомеров и продукта реакции:

$$[A] = \frac{C_0 - [P]}{1 + \frac{k_1}{k_2}} \quad (12)$$

$$[B] = \frac{C_0 - [P]}{1 + \frac{k_2}{k_1}} \quad (13)$$

$$[P] = C_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{k_1 k_4 + k_2 k_3}{k_1 + k_2} t \right) \right) \quad (14)$$

Из Уравнения 14 следует, что эффективная константа скорости образования продукта реакции определяется выражением:

$$k_{eff} = \frac{k_1 k_4 + k_2 k_3}{k_1 + k_2} \quad (15)$$

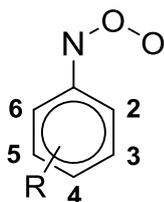
Рассмотрим крайние случаи:

- 1) Пусть $k_1 k_4 \gg k_2 k_3$.
 - a) Если $k_1 \gg k_2$, тогда $k_{эфф} \approx k_4$ и $E_{эфф} = \Delta H_4$.
 - b) Если $k_1 \ll k_2$, тогда $k_{эфф} = \frac{k_1 k_4}{k_2}$ и $E_{эфф} = \Delta H_4 + \Delta H_1 - \Delta H_2$
- 2) Пусть $k_1 k_4 \ll k_2 k_3$
 - a) Если $k_1 \gg k_2$, тогда $k_{эфф} = \frac{k_2 k_3}{k_1}$ и $E_{эфф} = \Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1$
 - b) Если $k_1 \ll k_2$, тогда $k_{эфф} \approx k_3$ и $E_{эфф} = \Delta H_3$.

Расчеты показывают, что для 2-ОМес₆Н₄NOO реализован вариант 1b, для 2-НОС₆Н₄NOO - 1a (или 2b). В остальных случаях получаются промежуточные значения в соответствии с Уравнением 15. В прочем, в этих случаях реакционная способность изомеров **A** и **B** примерно одинакова. Отметим, что это решение также применимо к соответствующим *мета*-замещенным ArNOO.

В Таблице 25 для заместителей, различающихся ориентацией заместителя по отношению к нитрооксидной группе, указана величина ΔH^\ddagger , рассчитанная в соответствии с данным решением. В таблице Б.1 Приложения Б приведены величины ΔH^\ddagger реакции *орто*-циклизации для всех исследуемых заместителей, в том числе и для изомеров **A** и **B**.

Таблица 25 - 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

Соответствующие значения свободных энергий активации Гиббса указаны в Таблице Б.1 Приложения Б.

В незамещенном нитрозооксиде энтальпия активации реакции *орто*-циклизации составляет 76.6 кДж/моль. Заместители в *пара*-положении к NOO группе оказывают незначительное влияние на величину энергетического барьера исследуемой реакции ($\Delta H^\ddagger = 72.9 \div 79.5$ кДж/моль в зависимости от электронных свойств заместителя). Заметно больший эффект оказывают *мета*-заместители (63.7 \div 82.5 кДж/моль для 3-замещенных и 60.1 \div 86.3 кДж/моль для 5-замещенных ArNOO). При замещении R в положении 6 наблюдается некоторое понижение ΔH^\ddagger в сравнении с *пара*-замещением, а в ряде случаев (F, NH₂, CN) – повышение активационного барьера ($\Delta H^\ddagger = 57.8 \div 85.3$ кДж/моль). Наибольшее отклонение активационного барьера реакции от ΔH^\ddagger незамещенного фенилнитрозооксида наблюдается при наличии заместителя в положении 2 ароматического кольца ($\Delta H^\ddagger = 29.3 \div 71.5$ кДж/моль). При этом обращает на себя внимание тот факт, что заместители любой электронной природы понижают величину ΔH^\ddagger по сравнению с незамещенным фенилнитрозооксидом.

Исследуемое превращение в ароматических нитрозооксидах является примером химической реакции, в которой возможно проявление всех эффектов заместителей – стерического, индукционного, резонансного. При построении корреляционных зависимостей «реакционная способность – структура» для рядов соединений, отличающихся только заместителями, часто используют подходы, использующие эмпирически подобранные константы заместителей. Широко известным приемом является поиск корреляционных зависимостей с помощью трехпараметрового уравнения Тафта [99]:

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s + \psi, \quad (16)$$

где k и k_0 — константы равновесия или скорости для данного и стандартного соединений соответственно, σ^* — индуктивная константа заместителя, ρ^* — мера чувствительности реакции к индуктивным эффектам, E_s – стерическая постоянная заместителя, δ – мера чувствительности реакции к стерическим эффектам. Параметр ψ представляет собой суммарное резонансное составляющее за вычетом гиперконъюгационного вклада:

$$\psi = \rho_\psi \sigma_\psi + \rho_R \sigma_R,$$

где σ_ψ и σ_R - постоянные заместителей, характеризующие их способность к неполярному и полярному сопряжению, ρ_ψ и ρ_R соответствующие постоянные реакционной серии [100]. Значения стерических констант, «включающие» в себя гиперконъюгационную составляющую, определены главным образом из реакций кислотного гидролиза эфиров карбоновых кислот или этерификации [101].

Связь константы скорости с термодинамическими потенциалами определяется Уравнением Эйринга или в логарифмической форме

$$\log k = \log \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{2.303RT} = \left(\log \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303RT} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303RT} \quad (17)$$

Подстановка этого уравнения в 16 и предположение, что выражение в скобках, представляющее собой логарифм предэкспоненциального множителя, мало меняется с изменением *орто*-заместителя, приводит к уравнению

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \alpha \cdot \rho^* \sigma^* + \alpha \cdot \delta E_s + \alpha \cdot \psi, \quad (18)$$

$$\alpha = -2.203RT \quad (19)$$

Значения индуктивных и стерических констант заместителей взяты из разных источников и представлены в Приложении В.

Анализ изменения ΔH^\ddagger в ряду *пара*-замещенных *ArNOO*. При наличии заместителя в *пара*-положении (4-R-C₆H₄NOO) структура нитрозооксида (бензольное кольцо и NOO-фрагмент) сохраняет планарность. По отношению к реакционному центру *орто*-циклизации (*орто*-атом углерода относительно нитрозооксидной группировки), заместитель R находится в *мета*-положении, что, как правило, предполагает слабое влияние на реакционную способность. Этот вывод согласуется с узким диапазоном рассчитанных величин ΔH^\ddagger (Таблица 25) и небольшой величиной изменения энтальпии активации внутримолекулярной перегруппировки (± 3 кДж/моль) в сравнении с незамещенным фенилнитрозооксидом.

Анализ изменения ΔH^\ddagger в ряду *мета*-замещенных *ArNOO*. При наличии заместителя в *мета*-положениях (как в 3-, так и в 5-) планарность структуры *ArNOO* также не нарушается (Рисунок 44). Несмотря на небольшой диапазон изменения энтальпий активации *орто*-циклизации во всем ряду исследуемых структур (20 - 25 кДж/моль), наблюдается корреляция между данными величинами 3- и 5-замещенных *ArNOO* (Рисунок 44).

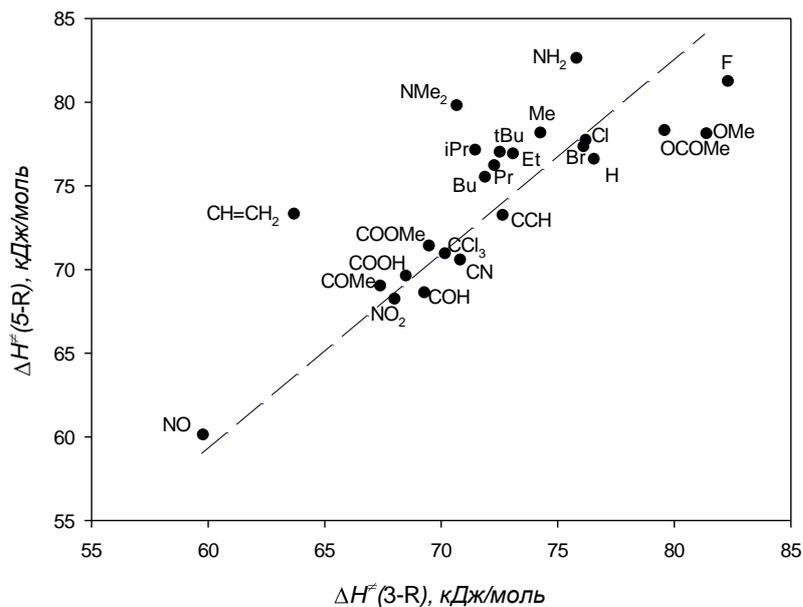


Рисунок 44 - Корреляционная зависимость между энthalпиями активации реакции *орто*-циклизации 3- и 5-замещенных ArNOO

Из-за непосредственной близости заместителя в положении 3 к реакционному центру *орто*-циклизации очевидно проявление его стерического эффекта, тогда как в положении 5 он сведен к нулю. Это позволяет исследовать зависимость энthalпии активации внутримолекулярной перегруппировки только от электронных эффектов заместителя. Положение 5 является *пара*-положением по отношению к реакционному центру *орто*-циклизации. Корреляционная зависимость между σ° индуктивными константами *пара*-заместителей и активационным барьером *орто*-циклизации 5-замещенных ArNOO представлена на Рисунке 45.

Следует учесть, что в исследуемом ряду R имеются заместители, содержащие кратную связь. Следовательно, общий электронный эффект заместителя может быть совокупностью индуктивной и резонансной составляющих. Однако, количество имеющихся данных о резонансных константах для исследуемого ряда заместителей недостаточно для регрессионного анализа. В связи с этим, нами была использована количественная характеристика резонансных свойств заместителей по величине энергии сопряжения заместителя с ароматическим кольцом E_s . Проводится расчет теплового эффекта гомодесмических реакций – формальных превращений, в которых число связей каждого типа в реагентах и продуктах остается неизменным и происходит только перераспределение связей [102].

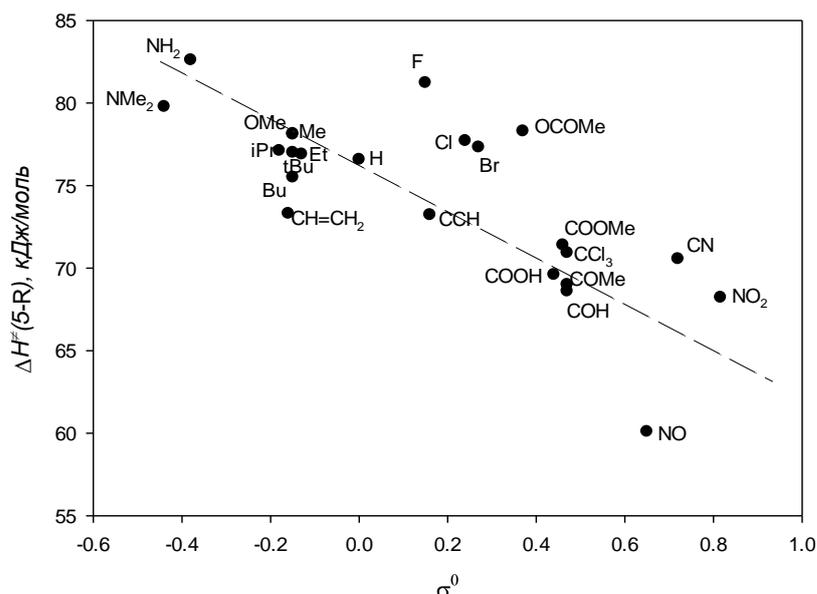
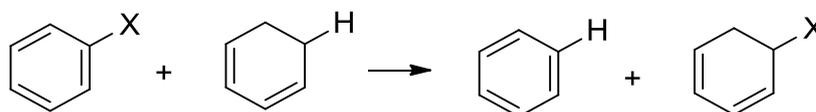


Рисунок 45 - Корреляционная зависимость между индуктивными константами заместителей σ^0 и энтальпией активации реакции *орто*-циклизации 5-замещенных ArNOO

Применительно к нашей задаче значение теплового эффекта гомодесмической реакции есть энергия сопряжения заместителя с ароматическим кольцом. Нами была использована следующая гомодесмическая реакция:



Данные об энергиях сопряжения всех заместителей приведены в Приложении В. Для регрессионного анализа было использовано следующее уравнение:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \alpha \cdot \rho^0 \sigma^0 + \alpha \cdot \rho^R \sigma^R, \quad (20)$$

где σ^0 – индуктивная константа заместителя, $\sigma^R = E_c/\alpha$ – константа заместителя, характеризующая его способность к сопряжению, ρ^0 , ρ^R – мера чувствительности реакции к индуктивному и резонансному эффектам соответственно. Свободный член Уравнения 20 – $\Delta H_0^\ddagger = (77.5 \pm 0.8)$ кДж/моль – величина энтальпии активации незамещенного фенилнитрозооксида согласуется с данными Таблицы 30; $\rho^0 = (2.0 \pm 0.3)$, $\rho^R = (-0.17 \pm 0.05)$. Наибольшее отклонение от результатов корреляционного анализа наблюдается для R = -NO (7.1 кДж/моль), -F (5.5 кДж/моль), -CCl₃ (3.4 кДж/моль).

Анализ изменения ΔH^\ddagger в ряду орто-замещенных ArNOO. Как было отмечено выше, энергетический барьер орто-циклизации 2-замещенных ArNOO характеризуется самым широким диапазоном изменения ΔH^\ddagger (~ 42 кДж/моль). В некоторых случаях это обусловлено специфическими эффектами строения нитрозооксидов. Например, обращает на себя внимание существенная разница в величинах ΔH^\ddagger орто-циклизации для 2-NH₂C₆H₄NOO и 2-Me₂NC₆H₄NOO (Таблица 25). Резкое возрастание барьера активации в 2-NH₂C₆H₄NOO обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода аминогруппы и терминальным атомом кислорода нитрозооксидного фрагмента (Рисунок 46), препятствующим атаке последнего на орто-атом углерода ароматического кольца. В связи с этим, данные о 2-NH₂C₆H₅NOO не использовались нами при анализе реакционной способности нитрозооксидов от свойств заместителей.

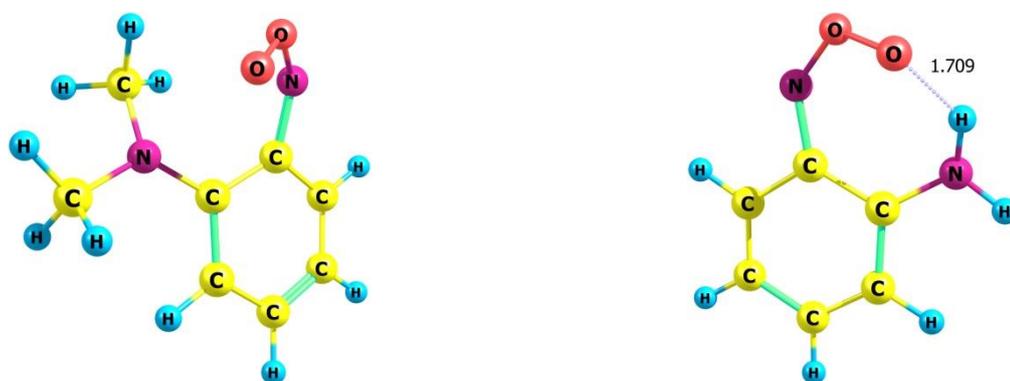


Рисунок 46 - Структуры 2-Me₂NC₆H₄NOO и 2-NH₂C₆H₄NOO

Одной из причин существенного понижения активационного барьера орто-циклизации в син-цис-изомере орто-ArNOO является нарушение планарности структуры молекулы. В результате стерического влияния орто-заместителя нитрозооксидная группа выходит из плоскости бензольного кольца, тем самым приближая геометрическое строение молекулы к переходному состоянию орто-циклизации (Рисунок 47, з, д), что приводит к уменьшению активационного барьера реакции. В соответствии с постулатом Хэммонда, в син-конформере орто-ArNOO реализуется «раннее» переходное состояние с меньшей энергией активации по сравнению с анти-формой, мета- или пара-замещенным фенилнитрозооксидом. Таким образом, нарушение планарности ArNOO может служить мерой реакционной способности нитрозооксида в реакции орто-циклизации. 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 с использованием визуализатора ChemCraft [89]. На Рисунке 47, в, е показан результат совмещения.

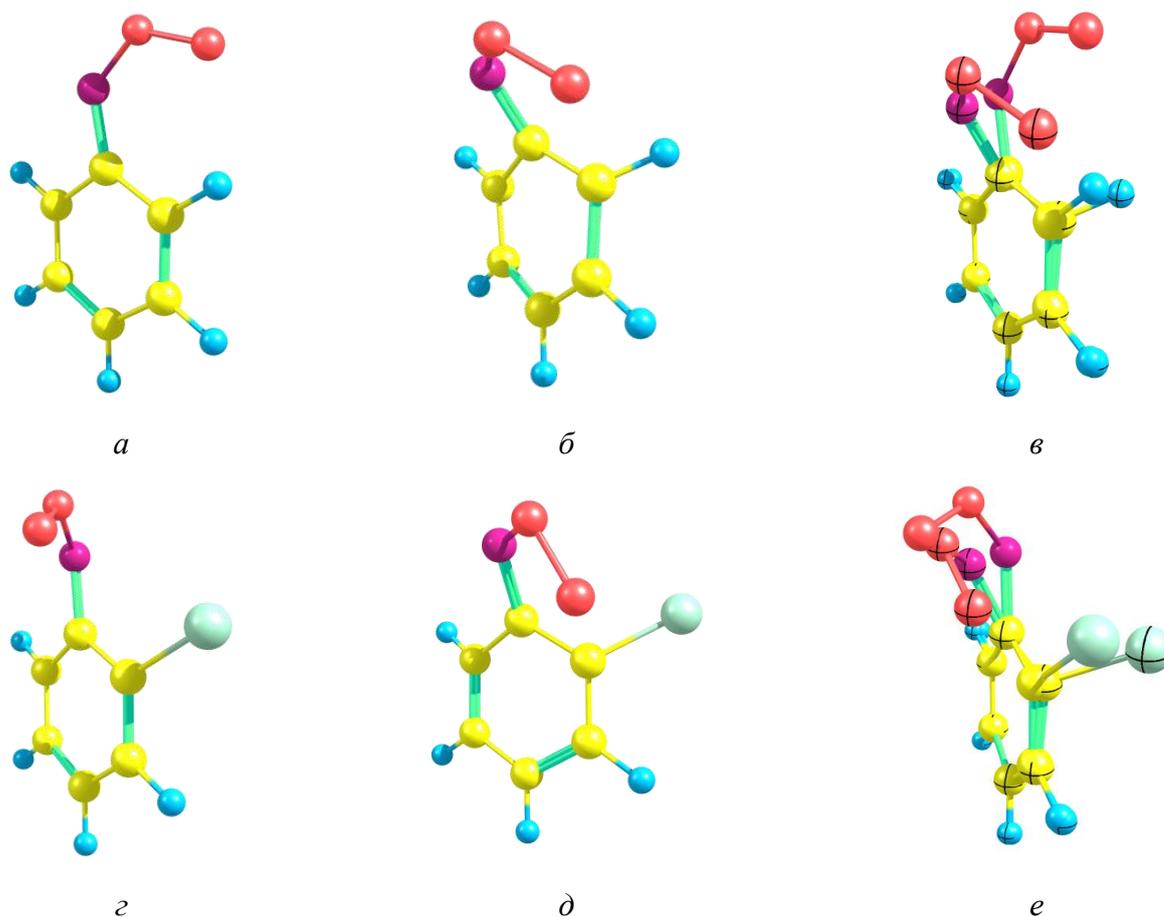


Рисунок 47 - Структуры незамещенного (*a* – C_6H_5NOO плоского строения, *b* – переходное состояние *орто*-циклизации) и замещенного (*г* – $2-ClC_6H_4NOO$ неплоского строения, *д* – переходное состояние *орто*-циклизации). *в*, *е* – результат совмещения структур исходного и переходного состояний незамещенного и замещенного фенилнитрозооксида соответственно

Количественной мерой отклонения выбрано расстояние $r(N..N)$ между атомами азота NOO-группы в молекуле и переходном состоянии. Эта величина различна для изомеров нитрозооксидов **A** и **B**, поэтому в корреляции ΔH^\ddagger от $r(N..N)$ (Рисунок 48) использованы данные для обоих изомеров (Приложение Б). Видно, что чем больше значение параметра $r(N..N)$, то есть, чем меньше отклонение $ArNOO$ от планарной структуры, 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.

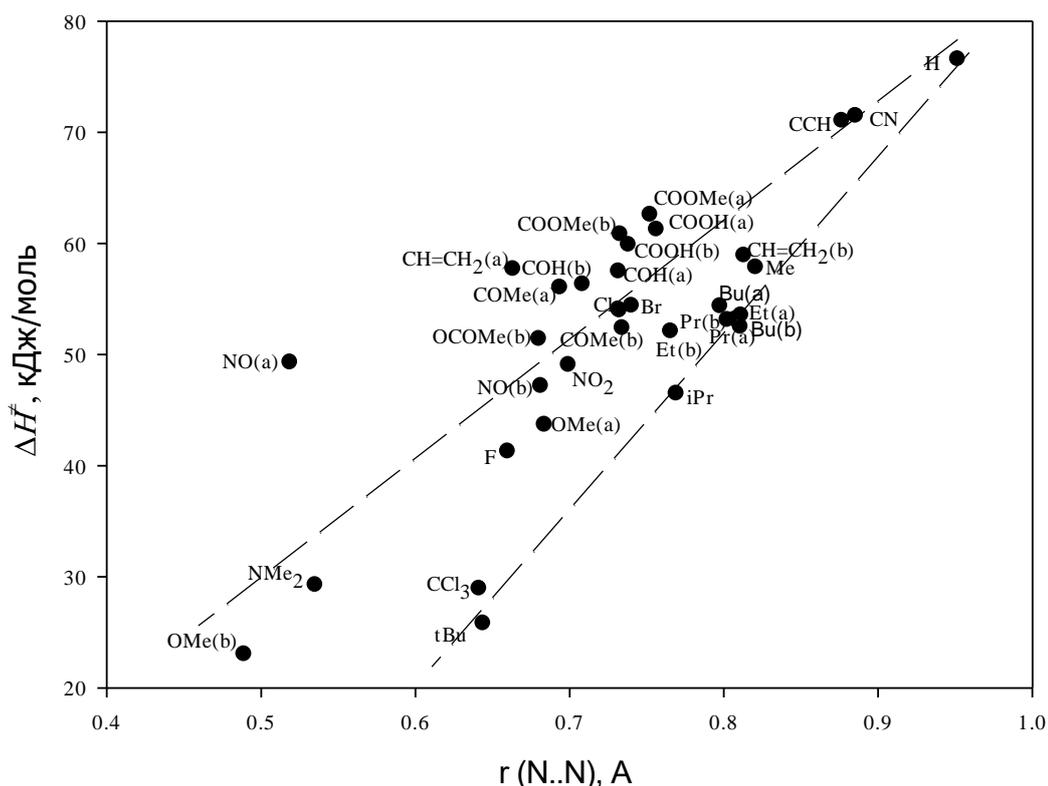


Рисунок 48 - Зависимость энthalпии активации *орто*-циклизации *цис-син*-ArNOO от геометрического параметра $r(N..N)$

Интересно отметить, что зависимость ΔH^\ddagger от $r(N..N)$ для алкильных заместителей имеет несколько отличающийся тангенс угла наклона. Возможно, это говорит о том, что в данном типе заместителей электронные эффекты, влияющие на реакционный центр, минимальны. Величины ΔH^\ddagger для -Et, -Pr и -Bu практически не отличаются, поскольку увеличение длины цепи в случае линейных заместителей не усиливает пространственных затруднений для *орто*-атаки атома углерода бензольного кольца нитрооксидной группой. 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 ($r^2 = 0.94$) (Рисунок 49).

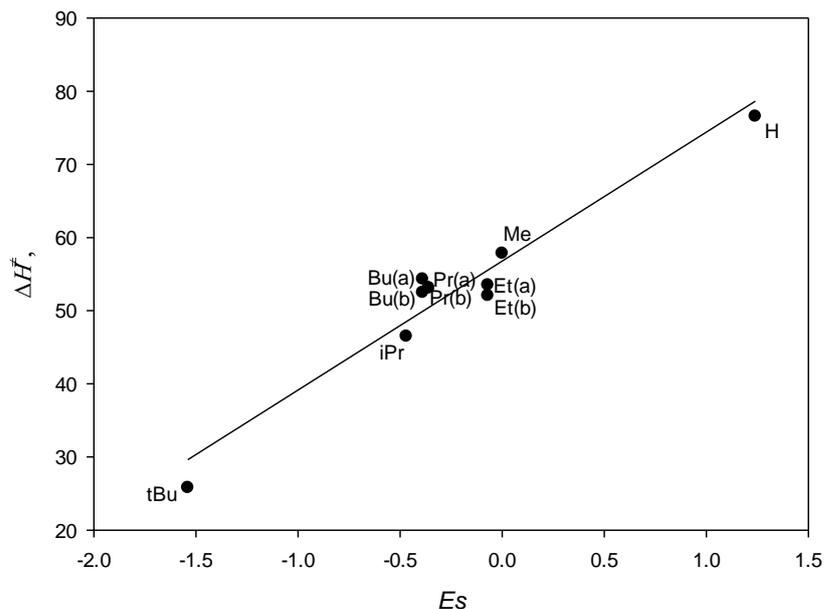


Рисунок 49 - Зависимость величин E_s и активационного барьера *орто*-циклизации алкил-замещенных ароматических нитрозооксидов

Этот эффект аналогичен эффекту Торпа-Ингольда или гем-диметилового эффекта [103]. Однако природа эффекта Торпа-Ингольда заключается в основном в увеличении напряжения в реагенте, что повышает его химический потенциал и, следовательно, реакционную способность. В нашем случае инвертированный стерический эффект связан не только с повышением напряжения в молекуле (что также верно), но и со смещением системы по координате реакции к точке переходного состояния (что не является необходимым в гем-диметиловом эффекте). Схематично особенности инвертированного стерического эффекта можно изобразить и интерпретировать в рамках постулата Хэммонда: объемный заместитель способствует реализации раннего переходного состояния и, следовательно, ускоряет реакцию (Рисунок 50).

Из полученной зависимости определены регрессионные коэффициенты: $\Delta H^\ddagger_0 = (56.8 \pm 1.1)$ кДж/моль, что в пределах погрешности вычислений совпадает с расчетной энтальпией активации для 2-метил-нитрозооксида (Таблица 25), в ряду стерических констант метильный заместитель является точкой отсчета, $E_s = 0$ (Таблица 25, $\Delta H^\ddagger = 57.8$ кДж/моль). Величина δ вычислена с учетом коэффициента α , $\delta = -3.1 \pm 0.3$.

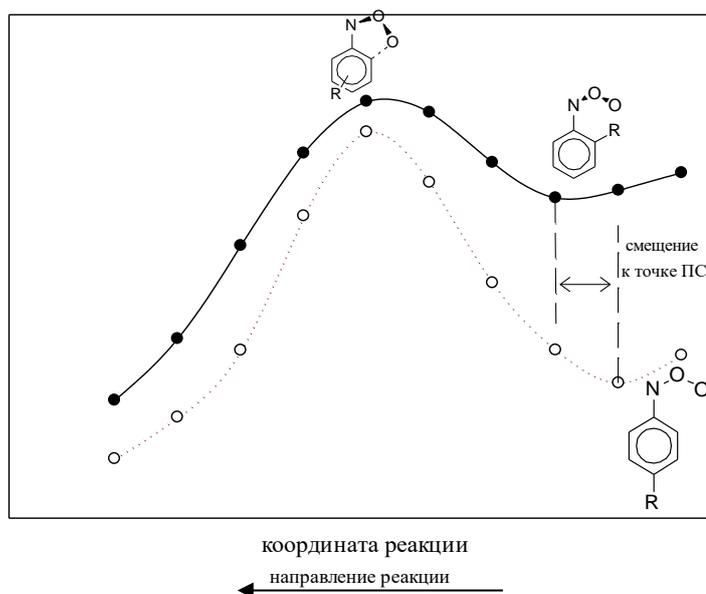


Рисунок 50 - Схематическое изображение инвертированного стерического эффекта *орто*-заместителя R

В случае 6-замещенных ArNOO, несмотря на то, что заместитель и нитрозооксидная группа *анти*-ориентированы по отношению друг к другу для некоторого числа заместителей также наблюдается нарушение планарности нитрозооксидного фрагмента и бензольного кольца. Аналогичный для 2-R-C₆H₄NOO регрессионный анализ показывает отсутствие зависимости между величинами ΔH^\ddagger *орто*-циклизации 6-R-C₆H₄NOO и параметра $r(N..N)$. Использование двухпараметрового уравнения с включением индуктивных констант заместителя также не приводит к удовлетворительному результату. Интересно отметить, что для алкильных заместителей также наблюдается линейная зависимость энтальпии активации от стерических констант заместителей. Пространственная разделенность этих фрагментов снижает наблюдаемый стерический эффект, что отражается в примерно трехкратном уменьшении константы реакционной серии:

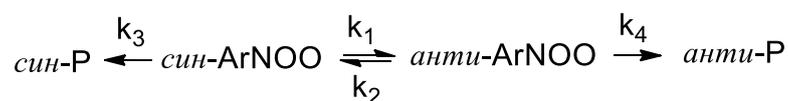
$$\Delta H^\ddagger_0 = (72.9 \pm 0.7) \text{ кДж/моль,}$$

$$\delta = -1.2 \pm 0.2,$$

$$r = 0.96.$$

Наблюдаемая реакционная способность замещенных арилнитрозооксидов позволяет прогнозировать предпочтительный ход *орто*-циклизации в сопряженных парах 3/5 и 2/6

изомеров. Если исключить возможность *цис/транс*-изомеризации ArNOO, приведенная схема *орто*-циклизации имеет следующий вид:



Если равновесие устанавливается намного быстрее, чем происходит *орто*-циклизация, тогда соотношение произведения син Р/анти Р должно подчиняться тривиальной комбинации элементарных констант скорости:

$$\frac{\text{син} - \text{Р}}{\text{анти} - \text{Р}} = \frac{k_3 \cdot k_2}{k_1 \cdot k_4} \quad (21)$$

Нами проведен расчет по Уравнению (21), а также осуществлено прямое кинетическое моделирование данной схемы реакции для получения отношения *син-Р/анти-Р* (Приложение Г). Полученные результаты позволяют сделать следующие замечания о реакционной способности ArNOO и региоселективности *орто*-циклизации:

1. При анализе возможного направления *орто*-циклизации ArNOO необходимо учитывать *син/анти*-конформационные преобразования.
2. Равновесие устанавливается быстро, так что вероятность образования продукта может быть рассчитана в квазиравновесном приближении.
3. Изомеризация 3-ArNOO является несколько более предпочтительной в 3/5 изомеров. Это также видно на Рисунке 44. Если мы рассмотрим соотношение барьеров активации *орто*-циклизации 3 и 5-замещенного ArNOO, то биссектриса соответствует единице. Соответственно, введение электроакцепторного заместителя в положение 3 дает большую вероятность образования антипродукта ($\Delta H^\ddagger_{3-R}/\Delta H^\ddagger_{5-R} < 1$)
4. Изомеризация 2-ArNOO гораздо более вероятна в 2/6 изомерах (исключение составляют нитрозооксиды с заместителями COOH и COOMe)

3.8 Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов

В данном разделе на примере двух производных ароматических нитрозооксидов показана необходимость учета конформационных превращений при описании их реакционной способности и состава продуктов. Результаты, полученные как экспериментальными, так и теоретическими методами, опубликованы в журнале органической химии. [104] В

диссертационной работе подробно представлены данные только теоретических расчетов, выполненных автором.

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 исследованы кинетические закономерности распада нитрозооксидов в ацетонитриле. Было зарегистрировано образование нескольких изомерных форм нитрозооксидов (в случае **2a** четыре частицы, в случае **2b** – три) с различающейся реакционной способностью (Рисунок 51).

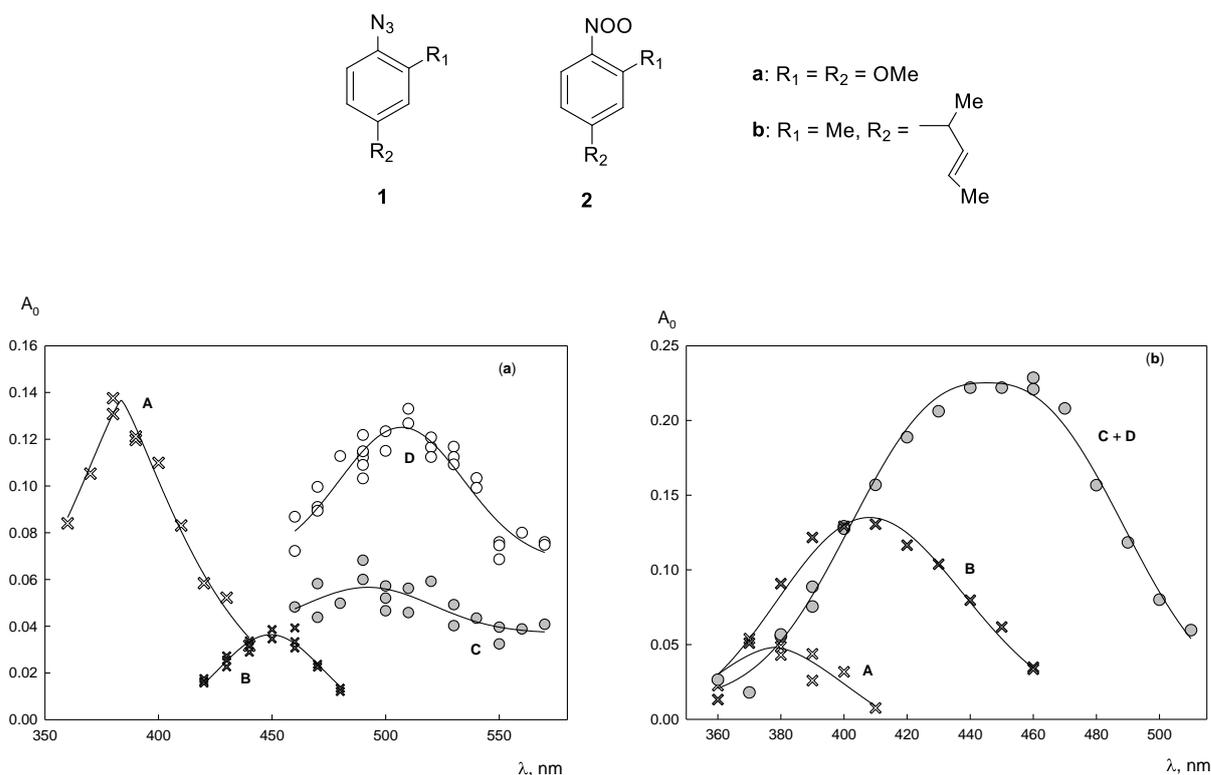
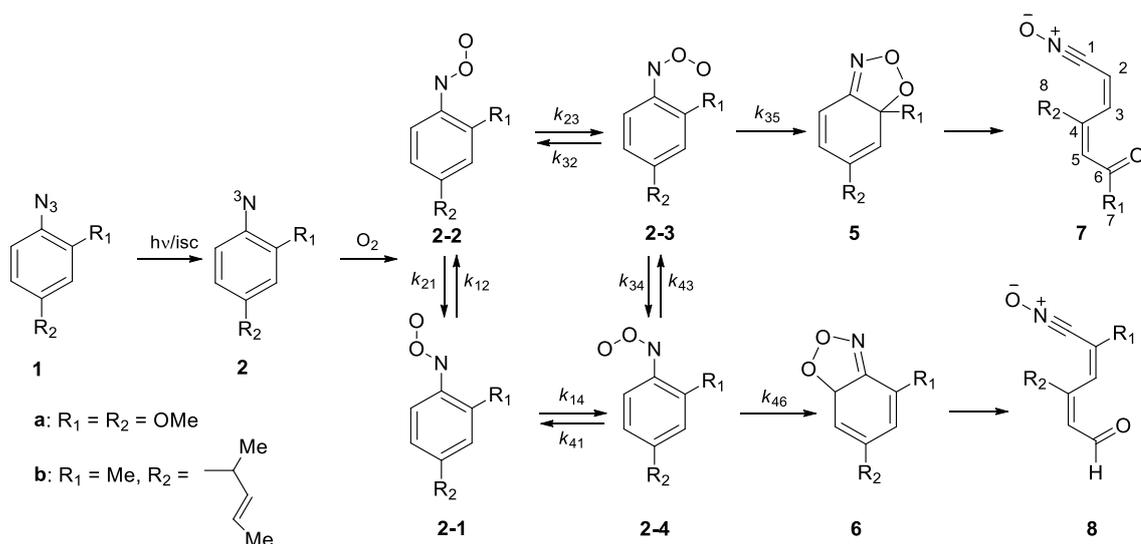
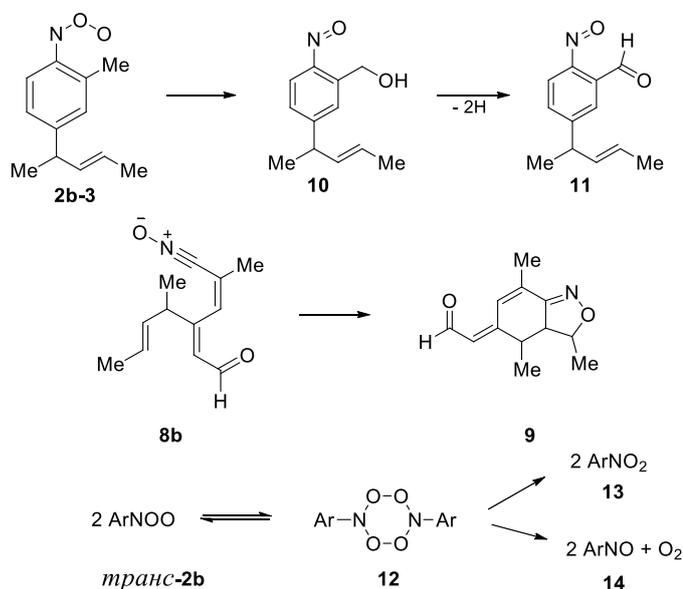


Рисунок 51 - Спектры поглощения частиц, образующихся в результате импульсного фотолиза азидов **1a** (а) и **1b** (б) (2.5×10^{-4} М) в насыщенном кислородом ацетонитриле. $T = 295$ К

Исходя из результатов, полученных ранее при исследовании механизма гибели изомерных форм ароматических нитрозооксидов [62, 64, 66, 105], предполагалось, что конечными продуктами мономолекулярных трансформаций четырех изомеров нитрозооксида **2a** и **2b** будут два изомерных нитрилоксида **7** и **8** (Рисунок 52). Однако было обнаружено, что при фотоокислении азида **1a** происходит образование единственного продукта **7** – продукта циклизации *цис/син*-формы нитрозооксида (Рисунок 52).

Рисунок 52 - Предполагаемый механизм фотоокисления азидов **1a** и **1b**

При наличии метильного заместителя в *орто*-положении ароматического кольца (**2b**) механизм реакции расходования арилнитрозооксидов значительно усложняется: к ожидаемой реакции *орто*-циклизации *цис*-формы (продукт **8**, который далее трансформируется в оксим **9**) добавляется окисление метильной группы нитрозооксидным фрагментом с образованием нитрозобензилового спирта **10**, а также образование нитро- (**13**) и нитрозосоединений (**14**) в результате рекомбинации *транс*-изомеров **2b** (Рисунок 53).

Рисунок 53 - Предлагаемая схема трансформации *цис*/*син*-формы нитрозооксида **2b** в конечные продукты **9-14**

Кроме того, экспериментальной группой лаборатории химической кинетики в температурном интервале 251–343 К были изучены температурные зависимости констант скорости расщедования зарегистрированных интермедиатов. Полученные аррениусовские параметры приведены в Таблице 26.

Таблица 26 - Кинетические параметры реакции расщедования интермедиатов фотоокисления азидов **1a** и **1b** в ацетонитриле [k (с⁻¹), E_a (кДж/моль)].

ArN ₃	Интермедиаты фотоокисления							
	A		B		C		D	
	log k_0	E_a	log k_0	E_a	log k_0	E_a	log k_0	E_a
	T = 263–314 К		T = 254–303 К		T = 272–343 К		T = 272–313 К	
	[0.14 ± 0.01] ^a		[(3.1 ± 1) × 10 ³] ^a		[1.63 ± 0.08] ^a		[0.77 ± 0.04] ^a	
1a							8.5 ± 0.3	49 ± 1
	0.5 ± 0.1	7.8 ± 0.7	8.8 ± 0.2	30 ± 1	8.1 ± 0.3	44 ± 2	T = 313–343 К	
							17.5 ± 0.6	102 ± 4
	C + D							
1b	T = 284–324 К		T = 251–333 К		T = 295–343 К		T = 251–295 К	
	[0.10 ± 0.01] ^a		[75 ± 2] ^a		[0.50 ± 0.01] ^a			
	-4.5 ± 0.8	-19 ± 4	9.1 ± 0.1	41 ± 1	12.0 ± 0.3	70 ± 2	1.3 ± 0.2	10.2 ± 0.9

^a Константы скорости расщедования интермедиатов при T = 296 ± 2 К.

Для объяснения описанных выше закономерностей нами были проведены DFT расчеты всех конформационных форм нитрозооксидов **2a** и **2b** (**2-1** – **2-4**, Рисунок 52), первичных продуктов мономолекулярной гибели нитрозооксидов **5**, **6** (Рисунок 52), а также переходных состояний исследуемых превращений.

В **2a**, помимо вращения нитрозооксидной группы по связям N-O и C-N, определяющего существование четырех конформеров (Рисунок 54), возможно свободное вращение *орто*- и *пара*-ориентированных метокси-заместителей вокруг C-O связи. Поскольку ArNOO образуются из соответствующих триплетных нитренов, оптимальная ориентация обеих метокси-групп установлена для 2,4-диметоксифенилнитрена (Рисунок 54, структура Б) и использована далее для исследования конформационных превращений **2a**.

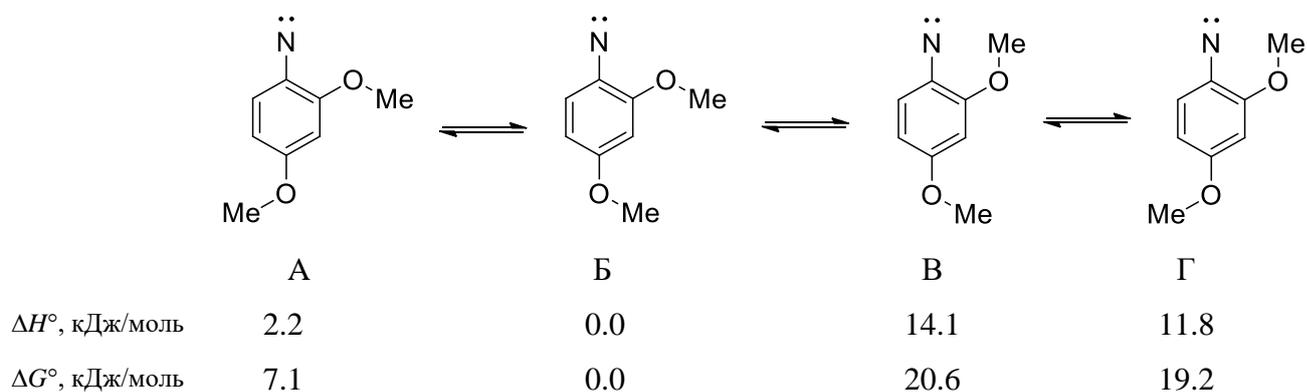


Рисунок 54 - Относительная энтальпия и энергия Гиббса изомеров 2,4-диметоксифенилнитрена

Строение всех конформеров нитрозороксида **2a** показано на Рисунке 55. Структурной особенностью *цис/син*-изомера **2a-3** является нарушение планарности нитрозооксидного фрагмента относительно π -ароматической системы вследствие стерического отталкивания NOO и метокси-группы в *орто*-положении. В остальных случаях планарность NOO-фрагмента сохраняется. Установлено, что *цис*- и *транс*-состояния **2a** имеют близкую энергию. Данный факт согласуется с результатами расчета для серии *пара*- и *орто*-замещенных фенилнитрозооксидов, представленных в разделах 3.3 – 3.5 диссертационной работы. Термодинамически наиболее стабильным конформером **2a** является *цис/анти*-изомер **2a-4**, наименее стабильна структура **2a-3**, что, безусловно, связано со стерическим эффектом. Структурные особенности и относительные энергии конформеров **2b** во многом схожи с таковыми в **2a**. Единственное заслуживающее упоминание отличие – это наибольшая термодинамическая стабильность *транс/анти*-изомера **2b-1**, хотя относительные энергии *цис*- и *транс*-форм, как и для других нитрозооксидов, различаются не очень сильно. *Орто*-эффект метильной группы в **2b** менее выражен, чем эффект метоксильной группы в **2a**, однако *цис/син*-изомер **2b-3** также является наименее стабильным ($\Delta G^\circ = 22.4$ кДж/моль).

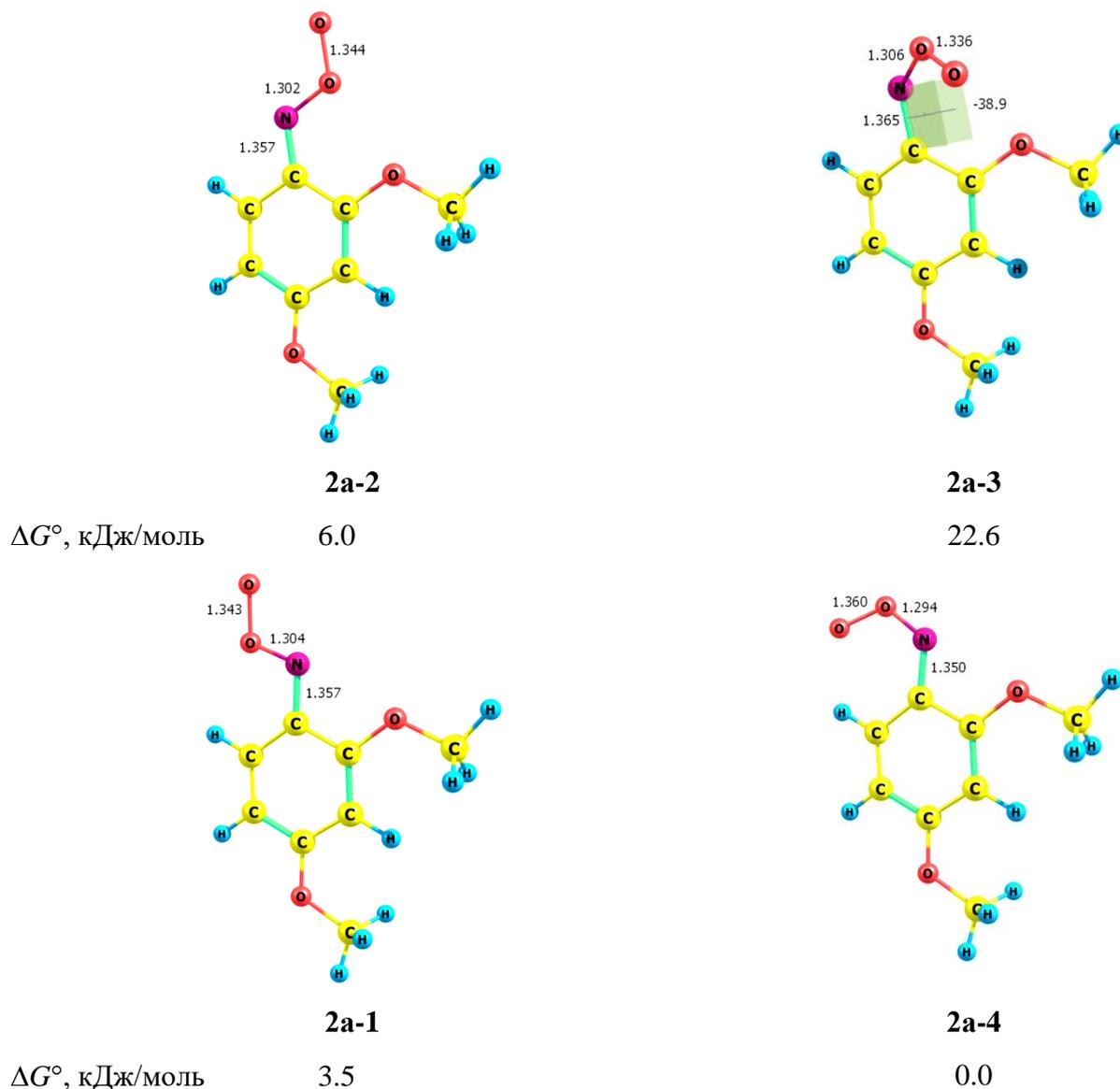


Рисунок 55 - Стабильные конформеры 2,4-диметоксифенилнитрозооксида. Приведены стандартные энергии Гиббса конформеров относительно **2a-4**

Отдельного обсуждения заслуживает образование бензилового спирта **10**, запускающего дальнейшую цепочку окислительных превращений в альдегид **11** и димер **12** (Рисунок 53). Следует отметить, что данный тип трансформации нитрозооксидов обнаружен нами впервые. Теоретическое моделирование процесса образования **10**, выполненное в приближении M06-L/6-311+G(d,p), иллюстрируется Рисунок 56. Очевидно, что реагирующей формой **2b** является *цис/син*-изомер, а первичной стадией этого механизма является отрыв H-атома *орто*-метильной группы терминальным атомом кислорода нитрозооксидного фрагмента. Благоприятными условиями для протекания этого превращения являются пространственная сближенность реакционных центров, высокий химический потенциал нитрозооксида и пониженная прочность C-H связи вследствие возможности стабилизации интермедиата за счет перестройки π -системы

молекулы. Найдено, что энтальпия активации отрыва Н-атома составляет 48.2 кДж/моль, что хорошо согласуется с энергией активации гибели формы **В 2b** (Таблица 26).

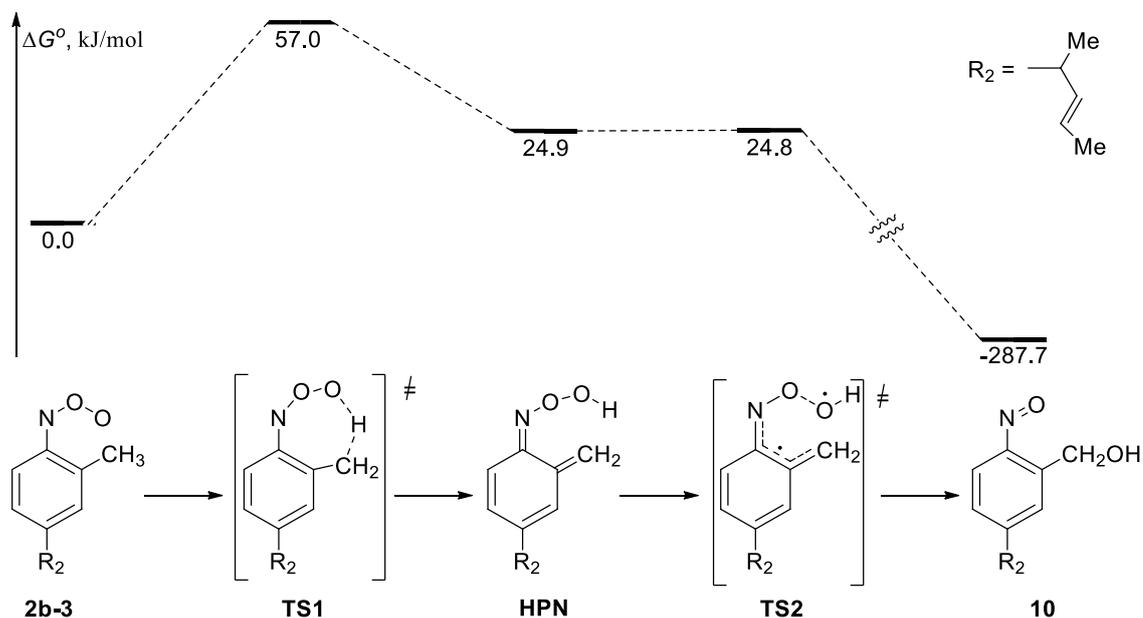


Рисунок 56 - Энергетическая диаграмма образования {5-[(2E)-1-метилбут-2-ен-1-ил]-2-нитрозофенил}метанола **10**. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM.

Продуктом отрыва Н-атома является *син*-изомер гидропероксинитрена **HPN**, в котором образована цепочка из трех электроотрицательных атомов, связанных друг с другом одинарной ковалентной связью, =N-O-OH. Подобные структуры, а именно =N-CH₂-O-OH, образуются при взаимодействии формальгидазона (CH₂=N-NH₂) с синглетным кислородом [106]. В этом отношении **HPN** является аналогом триоксидов RO-O-OR и гидротриоксидов RO-O-OH, свойства которых подробно описаны в [107]. Соединения такого рода крайне нестабильны вследствие дестабилизирующего отталкивания неподеленных электронных пар соседних атомов и легко распадаются преимущественно по гомолитическому механизму [108-110]. Действительно, конформационное вращение вокруг O-O связи в **HPN** и образование термодинамически более выгодной *анти*-формы интермедиата сопровождается преодолением малого активационного барьера (**TS2** на Рисунке 56, $\Delta H^\ddagger = 1.1$ кДж/моль, расчет для газовой фазы) и существенным удлинением пероксидной связи (1.573 Å). Тест на стабильность волновой функции *анти*-изомера указывает на значительную спиновую поляризацию в молекуле. Однако, реоптимизация строения *анти*-формы **HPN** с учетом неэквивалентности α - и β -электронных систем приводит сразу к бензиловому спирту **10**. Таким образом, активационный барьер конформационного превращения гидропероксинитрена **TS2** является, по существу, активационным барьером изомеризации **HPN** в **10**. Учет сольватационных эффектов снижает

величину этого барьера до нуля (Рисунок 56). В целом, результаты теоретического моделирования новой реакции изомеризации нитрозооксидов согласуются с экспериментальными данными и свидетельствуют, что лимитирующей стадией реакции изомеризации **2b-3** в **10** является внутримолекулярный отрыв H-атома в **2b-3**, а последующая быстрая трансформация **HPN** в стабильный продукт **10** протекает по скрытно-радикальному механизму.

Спектральные свойства и идентификация изомеров. Очевидно, что описанное выше спектральное обнаружение нескольких частиц, образующихся при фотолизе **1a** (**1b**) в аэрированном растворе ацетонитрила, обусловлена существованием конформеров **2a** (**2b**) (Рисунок 52). Для отнесения регистрируемого оптического поглощения к конкретной структуре методом TD-DFT рассчитаны электронные спектры конформеров, спектральные характеристики длинноволновых S-S переходов с максимальной силой осциллятора f_{osc} (Таблица 27).

Результаты теоретических расчетов электронных спектров разумно согласуются с наблюдаемой спектральной картиной (Рисунок 51), поэтому установление соответствия между экспериментальными оптическими спектрами и конформерами нитрозооксидов не вызывает затруднения. Рассмотрим отнесения наблюдаемых спектральных полос к конкретным изомерам на примере нитрозооксида **2a**. Ранее было установлено [29], что максимумы спектров поглощения *цис*-изомеров *пара*-замещенных фенилнитрозооксидов смещены в коротковолновую область по сравнению с λ_{max} для *транс*-изомеров. Поэтому можно утверждать, что частица **A**, максимум поглощения которой приходится на ~ 380 нм (Рисунок 51, а) является *цис/анти*-изомером **2a-4**. Кроме того, этот изомер термодинамически наиболее устойчив, что объясняет низкую величину константы скорости расщепления интермедиата **A**, поглощающего свет в области 350 – 440 нм (Таблица 27). Напротив, частица **B**, спектр поглощения которой также находится в коротковолновом диапазоне с $\lambda_{max} \sim 450$ нм (Рисунок 51, а), гибнет быстрее остальных, что соответствует активированному стерическим взаимодействием *цис/син*-изомеру **2a-3**. Важно отметить, что TD-DFT расчеты спектральных свойств *цис*-изомеров хорошо согласуются с экспериментом как по положению λ_{max} , так и по наблюдаемому батохромному сдвигу максимума поглощения для **2a-3** (Таблица 27).

Интермедиаты **C** и **D** со слабо различающимися спектрами поглощения (Рисунок 51, а) и умеренной реакционной способностью (Таблица 27) отнесены нами к *транс/син*- и *транс/анти*-изомерам. Оценки термодинамической стабильности *транс*-изомеров **2a** (Рисунок 55) не противоречат такому отнесению. TD-DFT расчеты для **2a-1** и **2a-2** завышают энергию электронного перехода и, соответственно, занижают расчетную величину λ_{max} . Подобная закономерность при расчете электронных спектров нитрозооксидов отмечалась нами ранее [111].

Причина наблюдаемого отклонения на настоящий момент неясна, отметим только, что использование других функционалов плотности и усложнение базисного набора, явный учет эффекта сольватации методом супермолекулы не улучшают ситуацию значимым образом. Еще один результат, заслуживающий внимания, состоит в заметном уменьшении силы осциллятора S-S перехода в *цис/син*-изомере (Таблица 27). Естественным объяснением наблюдаемого эффекта является нарушение планарности **2а-3** изомера (Рисунок 55) и уменьшение сопряжения нитрооксидной группы с ароматическим кольцом.

Аналогичное спектральное отнесение было проведено для всех изомеров нитрооксида **2b**, результаты представлены в Таблице 27.

Таблица 27 - TD-DFT моделирование электронных спектров конформеров нитрооксидов. ^a

Конформер	M06-L		mPWPW91		Эксперимент
	λ_{\max} , нм	f_{osc}	λ_{\max} , нм	f_{osc}	
2a					
2-1 (<i>транс/анти</i>)	407	0.302	453	0.500	510
2-2 (<i>транс/син</i>)	386	0.368	424	0.568	490
2-3 (<i>цис/син</i>)	403	0.214	438	0.263	450
2-4 (<i>цис/анти</i>)	361	0.385	393	0.441	380
2b					
2-1 (<i>транс/анти</i>)	403	0.549	429	0.531	440
2-2 (<i>транс/син</i>)	384	0.590	409	0.585	440
2-3 (<i>цис/син</i>)	406	0.228	432	0.222	410
2-4 (<i>цис/анти</i>)	359	0.465	381	0.462	380

^a Расчет в приближении DFT/6-311+G(d, p) + IEFPCM, f_{osc} – сила осциллятора.

Кинетическое моделирование. Таким образом, при импульсном фотолизе азидов **1a** и **1b** генерируются четыре изомерные формы соответствующего нитрооксида **2a** (**2b**), расходующиеся с разными скоростями и приводящие к соединениям различного строения: единственному продукту реакции – нитрилоксиду **7** в случае превращения **2a** (Рисунок 52), либо к структурам **9 – 14** для **2b**. Очевидно, изомеры нитрооксидов претерпевают конформационные превращения друг в друга, в результате чего измеряемая константа скорости гибели изомера является эффективной, т.е. описывает сложную совокупность элементарных превращений – конформационных и необратимых. Для подтверждения наших представлений совместно с сотрудниками лаборатории математической химии Института Нефтехимии и Катализа

проведено кинетическое моделирование процессов гибели нитрозооксидов в рамках механизма, показанного на Рисунке 52 и уточненного с учетом специфики реакционной способности данного нитрозооксида [112]. Все модельные расчеты проведены для комнатной температуры. Начальными условиями для решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), соответствующих схеме реакции, были начальные концентрации конформеров. Начальные концентрации определяли по начальным оптическим плотностям конформеров, найденным из экспериментальных данных, и величинам f_{osc} (Таблица 27), либо задавали равными 2.5×10^{-6} М (суммарная начальная концентрация конформеров всегда была равна 10^{-5} М). Для расчета констант скорости элементарных стадий методом M06-L/6-311+G(d,p) локализованы устойчивые состояния всех изомеров и переходные состояния всех превращений, найдены абсолютные величины G° всех состояний и определены свободные энергии Гиббса активации ΔG^\ddagger (Приложение Д). Константы скорости элементарных стадий вычисляли с помощью уравнения Эйринга (8). Решая систему ОДУ, восстанавливали кинетические кривые расходования конформеров, из которых находили эффективные константы расходования k_{eff} и сравнивали их с экспериментально определенными константами скорости. Затем изменяли набор элементарных констант скорости k_i путем варьирования величин G° всех конформеров и переходных состояний, вовлеченных в процесс гибели нитрозооксида, и повторно решали систему ОДУ. Кинетическое моделирование продолжали до тех пор, пока величины k_{eff} не совпали с экспериментальными константами скорости в пределах 1 – 3%. Решение системы ОДУ проведено в программе Matlab R2014a в рамках одностадийной схемы Розенброка 2-го порядка, методом оптимизации выбран хорошо зарекомендовавший себя в задачах химической кинетики генетический алгоритм [113].

Нитрозооксид 2a. Система ОДУ соответствует Рисунку 57, при этом единственным необратимым каналом расходования **2a** является внутримолекулярная циклизация *цис/син*-изомера в бициклический интермедиат **5**, который путем быстрого и согласованного распада по связям О-О и С-С пятичленного цикла дает конечный продукт **7**. Предварительные расчеты показали, что альтернативный вариант *орто*-циклизации *цис/анти*-изомера **2a-4** в интермедиат **6** характеризуется высоким значением ΔG^\ddagger и пренебрежимо малой вероятностью образования **6** и, далее, **8** (Рисунок 52). Эти результаты объясняют экспериментальный факт – обнаружение единственного продукта реакции **7**, поэтому при кинетическом моделировании схемы, изображенной на Рисунке 57, альтернативным направлением пренебрегали, полагая $k_{46} = 0$. Отметим, что такая ярко выраженная дифференциация направления внутримолекулярной циклизации нитрозооксидов полностью согласуется с результатами работы [71], в которой установлено сильное снижение активационного барьера *орто*-циклизации при введении в

атакуемое *орто*-положение метоксильного заместителя. Мы можем выделить две причины такого парадоксального, на первый взгляд, эффекта заместителя: во-первых, стерическое отталкивание *орто*-заместителей искажает планарное строение нитрозооксида (Рисунок 55), приближая его к строению переходного состояния *орто*-циклизации; во-вторых, образующийся нитрилоксид термодинамически более стабилен при наличии метокси-заместителя, поскольку при этом формируется устойчивая сложноэфирная группа (соединение **7**) в противовес менее стабильной альдегидной группе (соединение **8**), как это показано на Рисунке 52.

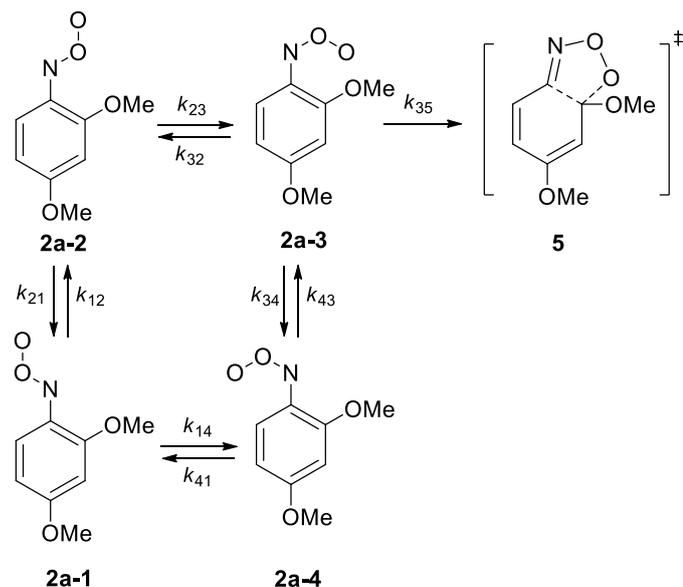


Рисунок 57 - Схема внутримолекулярных превращений нитрозооксида **2a**

Решение системы 5 пяти дифференциальных уравнений (4 пары конформационных превращений плюс необратимое расхождение **2a-3**) проводили с различными начальными условиями. Суммарная начальная концентрация **2a** составляла 10^{-5} М, а начальное распределение изомеров **2a-1**–**2a-4** было оценено из начальных оптических плотностей (Рисунок 51, а) и расчетных величин f_{osc} (Таблица 27), пропорциональных коэффициентам экстинкции изомеров: 0.30 : 0.18 : 0.34 : 0.17, соответственно. Кроме того, был проведен расчет с эквимолярным распределением всех изомеров, поскольку константы скорости реакции молекулярного кислорода и триплетного нитрена с образованием *цис*- и *транс*-изомеров, по-видимому, близки. Близость констант скорости по *цис*- и *транс*-направлениям отмечена ранее на примере образования простейшего нитрозооксида HNOO при окислении имидогена [6]. Результаты кинетического моделирования показали пренебрежимый эффект начальных условий на главные кинетические закономерности исследуемого процесса. Найдены оптимальные значения свободных энергий Гиббса и соответствующие им величины ΔG° и ΔG^\ddagger , а также элементарные константы скорости отдельных стадий процесса. Рассчитанные временные зависимости

концентраций всех участников процесса (см. Приложение Д) соответствуют эффективным константам скорости расщепления всех изомеров **2a** (Таблица 28).

Таблица 28 - Результаты математического моделирования процесса гибели нитрозооксидов^a

Трансформация	ΔG°	ΔG^\ddagger	k_+^b	k_-^b	k_{eff}^c	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^d						
2b-1 \rightleftharpoons 2b-2	6.7	63.1	54	800	0.50 (15)	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 Относительная стабильность изомеров (ΔG°), энергия Гиббса активации (ΔG^\ddagger) выражены в кДж/моль, константы скорости – в с⁻¹. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d, p) + IEFPCM. ^b Индексы “+” и “-“ соответствуют прямому и обратному направлению реакции, соответственно. ^c Для нитрозооксида **2b** в скобках указан выход соответствующего продукта реакции, %. ^d Константы скорости $k_{\text{bi}} = 1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{rev}} = 2.4 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{ir}} = 36 \text{ s}^{-1}$.

На основании кинетического анализа можно выделить три этапа реакции с разным временным диапазоном. На первом этапе (миллисекундный диапазон) расходуется *цис/син*-изомер по двум параллельным направлениям $k_{\text{eff}}(\text{цис/син}) \approx k_{35} + k_{34}$: необратимое расщепление в **5** (77%) и **2a-4** (23%). Несмотря на то, что изомер **2a-3** является предшественником единственного продукта реакции, концентрация *цис/син*-изомера быстро уменьшается до величин, не детектируемых спектрофотометрически, и далее не регистрируется. Концентрации *транс*-изомеров в этом диапазоне практически не меняются. На втором этапе реакции ($t \leq 1.6$ сек) наблюдается параллельное расщепление *транс*-изомеров **2a-1** и **2a-2**, накопление с примерно постоянной скоростью бицикла **5** и выход концентрации **2a-4** на максимум. Доминирующим процессом на этом этапе реакции является конформационное превращение *транс*-форм на глубину ~80% в термодинамически более стабильный изомер **2a-4**. Наконец, на

третьем этапе ($t > 1.6$ сек) начинается расходование **2a-4** в **2a-3** и соответственное накопление **5** (и далее **7**), концентрации *транс*-изомеров **2a** примерно за 5 сек уменьшаются до величин, недоступных для спектрофотометрического детектирования. Далее единственным экспериментально наблюдаемым каналом гибели нитрозооксида становится трансформация **2a-4** в **2a-3**, однако, вследствие обратимости этого превращения эффективная константа скорости $k_{эфф}(цис/анти) \approx: \alpha \cdot k_{43}$, где α – вероятность необратимого расходования **2a-3** по реакции *орто*-циклизации, $\alpha = k_{35}/(k_{34} + k_{35})$.

В целом, кинетическое моделирование схемы, изображенной на Рисунке 57 качественно и количественно верно передает наблюдаемые экспериментальные закономерности. Следует отметить, что оптимизированные в ходе математического моделирования свободные энергии Гиббса конформеров и переходных состояний незначительно отличаются от величин G° , полученных с помощью DFT-расчетов. Максимальное расхождение расчета и эксперимента наблюдается для *цис*-изомеров **2a**, оптимизированные энергии Гиббса которых понижаются на 7.6 (**2a-3**) и 5.3 (**2a-4**) кДж/моль. По-видимому, результаты DFT расчетов несколько недооценивают стабильность *цис*-конформеров, возможно, из-за игнорирования специфической сольватации полярной молекулы **2a** ацетонитрилом.

Нитрозооксид 2b. Нитрозооксид **2b** демонстрирует большее разнообразие химических превращений, изображенных на Рисунке 52. Поэтому система ОДУ содержит 8 элементарных стадий, включающих 8 стадий конформационных переходов между изомерами **2b**, 2 стадии необратимой трансформации *цис*-изомеров **2b-3** и **2b-4** и 3 элементарные стадии, описывающие бимолекулярную гибель *транс*-формы **2b** в соответствии с Рисунком 53. Для упрощения математической модели реакцию рекомбинации описывали кросс-реакцией **2b-1** + **2b-2**, а накопление продуктов **13** и **14** рассматривали суммарно, как результат одного превращения. В качестве начальных условий решения ОДУ использовали эквимолярное соотношение всех изомеров.

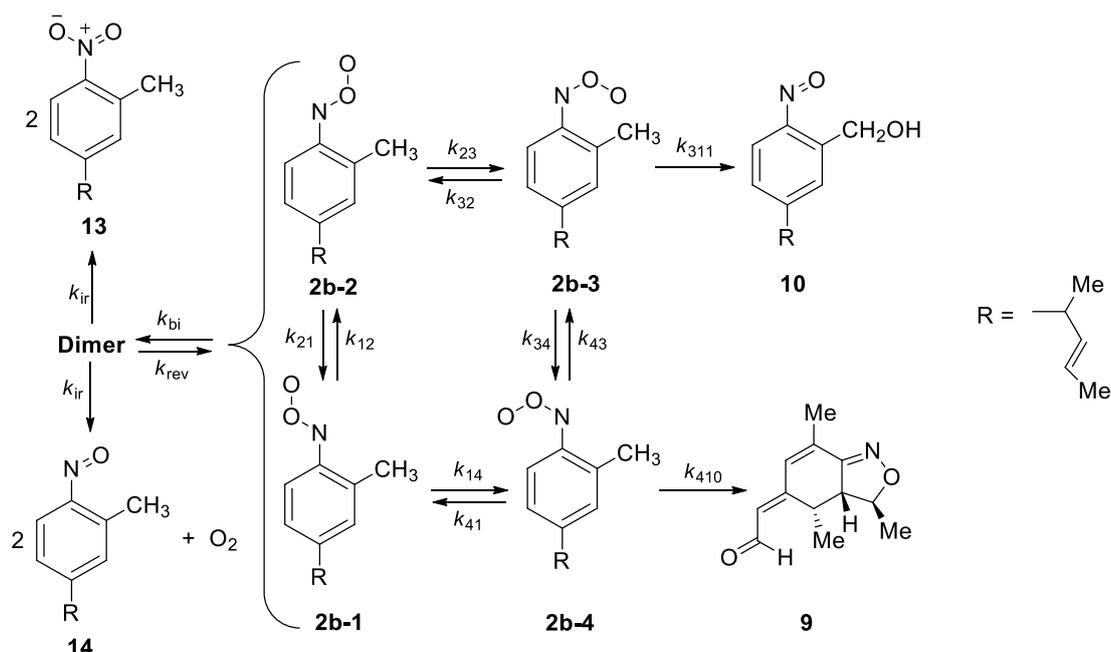


Рисунок 58 - Схема внутримолекулярных превращений нитрозооксида **2b**

Оптимизацию проводили, варьируя величины G° всех кинетически независимых частиц, определенных с помощью DFT-расчетов. Три дополнительных оптимизационных параметра представляли собой константы скорости k_{bi} (bimolecular decay), k_{rev} (reversible consumption of nitroso oxide dimer), and k_{ir} (irreversible transformation of dimer), моделирующие рекомбинацию *транс*-изомеров **2b**. Условием сходимости математической модели и эксперимента служило совпадение эффективных констант скорости расходования изомеров (Таблица 26), а также соответствие рассчитанного отношения выхода продуктов реакции **9** : **10** : (**13** + **14**) = 16 : 69 : 15% с экспериментом (Выходы продуктов трансформаций нитрозооксида **2b** в условиях импульсного фотолиза азида **1b** ацетонитриле при различных температурах даны в Приложении Е). Результаты математического моделирования гибели **2b** представлены в Таблице 28, где приведены все оптимизированные значения G° и элементарные константы скорости. Видно, что математическая модель корректно описывает эксперимент, правильно предсказывая величины k_{eff} и выходы продуктов.

Несмотря на различия в механизме процесса гибели нитрозооксидов **2a** и **2b** (Рисунки 57 и 58), результаты кинетического моделирования имеют много общего. Аналогично **2a**, быстро, примерно за 20 мс расходуется изомер **2b-3**. Эффективная константа скорости расходования **2b-3** представляет собой сумму двух элементарных констант $k_{эфф}(цис/син) \approx k_{311} + k_{34}$, которые соответствует накоплению **10** (33%) и конформационному переходу в **2b-4** (67%). В течение ~1.3 с происходит накопление **2b-4** в результате *транс-цис* изомеризации. *Транс*-форма **2b** расходуется в параллельных процессах – конформационное превращение в *цис/анти* изомер и

рекомбинация, что обуславливает общий первый порядок по концентрации *транс*-изомеров. Через 7 – 8 с в системе остается единственный изомер **2b-4**, концентрация остальных изомеров слишком мала для спектрофотометрического детектирования. Эффективная константа скорости расщепления **2b-4** может быть приближенно представлена в виде $k_{эфф}(анти/син) \approx k_{410} + k_{43} \cdot k_{311} / (k_{311} + k_{34})$, где первое слагаемое описывает накопление продукта **9**, второе – **10**. Соотношение скоростей двух параллельных процессов составляет примерно 20% (**9**) и 80% (**10**), что объясняет преимущественное образование бензилового спирта **10**. Интересно отметить, что непосредственно из *цис/син* изомера **2b-3** на начальном этапе реакции образуется лишь 9% продукта **10**. Остальные 60% накапливаются в течение всего процесса гибели **2b** по схеме **2b-4** → **2b-3** → **10**.

Усложнение кинетической схемы для **2b** по сравнению с **2a** сказывается в увеличении отклонений оптимальных G° от начальных значений, полученных с помощью DFT-расчетов. Максимальное понижение свободной энергии Гиббса опять наблюдается для *цис*-изомеров: 17.5 (**2b-3**) и 15.3 (**2b-4**) кДж/моль. Максимальное положительное отклонение G° от исходного значения найдено для переходного состояния конформационного перехода между *цис*-изомерами (15.1 кДж/моль). Детальное описание математического моделирования процесса гибели нитрооксидов приведено в Приложении Ж.

Результаты математического моделирования гибели **2a** и **2b** свидетельствуют о необходимости учета конформационных превращений нитрооксидов при описании их реакционной способности и состава продуктов. Естественной практикой эксперимента является отнесение наблюдаемой константы скорости для данного соединения к процессу его превращения в регистрируемый продукт. Результаты наших расчетов показывают, что это не всегда так: логично приписать образованию интермедиата **5** из **2a-3** константу скорости $3.1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, найденную методом импульсного фотолиза. В реальности величина константы скорости меньше в 1.4 раза (Таблица 28). Еще более показателен пример образования **9** и **10** из нитрооксида **2b**: константы скорости этих превращений в 4 и 3 раза меньше эффективных констант скорости гибели **2b-4** и **2b-3**, найденных экспериментально. Константа скорости первого порядка 0.50 с^{-1} , отнесенная к расщеплению *транс*-изомеров нитрооксида **2b**, вообще описывает кинетику их рекомбинации, т.е. реакцию другого кинетического порядка. Конформационные превращения изомеров **2a** и **2b**, протекающие со скоростями, сопоставимыми со скоростью необратимой гибели нитрооксида, являются главной причиной наблюдаемых и кажущихся несоответствий.

Интересно также отметить, что образование наблюдаемых продуктов *орто*-циклизации в **2a** и **2b** можно объяснить следующим образом. В разделе 3.7 диссертационной работы проведено исследование реакционной способности замещенных арилнитрооксидов, которое позволяет

прогнозировать предпочтительный ход *орто*-циклизации в сопряженных парах 2/6 - замещенных изомеров. Соотношение продуктов, полученных нами для 2-ОМеС₆Н₄NOO *син*-P/*анти*-P >>1 (Приложение Г), что свидетельствует об образовании продукта *орто*-циклизации *син*-изомера. Напротив, соотношение продуктов для 2-МеС₆Н₄NOO *син*-P/*анти*-P чуть меньше 1. Действительно, в случае **2a** наблюдается образование продукта *орто*-циклизации *син*-изомера, а в случае **2b** – *анти*-изомера.

В целом, совокупность кинетического эксперимента, анализа продуктов реакции, квантовохимического и кинетического моделирования процесса гибели **2a** и **2b** дают целостную, непротиворечивую картину, из которой следует, что конформационные переходы в ароматических нитрооксидах, обусловленные умеренной конформационной подвижностью нитрооксидной группы, существенным образом влияют на реакционную способность и химические превращения замещенных ArNOO.

3.9 Внутримолекулярные превращения ароматических нитрооксидов, содержащих вторичную N-H-связь

Характерной реакцией нитрилоксидов является присоединение к различным N-нуклеофилам, таким как первичные или вторичные амины, амиды, N-гетероциклы и т.д., содержащим N-H связь. В результате образуются амидоксимы [114-118] (Рисунок 59).

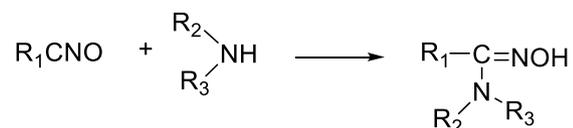
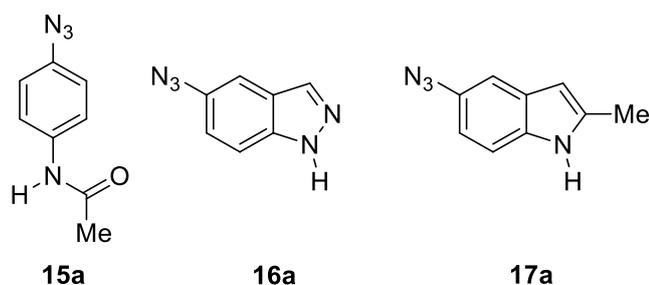


Рисунок 59 - Схема взаимодействия нитрилоксидов с N-нуклеофилами

Примеры протекания подобной реакции при внутримолекулярном присоединении нитрилоксидной группы к нуклеофильному центру в литературе отсутствуют. В данном разделе показан механизм внутримолекулярных превращений нитрооксидов, содержащих в *пара*-положении заместитель с N-H связью. Результаты, полученные как экспериментальными, так и теоретическими методами, опубликованы в журнале Tetrahedron Letters [119].

Экспериментальной группой лаборатории химической кинетики был проведен фотолиз 4-азидоацетанилида (**15a**), 5-азидо-1*H*-индолола (**16a**) и 5-азидо-2-метил-1*H*-индола (**17a**)).



Было выявлено, что основными продуктами реакции фотоокисления азида **15a** были оксим (**15c**) в виде двух изомеров, а также 4-нитрозо- (**15d**) и 4-нитроацетанилид (**15e**) (Рисунок 60).

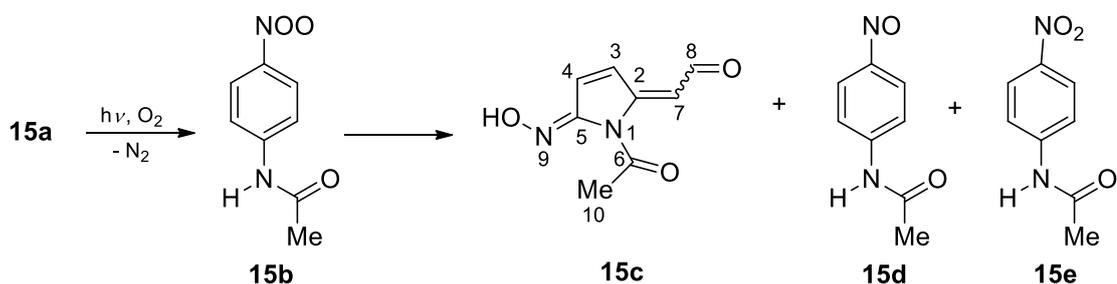


Рисунок 60 - Продукты фотоокисления азида **15a**

В Таблице 29 приведены выходы продуктов фотоокисления азида **15a** в зависимости от температуры проведения реакции. С повышением температуры уменьшается суммарный выход нитросоединения **15d** и нитросоединения **15e**, и увеличивается выход оксима **15b**. Аналогичные закономерности наблюдались ранее при фотоокислении 4-*N,N*-диметиламинофенилазида [66] и объяснялись тем, что оксим образуется в результате мономолекулярных трансформаций нитрозооксидов, а нитрозо- и нитросоединение являются результатом реакции рекомбинации с участием этих частиц. Рекомбинация протекает с низкой энергией активации, поэтому с повышением температуры преобладает более энергоемкий процесс, состоящий из цепочки внутримолекулярных преобразований $AgNOO$.

Для выяснения механизма образования оксима **15c** проведено теоретическое моделирование возможных трансформаций нитрозооксида **15b** в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (растворитель – MeCN). На Рисунке 61 приведены схемы внутримолекулярных трансформаций нитрозооксида **15b** с учетом возможности *цис/транс* и *син/анти* изомеризации этой частицы, *орто*-циклизация ее *цис*-формы с образованием нитрилоксидного интермедиата **15f-3**.

Таблица 29 - Влияние температуры на выход продуктов стационарного фотолиза азидов в присутствии кислорода

a	[a] ₀ × 10 ⁵ ^a , М	T, °C	Δ[a] × 10 ⁵ ^b , М	[Продукт] × 10 ⁵ ^c , М		
				c	d	e
15a	10.80	20	8.77 (81)	2.25 (26)	0.73 (8)	3.23 (37)
	9.29	45	8.90 (92)	4.12 (46)	0.49 (6)	1.24 (14)
	9.35	60	9.20 (98)	5.15 (56)	0.32 (3)	0.50 (5)
16a	9.53	75	9.28 (97)	6.18 (66)	0.18 (2)	0.15 (2)
	40.30	20	20.60 (51)	17.30 (84)	0.95 (4)	1.19 (6)
	44.30	60	21.80 (49)	20.8 (95)	0.52 (2)	0.40 (2)
17a	17.90	8	15.60(87)	0.54 (3)	6.25 (40)	2.95 (19)
	18.30	20	15.40 (84)	0.68 (4)	5.08 (33)	2.95 (19)
	18.80	75	18.60 (99)	7.45 (40) ^d	3.22 (17) ^d	2.75 (15) ^d

^a Начальные концентрации исходного азида.

^b Концентрация израсходовавшегося азида, в скобках – конверсия в %.

^c В скобках – выходы в % на израсходовавшийся азид.

^d Наряду с этими продуктами измерен выход оксадиазола **3h** – 3.81×10^{-5} М (20 %).

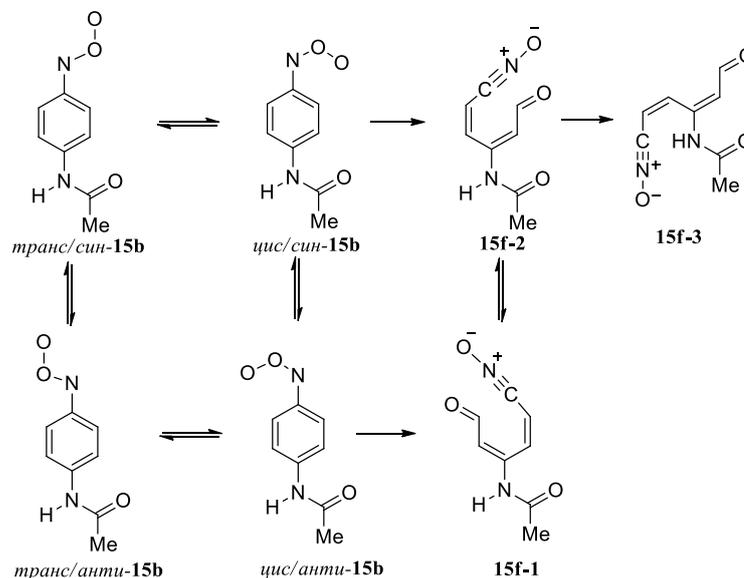


Рисунок 61 - Схема конформационных превращений нитрозооксида **15b** и необратимой реакции *орто*-циклизации с образованием промежуточного нитрилоксида **15f-3**

Энергетическая диаграмма в терминах свободной энергии Гиббса, описывающая наиболее важные трансформации в исследуемой системе приведены на Рисунке 62. *Транс*-изомер **15b** либо изомеризуется в *цис*-форму, либо вовлекается в рекомбинационный процесс, давая **15d** и **15e**. *Цис*-изомер **15b** претерпевает внутримолекулярную *орто*-циклизацию с образованием

нитрилоксида **15f-1**, переходящего далее в предреакционное плоское состояние **15f-3** (Рисунок 62). При этом в нитрилоксиде формируется внутримолекулярный $\text{ONC}\cdots\text{H-N}$ контакт, препятствующий образованию $\text{ONC}\cdots\text{N}$ связи. Было показано, что наиболее вероятным механизмом внутримолекулярного присоединения нитрилоксидной группы к атому азота является амид-оксииминная таутомеризация в структуру **15g** и последующая циклизация, в переходном состоянии которой синхронное образование C-N и O-H связей завершает процесс образования оксима **15c** (Рисунок 63).

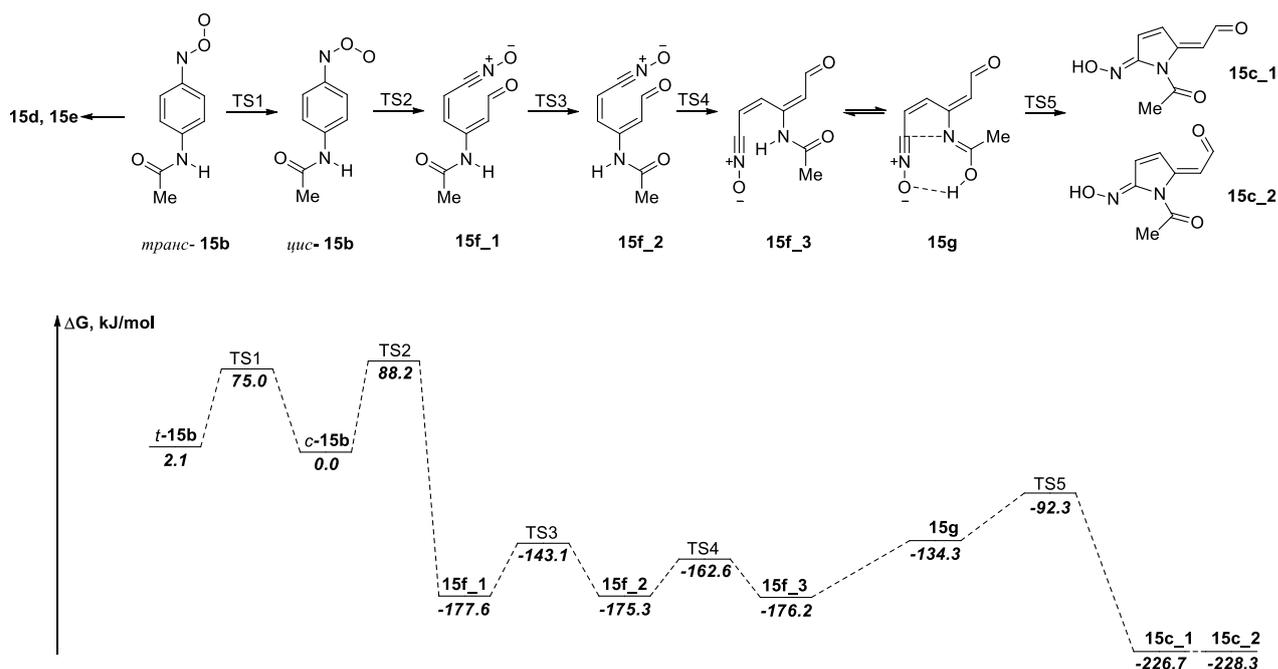


Рисунок 62 - Энергетическая диаграмма внутримолекулярных превращений нитрозооксида **15b** в оксим **15c**

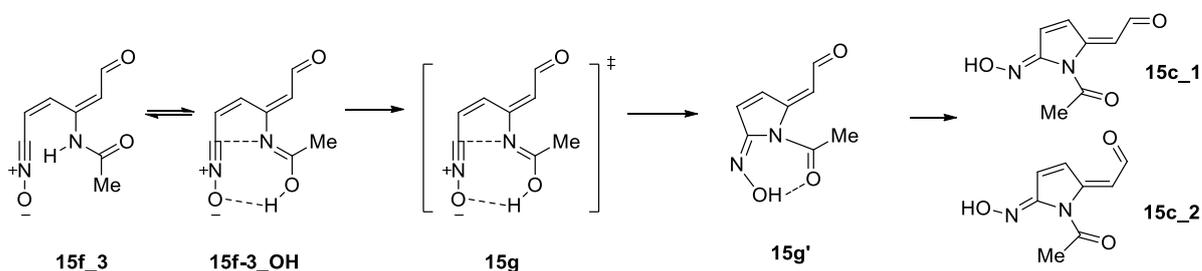
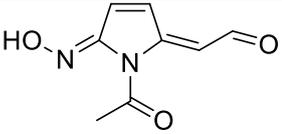
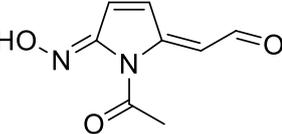
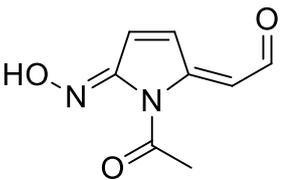
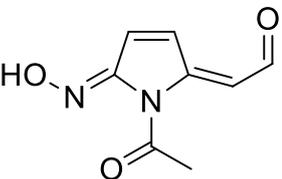
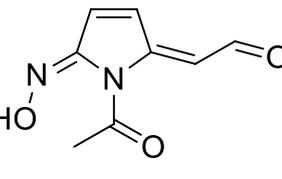
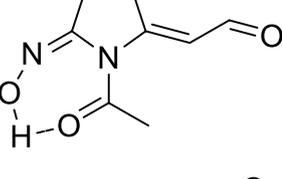
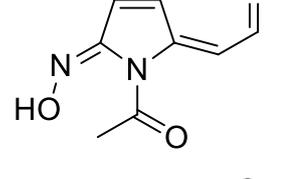
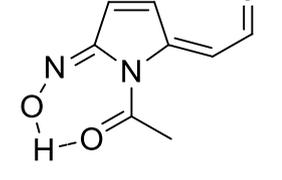


Рисунок 63 - Схема трансформации нитрилоксида **15f-3** в оксим **15c**

Нами также рассчитаны энергии Гиббса восьми конформеров **15c**, образование которых возможно в результате свободного вращения по одинарным связям в **15c** и *цис/транс*-изомерии оксимного фрагмента (Таблица 30).

Таблица 30 - Энергия Гиббса и заселенность конформеров оксима **15с**

	ΔG , (кДж/моль)	заселенность, %
	1.6	34.4
	17.1	0.1
	0.0	65.1
	21.3	0.0
	14.0	0.2
	19.2	0.0
	14.4	0.2
	23.3	0.0

Установлено, что только два изомера с суммарной заселенностью 99.5% могут существовать в данных экспериментальных условиях, что полностью согласуется с результатами анализа продуктов и данными ЯМР-спектроскопии. Эти изомеры показаны на Рисунке 64.

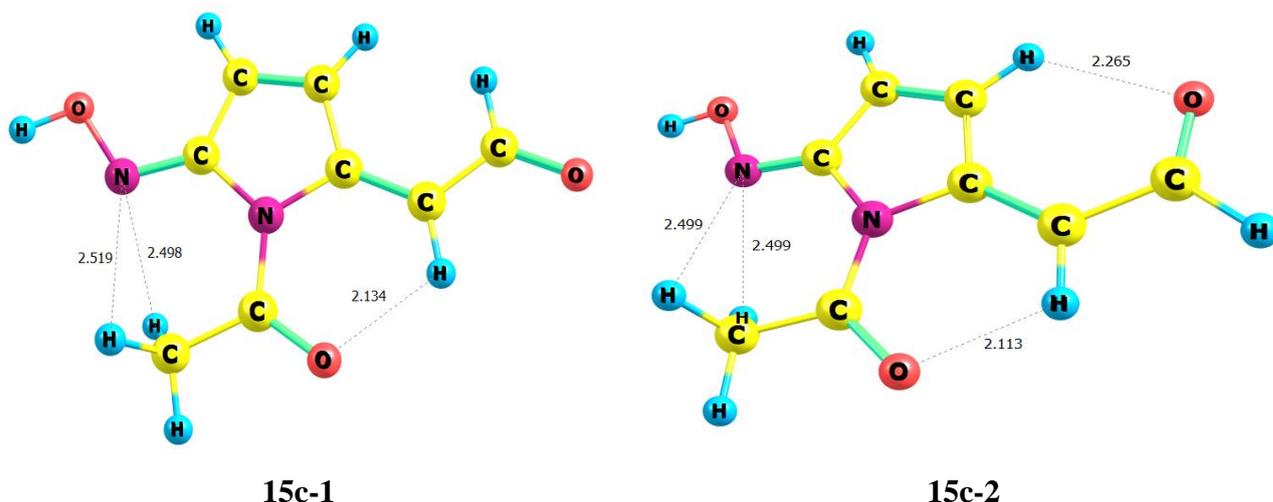


Рисунок 64 - Конформеры оксима **15c**. Длины связей в ангстремах

При фотоокислении азида **16a** образуются оксим (**16c**) в виде *цис*- и *транс*-изомера (2.5:1), 5-нитрозо-1*H*-индазол (**16d**), 5-нитро-1*H*-индазол (**16e**) (Рисунок 65).

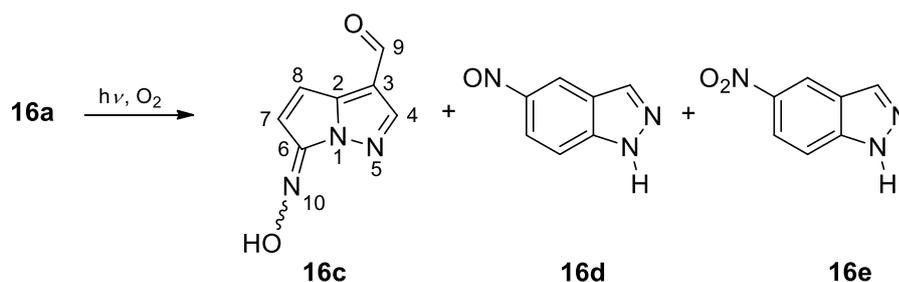


Рисунок 65 - Продукты фотоокисления азиды **1a**

В таблице 29 приведены выходы продуктов фотоокисления азиды **16a**, измеренные методом ВЭЖХ при 20 и 60°C (измерения выполнены экспериментальной группой лаборатории химической кинетики). Можно отметить высокий выход оксима **16c** уже при 20°C (84%) и его увеличение с ростом температуры на 11%. При этом и без того низкий суммарный выход соединений **16d** и **16e** (10%) снижается до 4%.

Более сложная картина наблюдается при фотоокислении азиды **17a**. Были выделены и идентифицированы методами ЯМР, АРСІ, MALDI оксим **17c** в виде *цис*- и *транс*-изомера (12.5:1) и оксадиазол **17h** также в виде *цис*- и *транс*-изомера (1:1.6) (Рисунок 66). Эти продукты образуются из нитрилоксида **17f**, который, в свою очередь, является результатом внутримолекулярной трансформации *цис*-формы нитрозооксида. Внутримолекулярное присоединение нитрилоксидной группы к атому азота приводит к образованию оксима **17c**. Оксадиазол **17h** образуется в результате [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **17f** к молекуле ацетонитрила. В небольшом количестве (0.35 мг), недостаточном для идентификации методами

ЯМР-спектроскопии, был выделен еще один продукт с молекулярной массой 160, что равно молекулярной массе нитрилоксида **17f** за вычетом массы атома кислорода: $176-16=160$. Мы предположили, что этим продуктом является соединение со структурой **17i**, которое может образоваться из нитрилоксида **17c** при фотохимическом воздействии (Рисунок 66).

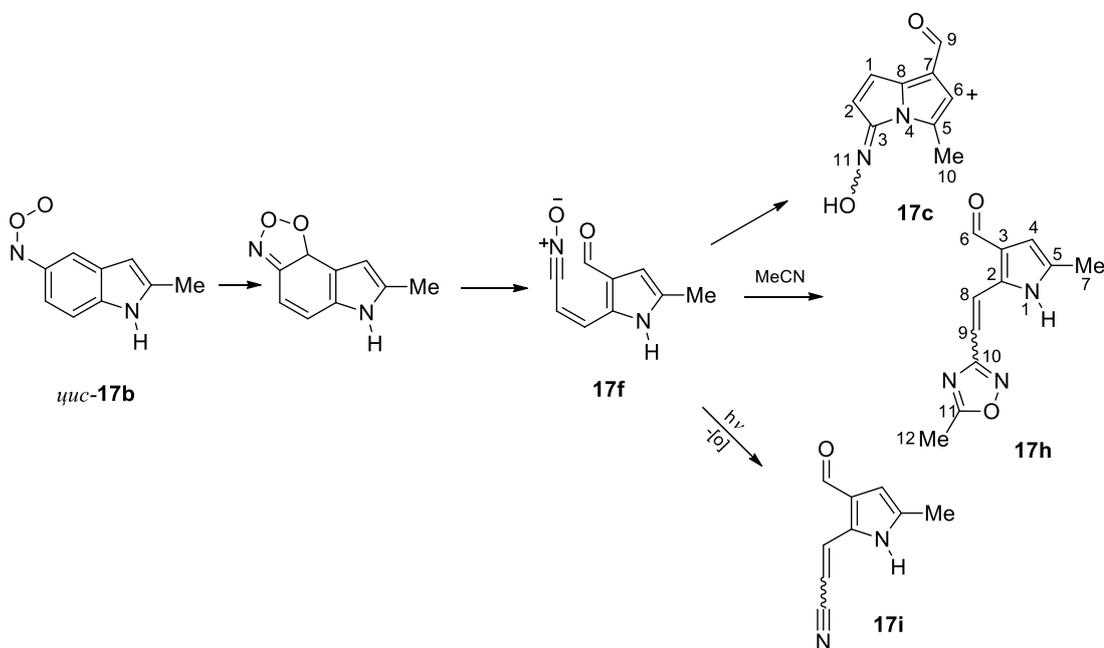


Рисунок 66 - Внутримолекулярная трансформация *цис*-формы нитрозооксида **3b**

Для выяснения причин существенного различия продуктов фотоокисления азидов **16a** и **17a** при их близком строении было использовано DFT-моделирование химических реакций с участием соответствующих нитрозооксидов **16b** и **17b** (Рисунок 67, 68).

Аннелированный пятичленный гетероцикл вносит асимметрию в конформационные состояния нитрозооксидов **16b** и **17b**, при этом существует конформационное равновесие между четырьмя изомерами, показанными на Рисунке 867. Там же приведены относительные энергии Гиббса конформеров и конформационных барьеров. *Транс*-изомеры дают продукты рекомбинации или изомеризуются в *цис*-формы. Из Рисунка 67 видно, что возможны два направления *орто*-циклизации, однако реализуется только одно из них. Причина наблюдаемого эффекта изучена ранее [71] и состоит в том, что при разрушении ароматической системы полициклов значительно более выгодно то направление, где хотя бы частично сохраняется ароматичность в продукте *орто*-циклизации, в нашем случае, в нитрилоксиде **16f** (**17f**).

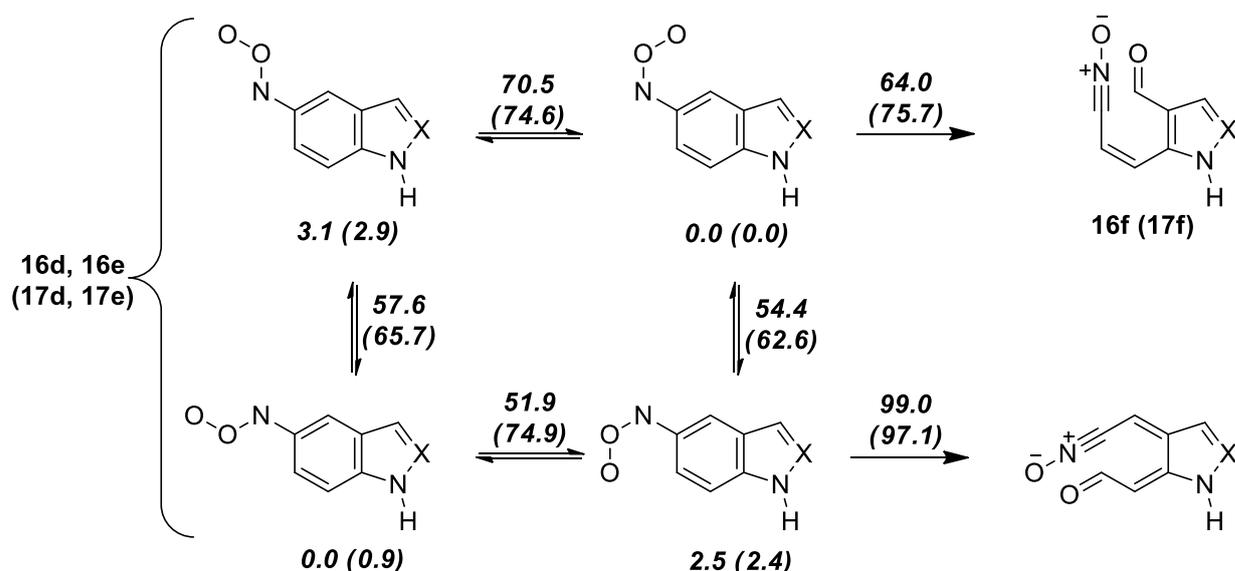


Рисунок 67 - Конформационные превращения изомеров нитрозооксидов **16b** и **17b** и образование промежуточного нитрилоксида. X = N или (C-Me). Энергии Гиббса приведены в кДж/моль

Образовавшиеся нитрилоксиды с близкими относительными энергиями претерпевают конформационный переход в плоское состояние **16f-3** (**17f-3**). Рассчитано, что [3+2]-циклоприсоединение обоих нитрилоксидов к растворителю (MeCN) протекает с достаточно низкой активационной энергией ($\Delta G^\ddagger(\text{TS3}) \sim 90$ кДж/моль), что дает теоретическое обоснование возможности протекания данной реакции (Рисунок 68). На эксперименте при фотоокислении азида **17a** наблюдается образование нитрилоксида **17f**, его медленное превращение в оксим **17c** при комнатной температуре, а также, наряду с этим, образование аддукта с ацетонитрилом **17h** при повышенной температуре. При фотоокислении азида **16a** промежуточное образование нитрилоксида **16f** не наблюдается, сразу образуется оксим **16c** как при комнатной, так и при повышенной температуре, реакция нитрилоксида с растворителем не протекает. В чем состоит причина этих различий?

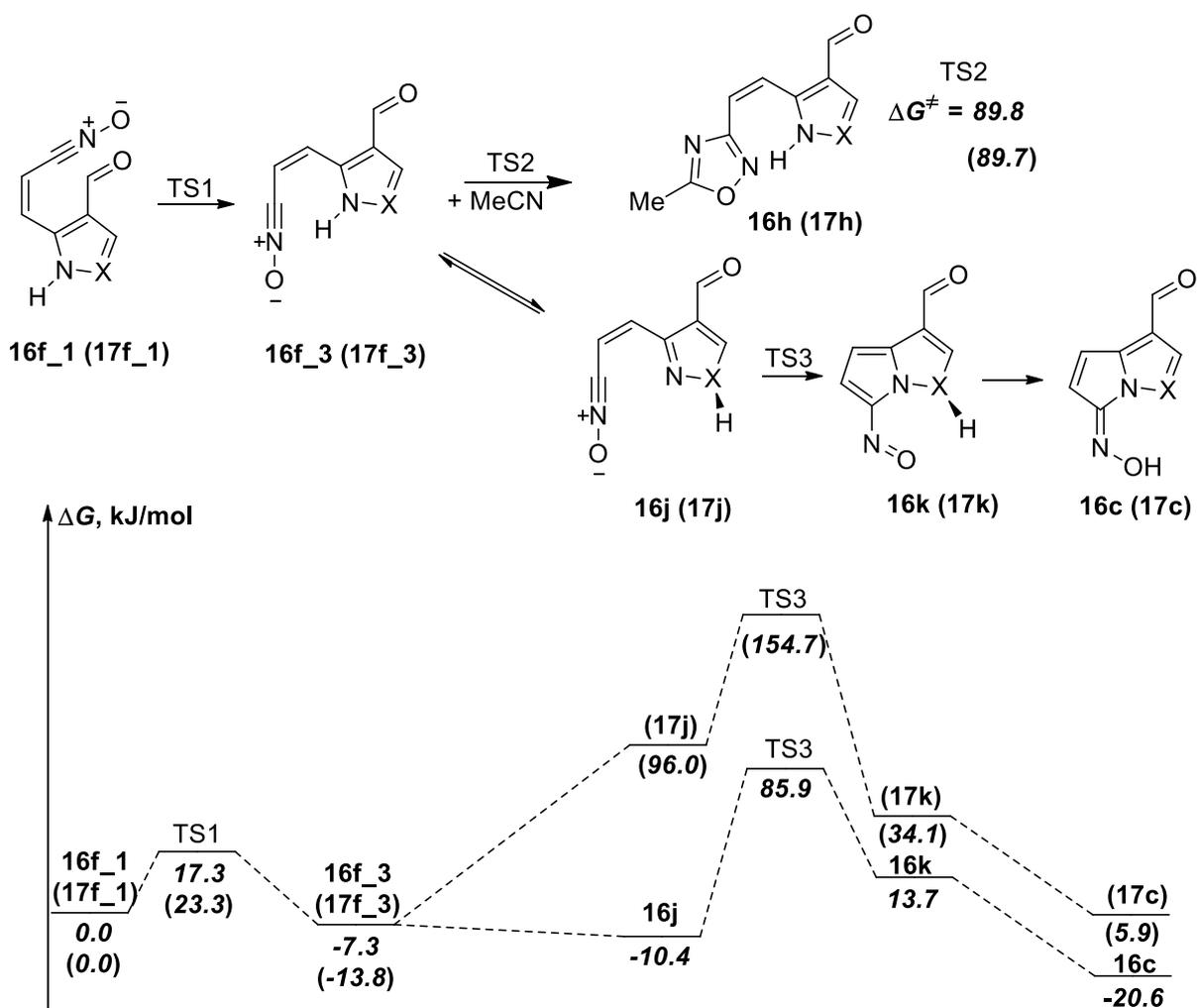


Рисунок 68 - Энергетическая диаграмма превращений нитрилоксидов **16f**, **17f** в оксадиазолы **16h**, **17h** и оксимы **16c**, **17c**. X = N или (C-Me).

Ответ заключается в кардинальном различии в скорости таутомерных превращений индазольного и индольного циклов. Как показано на Рисунке 68, исключительная легкость **16f-3** → **16j** таутомеризации индазола создает предпосылки для эффективной трансформации **16j** в оксим **16c**. При сравнимых величинах активационной энергии Гиббса для превращений **16j** → **16c** и **17j** → **17c** доля реакционноспособного таутомера **17j** низка по сравнению с **16j**, что объясняет наблюдаемое экспериментально снижение реакционной способности индольного нитрилоксида **17f** во внутримолекулярной циклизации и вовлечение его в реакцию с растворителем, особенно, при повышенных температурах. Действительно, свободная энергия активации электрофильной циклизации **17j** (58.7 кДж/моль, **TS3** на Рисунке 68) заметно ниже аналогичной величины для [3+2]-циклоприсоединения к MeCN ($\Delta G^\ddagger(\text{TS2}) = 89.7$ кДж/моль). Следовательно, повышение температуры должно увеличивать долю реакции с растворителем в общем расходе нитрилоксида. Наоборот, при пониженных температурах нитрилоксид **17j** должен преимущественно изомеризоваться в оксим **17c**, что и наблюдается в эксперименте. В

случае индазольного нитрилоксида **16f** образование [3+2]-циклоаддукта теоретически возможно, но этот процесс проигрывает конкуренцию внутримолекулярной трансформации **16f** → **16j** → **16c** ввиду легкости таутомерного превращения. Следует также отметить, что отсутствие продукта [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **15f** (Рисунок 62) к растворителю объясняется большой величиной активационной энергии, $\Delta G^\ddagger = 93.0$ кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При экспериментальном слежении за кинетикой гибели ароматических нитрозооксидов в определенном спектральном диапазоне можно наблюдать поглощение, показывающее расхождение исследуемых частиц, а именно изомерных форм ArNOO. Однако нельзя однозначно утверждать, является ли измеряемая константа скорости гибели изомера элементарной или эффективной, т.е. описывающей сложную совокупность элементарных превращений – конформационных и необратимых. Систематическое теоретическое исследование изомеризации ароматических нитрозооксидов позволяет оценить основные термодинамические параметры данных реакций. В сочетании с экспериментальными методами исследования мы можем получить полную картину о механизме внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов.

Нитрозооксиды – это специфические соединения, обладающие нельюисовой структурой. Адекватное описание электронного строения подобных соединений, а, следовательно, и химических свойств, лучше всего проводить с помощью многоконфигурационных методов. Однако, данные методы сопряжены с чрезмерными затратами компьютерных и временных ресурсов. Нами проведен выбор функционала плотности для исследования строения, спектральных и энергетических свойств нитрозооксидов. Показано, что гибридные DFT-методы существенно переоценивают стабильность синглетных бирадикальных состояний, что препятствует их использованию при расчете волновой функции нитрозооксидов, проявляющей многоконфигурационный характер с высоким вкладом бирадикального резонанса, в частности переходных состояний конформационных превращений ArNOO. Этому недостатка лишены DFT-приближения градиентной коррекции – M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH, которые показывают хорошую применимость к расчету тестового набора свойств нитрозооксидов (HNOO и PhNOO). Выбранные DFT-методы корректно воспроизводят положение наиболее характеристичных полос в ИК-спектрах, правильно предсказывают относительную стабильность изомеров, энергетический барьер конформационного *цис-транс* перехода. Бирадикальные свойства в ароматических нитрозооксидах выражены менее заметно, чем в HNOO, однако в конформационных переходных состояниях спиновая поляризация проявляется отчетливо. Поскольку электронное строение нитрозооксидов представляет собой суперпозицию нескольких резонансных структур с обязательным присутствием бирадикального резонанса, конструирование волновой функции нитрозооксидов в общем случае необходимо проводить с использованием неограниченного метода Кона-Шама.

Методы квантовой химии позволяют рассчитать энергетические параметры конформационных превращений ароматических нитрозооксидов – элементарных превращений

AgNOO, что является трудной задачей для исследователей-экспериментаторов. Нами показано, что энтальпия активации *транс-цис* конформационного перехода малочувствительна к природе заместителя в бензольном кольце и для *пара*-AgNOO находится в интервале 58 – 60 кДж/моль. *Орто*-заместитель оказывает незначительное влияние на величину $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$, повышая его на ~5 кДж/моль в *син*-изомерах и понижая на ~3 кДж/моль в *анти*-изомерах *орто*-AgNOO. Показано, что при переходе от газовой фазы к растворителям различной полярности (*n*-гексан, бензол, ацетонитрил) наблюдается рост $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ на 5 – 15 кДж/моль. Максимальные значения активационного барьера *транс-цис* конформационного перехода в наиболее полярном растворителе (ацетонитрил) объясняются эффективной сольватацией «более цвиттер-ионного» исходного конформера по сравнению с менее полярным бирадикальным ПС. В противоположность *транс-цис* переходу, величина конформационного *син-анти* барьера испытывает значительное влияние заместителя в ароматическом кольце, причем усиление электроноакцепторных свойств заместителя снижает $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$. Масштаб эффекта – от 62 и 44 кДж/моль (газовая фаза, R = NMe₂, *пара*- и *орто*-изомеры соответственно) до 27 и 10 кДж/моль (R = NO₂). С ростом полярности растворителя *син-анти* барьер увеличивается. Растворитель оказывает схожий с *транс-цис* барьером эффект на $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ как по величине, так и по механизму проявления эффекта.

Исследование влияния заместителя R на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации моно-замещенных арилнитрозооксидов R-C₆H₄NOO, где R представляет собой набор 24 заместителей различной электронной и стерической природы во всех возможных положениях ароматического кольца, позволило проследить ряд закономерностей «строение – реакционная способность»:

- Наличие *пара*-заместителя в ароматических нитрозооксидах слабо влияет на величину энергии активации реакции *орто*-циклизации. Величина активационного барьера ΔH^\ddagger изменяется в диапазоне 72.9 ÷ 79.5 кДж/моль для изученного набора заместителей. Ни электронные, ни стерические свойства заместителя R практически не влияют на реакционную способность AgNOO.

- Для 3-замещенных ароматических нитрозооксидов ($\Delta H^\ddagger = 63.7 \div 82.5$ 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 AgNOO. Это обстоятельство затрудняет установление аналитического выражения для связи ΔH^\ddagger со свойствами R с приемлемой степенью достоверности.

- Для 5-замещенных арилнитрозооксидов ($\Delta H^\ddagger = 60.1 \div 86.3$ 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 $\rho^0 = (2.0 \pm 0.3)$, $\rho^R = (-0.17 \pm 0.05)$, причем индуктивный эффект в среднем оказывает примерно вдвое больший эффект по сравнению с мезомерным.

- Влияние *орто*-заместителя на реакцию *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов многофакторное. Однако доминирующий вклад в общую реакционную способность арилнитрозооксида вносит стерический эффект заместителя R. Влияние пространственного фактора особенно сильно и ясно прослеживается для 2-R-C₆H₄NOO, $\Delta H^\ddagger = 29.3 \div 71.5$ кДж/моль. Причем в исследуемом наборе ArNOO мы наблюдаем редкий случай «инвертированного» эффекта, когда увеличение объема заместителя ускоряет протекание внутримолекулярной трансформации. Заместитель в положении 6 также оказывает «инвертированный» стерический эффект (кроме R = -F, -NH₂, и -CN), но его влияние заметно ниже, чем в случае 2-R-C₆H₄NOO, $\Delta H^\ddagger = 57.8 \div 85.3$ кДж/моль.

В *орто*-замещенных арилнитрозооксидах ввиду существенно различного стерического и электронного влияния заместителей на активационные барьеры *транс-цис* и *син-анти* конформационных переходов для большинства арилнитрозооксидов справедливо соотношение $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}} \gg \Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ (кроме сильных электронодоноров). Это означает, что во временной шкале реакции гибели нитрозооксидов будет устанавливаться *син-анти* равновесие. Следовательно, при анализе кинетики и продуктов превращения ArNOO необходимо учитывать конкуренцию реакций *орто*-циклизации *цис*-ArNOO по двум направлениям, приводящим к различным продуктам, что продемонстрировано на примере двух производных *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов 2,4-диметоксифенилнитрозооксида и 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрозооксида. В случае 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрозооксида показано, что помимо *орто*-циклизации и реакции димеризации изомеров возможен альтернативный канал расходования *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов – внутримолекулярное окисление метильной группы с образованием замещенного *орто*-нитрозобензилового спирта.

Нитрилоксиды являются одним из ключевых интермедиатов гибели ароматических нитрозооксидов. Их дальнейшая каскадная трансформация является не менее интригующей, чем конформационные превращения и внутримолекулярная *орто*-циклизация ArNOO. Именно реакционная способность нитрилоксидов определяет конечный продукт гибели ArNOO. Ранее в работах нашей лаборатории было показано [66], что одним из механизмов дальнейшей трансформации нитрилоксидов является электрофильное одноцентровое циклоприсоединение атома углерода CNO-группы по sp²-гибризованному атому углеродного остова с образованием продукта сужения цикла. В частности, такой механизм реализуется в *пара*-диметиламино-

нитрозооксиде. Нами найдены еще две возможности трансформации нитрилоксидного интермедиата. В случае нитрозооксидов, содержащих в *para*-положении вторичную N–N связь, конечными продуктами каскадной трансформации являются гетероциклические оксимы, полученные в результате циклоприсоединения CNO-группы нитрилоксида к атому азота заместителя. При этом наиболее вероятным механизмом данной внутримолекулярной реакции является иминная таутомеризация и последующая циклизация. На примере нитрозооксидов, содержащих аннелированный фрагмент 5-азидо-1*H*-индазола или 5-азидо-2-метил-1*H*-индола – соединений с очень близким строением, показано, что скорость таутомерных превращений индазольного и индольного циклов в нитрилоксидах кардинально различается. Это приводит к образованию различных конечных продуктов. В первом случае (быстрая таутомеризация), продуктом трансформации нитрилоксида является гетероциклический оксим. Во втором случае (медленная таутомеризация) помимо оксима наблюдается образование продукта [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида к ацетонитрилу (растворитель). На примере 2-метил-4-((2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил)фенилнитрозооксида показан еще один механизм трансформации образующегося нитрилоксида. *Para*-заместитель в данном нитрозооксиде содержит кратную углерод-углеродную связь, по которой и происходит [3+2]-циклоприсоединение CNO-группы нитрилоксида.

В целом, результаты диссертационной работы представляют теоретический фундамент для дальнейшего исследования химических свойств ароматических нитрозооксидов. Используемые нами методы теории функционала плотности обладают высокой предсказательной силой. С учетом того обстоятельства, что внутримолекулярная трансформация ароматических нитрозооксидов в зависимости от их строения приводит в конечном счете к различным циклическим и гетероциклическим структурам, в том числе с известной биоактивностью, результаты диссертации могут быть использованы при планировании эксперимента с целью получения соединений с заданными свойствами и строением.

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-[(2E)-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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hiberty, P.C. Comparison of minimal and extended basis sets in terms of resonant formulas. Application to 1,3 dipoles / P.C. Hiberty, G. Ohanessian // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – V. 104. – Iss. 1. – P.66-70.
2. Kahn, S.D. Hartree-fock descriptions of 1,3-dipoles. Zwitterions, 1,3-diradicals, or hypervalent species? / S.D. Kahn, W.J. Hehre, J.A. Pople // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 109. – Iss. 6. – P.1871-1873.
3. Steinke, T. The solvent effect on the electronic nature of 1,3-dipoles: An ab initio scrf study / T. Steinke, E. Haensele, T. Clark // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – V. 111. – Iss. 25. – P.9107-9109.
4. DeKock, R.L. The electronic structure and vibrational spectrum of *trans*-HNOO / R.L. DeKock, M.J. McGuire, P. Piecuch, W.D. Allen, H.F. Schaefer, K. Kowalski, S.A. Kucharski, M. Musiał, A.R. Bonner, S.A. Spronk, D.B. Lawson, S.L. Laursen // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108. – Iss. 15. – P.2893-2903.
5. Laursen, S.L. Reaction of NH (X) with oxygen in a solid xenon matrix: Formation and infrared spectrum of imine peroxide, HNOO / S.L. Laursen, J.E. Grace, R.L. DeKock, S.A. Spronk // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – Iss. 48. – P.12583-12594.
6. Talipov, M.R. RRKM and ab initio investigation of the NH (X) oxidation by dioxygen / M.R. Talipov, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 113. – Iss. 23. – P.6468-6476.
7. Gurvich, L.V. Thermodynamic properties of individual substances / L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock. – New York: Hemisphere Pub. Co., 1989. – P. 340.
8. Redington, R.L. Studies of hydrogen peroxide: The infrared spectrum and the internal rotation problem / R.L. Redington, W.B. Olson, P.C. Cross // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – Iss. 5. – P.1311-1326.
9. Talipov, M.R. The reaction of nitroso oxides with olefins: Concerted or nonconcerted addition? / M.R. Talipov, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. – 2011. – V. 85. – Iss. 3. – P.364-376.
10. Ling, P. Laser photolysis of matrix-isolated methyl nitrate: Experimental and theoretical characterization of the infrared spectrum of imine peroxide (HNOO) / P. Ling, A.I. Boldyrev, J. Simons, C.A. Wight // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – Iss. 47. – P.12327-12333.
11. Talipov, M.R. No longer a complex, not yet a molecule: A challenging case of nitrosyl o-hydroxide, hoon / M.R. Talipov, Q.K. Timerghazin, R.L. Safiullin, S.L. Khursan // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 117. – Iss. 3. – P.679-685.

12. Nakamura, S. Ab initio MO study of isomers of thionitrous acid and nitrous acid / S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki, K. Morokuma // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109. – Iss. 14. – P.4142-4148.
13. Zelentsov, S.V. Nitroso oxides: Their properties and role in photochemistry. Peroxides at the beginning of the third millenium / S.V. Zelentsov, N.V. Zelentsova. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2004. – P. 239-251.
14. Li, Y. Theoretical study of cyclic isomers of HNO_x ($x = 2 - 6$) / Y. Li, S. Iwata // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1997. – V. 70. – Iss. 79-88.
15. Fueno, T. Electronic structure and the unimolecular reactions of imine peroxide hnoo / T. Fueno, K. Yokoyama, S.-y. Takane // *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*. – 1992. – V. 82. – Iss. 3. – P.299-308.
16. Crabtree, K.N. Detection and structure of hoon: Microwave spectroscopy reveals an O-O bond exceeding 1.9 Å / K.N. Crabtree, M.R. Talipov, O. Martinez, G.D. O'Connor, S.L. Khursan, M.C. McCarthy // *Science*. – 2013. – V. 342. – Iss. 6164. – P.1354-1357.
17. Hack, W. Reaction of $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ with $\text{O}_2(^3\Sigma^-_g)$ and $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ in the gas phase / W. Hack, H. Kurzke, H.G. Wagner // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1985. – V. 2. – Iss. 81. – P.949-961.
18. Dean, A.M. Combustion chemistry of nitrogen. Gas-phase combustion chemistry / A.M. Dean, J.W. Bozzelli. – New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – P. 125-341.
19. Romming, H.J. A kinetic study of the reactions of $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ with O_2 and NO in the temperature range from 1200 to 2200 K / H.J. Romming, H.G. Wagner // *Symp. Int. Combust. Proc.* – 1996. – V. 26. – Iss. 559-566.
20. Baulch, D.L. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement 1 / D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1994. – V. 23. – Iss. 6. – P. 847-1033.
21. Baulch, D.L. Evaluated kinetic data for combustion modelling / D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1992. – V. 21. – Iss. 3. – P. 411-429.
22. Lillich, H. Kinetic studies of the reactions $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{NO}$ and $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{O}_2$ at elevated temperatures / H. Lillich, A. Schuck, H.-R. Volpp, J. Wolfrum // *Symp. Int. Combust. Proc.* – 1994. – V. 25. – Iss. 1. – P. 993-1001.
23. Mertens, J.D. A shock tube study of the reactions of NH with NO , O_2 , and O / J.D. Mertens, A.Y. Chang, R.K. Hanson, C.T. Bowman // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1991. – V. 23. – Iss. 2. – P.173-196.

24. Zetzsch, C. Rate constant for the reaction of $\text{NH}(x^3\sigma^-)$ with O_2 determined by pulsed vacuum UV photolysis of NH_3 and resonance fluorescence detection of NH / C. Zetzsch, I. Hansen // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1978. – V. 82. – Iss. 8. – P.830-833.
25. Miller, J.A. The reactions of imidogen with nitric oxide and molecular oxygen / J.A. Miller, C.F. Melius // *Symp. Int. Combust. Proc.* – 1992. – V. 24. – Iss. 719-726.
26. Bian, J. Experimental study of the formation of nitrous and nitric oxides in $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ flames seeded with NO and/or NH_3 / J. Bian, J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen // *Symp. Int. Combust. Proc.* – 1991. – V. 23. – Iss. 1. – 379-386.
27. Chainikova, E.M. Phenylnitroso oxide: Formation and decay kinetics / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // *Doklady Physical Chemistry.* – 2003. – V. 390. – Iss. 4. – P.163-165.
28. Safiullin, R.L. Formation of nitroso oxides in the photolysis of aromatic azides: Analysis of products; reaction kinetics and mechanism / R.L. Safiullin, S.L. Khursan, E.M. Chainikova, V.T. Danilov // *Kinetics and Catalysis.* – 2004. – V. 45. – Iss. 5. – P.640-648.
- 29.. Chainikova, E.M. Isomeric forms of arylnitroso oxides: Electronic spectra and reactivity / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // *Kinetics and Catalysis.* – 2006. – V. 47. – Iss. 4. – P.549-554.
30. Talipov, M.R. Theoretical investigation of the electronic spectra of aromatic nitrosooxides with allowance for solvent effects / M.R. Talipov, A.B. Ryzhkov, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // *Journal of Structural Chemistry.* – 2006. – V. 47. – Iss. 6. – P.1051-1058.
31. Хурсан, С.Л. Структура и распределение электронной плотности в нитрозооксидах. / С.Л. Хурсан, М.Р. Талипов, Р.Л. Сафиуллин // *Башкирский химический журнал.* – 2005. – Т. 12. – № 4. – P.49-53.
32. Талипов, М.Р. Квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения арилнитрозооксидов / М.Р. Талипов, С.Л. Хурсан // *Вестник Башкирского университета.* – 2005. – Т. 10. – № 2. – P.19-22.
33. Талипов, М.Р. Квантово-химическое исследование изомеризации фенилнитрозооксида / М.Р. Талипов, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // *Башкирский химический журнал.* – 2006. – Т. 13. – № 1. – P.105-107.
34. Pritchina, E.A. Matrix isolation and computational study of the photochemistry of p-azidoaniline / E.A. Pritchina, N.P. Gritsan, T. Bally // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2006. – V. 8. – Iss. 6. – P.719-727.
35. Gritsan, N.P. Kinetics, spectroscopy, and computational chemistry of arylnitrenes / N.P. Gritsan, M.S. Platz // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – Iss. 9. – P.3844-3867.
36. Cadogan. J.I.G. Reduction of nitro- and nitroso-compounds by tervalent phosphorus reagents / J.I.G. Cadogan // *Quarterly Reviews, Chemical Society.* – 1968. – V. 22. – Iss. 2. – P.222-251.

37. Srinivasan, A. Chemistry of the diazeniumdiolates. 3. Photoreactivity / A. Srinivasan, N. Kebede, J.E. Saavedra, A.V. Nikolaitchik, D.A. Brady, E. Yourd, K.M. Davies, L.K. Keefer, J.P. Toscano // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – Iss. 23. – P.5465-5472.
38. Gritsan, N.P. Mechanism of photochemical transformation of aromatic azides / N.P. Gritsan, E.A. Pritchina // *Journal of Information Recording Materials*. – 1989. – V. 17. – Iss. 5-6. – P.391-404.
39. Leyva, E. Photochemistry of phenyl azide: The role of singlet and triplet phenylnitrene as transient intermediates. / E. Leyva, M.S. Platz, G. Persy, J. Wirz // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – V. 108. – Iss. 13. – P.3783-3790.
40. Liang, T.Y. Photochemistry of 3- and 4-nitrophenyl azide: Detection and characterization of reactive intermediates / T.Y. Liang, G.B. Schuster // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109. – Iss. 25. – P.7803-7810.
41. Yamaoka, T. The photo-decomposition of 1-azidopyrene in the benzene solution. / T. Yamaoka, H. Kashiwagi, S. Nagakura // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1972. – V. 45. – Iss. 2. – P.361-365.
42. Singh, P.D.N. Selective formation of triplet alkyl nitrenes from photolysis of b-azido-propiofenone and their reactivity / P.D.N. Singh, S.M. Mandel, J. Sankaranarayanan, S. Mathukrishnan, M. Chang, R.M. Robinson, P.M. Lahti, B.S. Ault, A.D. Gudmundsdottir // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – Iss. 51. – P.16263-16272.
43. Cerro-Lopez, M. A matrix isolation spectroscopy and laser flash photolysis study of 2-pyrimidylnitrene / M. Cerro-Lopez, N.P. Gritsan, Z. Zhu, M.S. Platz // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – V. 104. – Iss. 43. – P.9681-9686.
44. Liu, J. The reaction of triplet nitrenes with oxygen: A computational study / J. Liu, C.M. Hadad, M.S. Platz // *Organic Letters*. – 2005. – V. 7. – Iss. 4. – P.549-552.
45. Corey, E.J. A new method for the synthesis of organic nitro compounds / E.J. Corey, B. Samuelsson, F.A. Luzzio // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – V. 106. – Iss. 12. – P.3682-3683.
46. Plesničar, B. Mechanism of formation of hydrogen trioxide (HOOOH) in the ozonation of 1,2-diphenylhydrazine and 1,2-dimethylhydrazine: An experimental and theoretical investigation / B. Plesničar, T. Tuttle, J. Cerkovnik, J. Koller, D. Cremer // *Journal of American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – Iss. 38. – P.11553-11564.
47. Brinen, J.S. Electron spin resonance and luminescence studies of the reaction of photochemically generated nitrenes with oxygen. Phosphorescence of nitrobenzenes / J.S. Brinen, B. Singh // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93. – Iss. 24. – P.6623-6629.
48. Harder, T. Photochemical reactions of nitroso oxides at low temperatures: The first experimental evidence for dioxaziridines / T. Harder, P. Wessig, J. Bendig, R. Stösser // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121. – Iss. 28. – P.6580-6588.

49. Inui, H. Reaction of (4-nitrophenyl)nitrene with molecular oxygen in low-temperature matrices: First IR detection and photochemistry of aryl nitroso oxide / H. Inui, M. Irisawa, S. Oishi // *Chemistry Letters*. – 2005. – V. 34. – Iss. 4. – P.478-479.
50. Pritchina, E.A. Mechanism of p-azidoaniline photolysis in the presence of oxygen / E.A. Pritchina, N.P. Gritsan // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1988. – V. 43. – Iss. 2. – P.165-182.
51. Chainikova, E.M. Kinetics of reactions between aryl nitroso oxides and methyl vinyl ketone / E.M. Chainikova, R.L. Safiullin // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – V. 50. – Iss. 1. – P.97-102.
52. Abramovitch, R.A. The chemistry of azido group / R.A. Abramovitch, E.P. Kyba. – London-New York-Sydney-Toronto: John Wiley & Sons, 1971.
53. Abramovitch, R.A. Reaction of triplet aryl nitrenes and azides with molecular oxygen / R.A. Abramovitch, S.R. Challand // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1972. – V. 16. – P.964-966.
54. Go, C.L. Evolution of photooxidation products upon irradiation of phenyl azide in the presence of molecular oxygen / C.L. Go, W.H. Waddell // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1983. – V. 48. – Iss. 17. – P.2897-2900.
55. Sawaki, Y. Reactivity of nitroso oxides. Oxygen transfer as an electrophilic peroxy radical / Y. Sawaki, S. Ishikawa, H. Iwamura // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109. – Iss. 2. – P.584-586.
56. Ishikawa, S. Reactivity of nitroso oxides: Effect of polar substituents and reaction mechanism / S. Ishikawa, T. Nojima, Y. Sawaki // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1996. – V. 1. – P.127-132.
57. Ishikawa, S. Structure and reactivity of nitroso oxides / S. Ishikawa, S. Tsuji, Y. Sawaki // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – Iss. 11. – P.4282-4288.
58. Shchepalov, A.A. Quantum-chemical study of the singlet potential energy surface of the nitrene - dioxygen system / A.A. Shchepalov, S.V. Zelentsov, A.G. Razuvaev // *Russian Chemical Bulletin*. – 2001. – V. 50. – Iss. 12. – P.2346-2351.
59. Zelentsov, S.V. Effect of additives containing a heavy atom on the yield of photooxidation products of arylazides / S.V. Zelentsov, E.B. Kormil'tseva, A.B. Zhezlov // *High Energy Chemistry*. – 2002. – V. 36. – Iss. 2. – P.94-97.
60. Albini, A. Inter- and intramolecular reactions of nitrenes and their cyclic isomers in the photodecomposition of some substituted 2-azidophenazines / A. Albini, G. Bettinetti, G. Minoli // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1987. – V. 52. – Iss. 7. – P.1245-1251.
61. Gritsan, N.P. The mechanism of photolysis of aromatic azides / N.P. Gritsan, E.A. Pritchina // *Russian Chemical Reviews*. – 1992. – V. 61. – Iss. 5. – P.500-516.

62. Chainikova, E.M. A revised mechanism of thermal decay of arylnitroso oxides / E.M. Chainikova, R.L. Safiullin, L.V. Spirikhin, M.F. Abdullin // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – V. 116. – Iss. 31. – P.8142-8147.
63. Chainikova, E.M. Chain processes in the reduction of aromatic nitroso compounds by triphenylphosphine in the presence of oxygen / E.M. Chainikova, R.L. Safiullin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – V. 58. – Iss. 5. – P.926-928.
64. Chainikova, E.M. Thermal intramolecular transformation of key intermediates in the photooxidation of para-allyl-substituted phenyl azide / E. Chainikova, E.Y. Pankrat'ev, A. Teregulova, R.R. Gataullin, R. Safiullin // *the Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 117. – P.2728-2737.
65. Chainikova, E.M. Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds by photooxidation of aromatic azides / E. Chainikova, R. Safiullin, L. Spirikhin, A. Erastov // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – V. 54. – Iss. 17. – P.2140-2142.
66. Chainikova, E.M. 4-N,N-dimethylaminophenyl azide photooxidation: Effect of conditions on the reaction pathway. Ring contraction of benzene to cyclopentadiene due to a strongly electron-donating substituent / E. Chainikova, S.L. Khursan, A. Lobov, A. Erastov, L. Khalilov, E. Mescheryakova, R. Safiullin // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – V. 56. – Iss. 32. – P.4661–4665.
67. Chainikova, E.M. Reactions of arylnitroso oxides with substituted styrenes: Kinetics and products / E.M. Chainikova, R.L. Safiullin, I.M. Faizrakhmanova, E.G. Galkin // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – V. 50. – Iss. 2. – P.174-179.
68. Куклин, М.С. Мономолекулярные превращения *орто*-винил-фенилнитрозооксида / М.С. Куклин, М.Р. Талипов, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // *Вестник Башкирского университета*. – 2011. – Т. 16. – № 2. – P.330-335.
69. Панкратьев, Е.Ю. Теоретическое исследование механизма изомеризации ароматических нитрозооксидов. Часть 1. Влияние ориентации заместителя на активационный барьер орто-циклизации. / Е.Ю. Панкратьев, Р.Л. Сафиуллин // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 30. – № 6. – P.26-36.
70. Albin, A. Photodecomposition of some para-substituted 2-pyrazolylphenyl azides. Substituent affect the phenylnitrene s - t gap more than the barrier to ring expansion. / A. Albin, G. Bettinetti, G. Minoli // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – Iss. 13. – P.3104-3113.
71. Talipov, M.R. A new intramolecular transformation of aromatic nitroso oxides / M.R. Talipov, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*. – 2012. – V. 86. – Iss. 2. – P.235-243.
72. Чайникова, Е.М. Влияние строения реагентов на константы скорости реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами / Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // *Кинетика и катализ*. – 2004. – Т. 45. – № 6. – P.842-847.

73. Талипов, М.Р. Квантовохимическое моделирование реакции нитрозооксидов с олефинами / М.Р. Талипов, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // *Химическая физика*. – 2009. – Т. 28. – № 7. – P.17-25.
74. Chainikova, E.M. Reactivity of arylnitroso oxides to triphenylphosphine / E.M. Chainikova, R.L. Safiullin // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – V. 50. – Iss. 4. – P.527-529.
75. Chainikova, E.M. Influence of 1,3-dichloroacetone on the regularities of decay of arylnitroso oxides / E. Chainikova, R. Safiullin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – V. 58. – Iss. 12. – P.2437-2442.
76. Chainikova, E.M. Effect of the structure of reactants on the reaction rate constants of aromatic nitroso oxides with olefins / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // *Kinetics and Catalysis*. – 2004. – V. 45. – Iss. 6. – P.794-798.
77. Khursan, V.S. Flash photolysis study of the reactivity of isomeric forms of arylnitroso oxides toward triphenyl phosphite / V.S. Khursan, E.M. Chainikova, R.L. Safiullin // *High Energy Chemistry*. – 2009. – V. 43. – Iss. 6. – P.467-470.
78. Peverati, R. Quest for a universal density functional: The accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics / R. Peverati, D.G. Truhlar // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2014. – V. 372. – Iss. 2011. – P.1-52.
79. Foresman, J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using gaussian / J.B. Foresman, A. Frisch. – Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1996. – p. 304.
80. Watts, J.D. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients / J.D. Watts, J. Gauss, R.J. Bartlett // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – Iss. 11.
81. Dunning, J.T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / J.T.H. Dunning // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 90. – Iss. 2. – P.1007-1023.
82. Raghavachari, K. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 72. – Iss. 1. – P.650-654.
83. Reed, A.E. Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer / A.E. Reed, F. Weinhold // *Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 78. – Iss. 6. – P.4066-4073.
84. Bader, R.F.W. Atoms in molecules: A quantum theory / R.F.W. Bader. – Oxford: Oxford University Press, 1994. – P. 458.
85. Бушмаринов, И.С. Энергии атомов в теории "атомы в молекулах" и ее использование для решения химических задач / И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78. – № 4. – P.307-327.

86. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, revision c.1, Wallingford CT, 2009.
87. Granovsky, A.A. PC GAMESS version 7.1.F (Firefly), Moscow.
88. CFOUR v.1.2, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, F. Lipparini, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages molecule (J. Almlöf and P.R. Taylor), props (P.R. Taylor), abacus (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ecp routines by A. V. Mitin and C. Van Wüllen.
89. G.A. Zhurko. Chemcraft, version 1.6 (build 332).
90. Юсупова, А.Р. Изучение строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов методами теории функционала плотности / А.Р. Юсупова, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47. – № 8. – P.14-22.
91. Orville-Thomas, W.J. Internal rotation in molecules (wiley monographs in chemical physics) / W.J. Orville-Thomas. – London, New York, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons Ltd, 1974. – P. 624.
92. Jensen, F. Introduction to computational chemistry / F. Jensen. – Chichester: John Wiley & Sons, 2007. – P. 599.
93. Menon, A.S. Consequences of spin contamination in unrestricted calculations on open-shell species: Effect of Hartree–Fock and Møller–Plesset contributions in hybrid and double-hybrid density functional theory approaches / A.S. Menon, L. Radom // Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 112. – Iss. 50. – P.13225–13230.
94. Yusupova, A.R. Conformational transformations in aromatic nitroso oxides / A.R. Yusupova, R.L. Safiullin, S.L. Khursan // The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 120. – Iss. 28. – P.5693–5705.

95. Chainikova, E.M. Electronic spectra and decay kinetics of isomeric forms of 4-methoxyphenylnitroso oxide / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // Doklady Physical Chemistry. – 2005. – V. 403. – Iss. 1. – P.133-135.
96. Chainikova, E.M. Strong solvent effect on the reactivity of polar intermediates X–O–O: Isomerization of 4-(N,N-dimethylamino)phenylnitroso oxide / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // Doklady Physical Chemistry. – 2004. – V. 396. – Iss. 4. – P.138-140.
97. Hammond, G.S. A correlation of reaction rates / G.S. Hammond // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – Iss. 334-338.
98. 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.
99. Пальм, В.А. Структура и реакционная способность органических соединений (количественные закономерности) / В.А. Пальм // Успехи химии –1961. – Т. 30. – № 9. – P.1069-1123.
100. Wold, S. Linear free energy relationships as tools for investigating chemical similarity—theory and practice. Correlation analysis in chemistry / S. Wold. – New York: Plenum Press 1978. – P. 54.
101. Никольский, Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин. – Москва, 1967.
102. Hoefnagel, A.J. Substituent effects. IV. Reexamination of σ^n , $\Delta\sigma_R^+$, and σ_R^n values. Arylacetic acids and other insulated systems / A.J. Hoefnagel // Journal of American Chemical Society. – 1973. – V. 95. – Iss. 16. – P.5357-5366.
103. Bachrach, S.M. The gem-dimethyl effect revisited. / S.M. Bachrach // Journal of Organic Chemistry. – 2008. – V. 73. – Iss. 6. – P.2466-2468.
104. Chainikova, E.M. Interplay of conformational and chemical transformations of ortho-substituted aromatic nitroso oxides: Experimental and theoretical study / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, A.R. Yusupova, 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.
105. Chainikova, E.M. Products of 6-azidoquinoline photooxidation: Thermal and photochemical routes of nitroso oxide consumption / E.M. Chainikova, R.L. Safiullin, A.N. Teregulova, L.V. Spirikhin, E.G. Galkin // Doklady Chemistry. – 2012. – V. 442. – Iss. 2. – P.30-33.
106. Rudshiteyn, B. Theoretical study of the reaction formalhydrazone with singlet oxygen. Fragmentation of the C=N bond, ene reaction and other processes / B. Rudshiteyn, A. Castillo, A.A. Ghogare, J.F. Liebman, A. Greer // Photochemistry and Photobiology. – 2014. – V. 90. – Iss. 431-438.

107. Khursan, S.L. Peroxide intermediates of oxidation processes: Organic trioxides. The chemistry of peroxides / S.L. Khursan. – Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2014. – P. 125-196.
108. Khursan, S.L. Chemiluminescence in the thermal decomposition of di(tert-butyl) trioxide / S.L. Khursan, V.V. Shereshovets, A.F. Khalizov, A.I. Voloshin, V.D. Komissarov, K. V.P. // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – V. 42. – Iss. 12. – P.1968-1971.
109. Khursan, S.L. ESR studies of radical breakdown for di-t-butyl trioxide / S.L. Khursan, V.V. Shereshovets, N.M. Shishlov, A.F. Khalizov, V.D. Komissarov // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1994 –V. 52. – Iss. 2. – P.249-254.
110. Shereshovets, V.V. Organic hydrotrioxides / V.V. Shereshovets, S.L. Khursan, V.D. Komissarov, G.A. Tolstikov // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – V. 70. – Iss. 2. – P.105-129.
111. Талипов, М.Р. Теоретическое исследование электронных спектров ароматических нитрозооксидов с учетом природы растворителя / М.Р. Талипов, А.Б. Рыжков, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // *Журнал структурной химии*. – 2006. – Т. 47. – № 6. – P.1062-1069.
112. Еникеева, Л.В. Алгоритм и программный комплекс для анализа механизма гибели ароматических нитрозооксидов и низкотемпературной конверсии легких углеводородов: дис. ...канд.физ.-мат.наук: 02.00.04 / Еникеева Лениза Васимовна. – Уфа, 2018. – 148 с.
113. Sikalo, N. A genetic algorithm-based method for the automatic reduction of reaction mechanisms / N. Sikalo, O. Hasemann, C. Schulz, A. Kempf, I. Wlokas // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2014. – V. 46. – Iss. 1. – P.41–59.
114. Gibert, J.P. Competition entre les réactivités dipolarophiles et nucléophiles des pyrazolines-2 dans l'action de l'oxyde de benzonitrile. Synthèse, identification, comportement chimique des tétrahydropyrazolo-[4,5-b] oxadiazoles-1,2,4 / J.P. Gibert, C. Petrus, F.J. Petrus // *Journal of Heterocyclic Chemistry* –1979. – V. 16. – Iss. 2. – P.311-320.
115. Bandiera, T. Synthesis and antifungal activity of some allylamine derivatives / T. Bandiera, F.M. Albini, E.J. Albini // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1987. – V. 24. – Iss. 6. – P.1597-1598.
116. Plenkiewicz, J. / J. Plenkiewicz, T. Zdrojewski // *Bull. Chem. Soc. Belg.* . – 1987. – V. 96. – Iss. 675.
117. Barybin, M.V. Coordination chemistry of a chelating amidoximato ligand / M.V. Barybin, P.L. Diaconescu, C.C. Cummins // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – V. 40. – Iss. 12. – P.2892-2897.
118. Baker, K.W.J. Synthesis of pyranosyl amidoximes by addition of amines to pyranosyl nitrile oxides / K.W.J. Baker, K.S. Horner, S.A. Moggach, R.M. Paton, I.A.S. Smellie // *Tetrahedron Letters*. – 2004. – V. 45. – Iss. 48. – P.8913.
119. 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 / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, A.R. Yusupova, A. Lobov, M.F. Abdullin, R.L. Safiullin // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – V. 59. – Iss. 34. – P. 3267-3271.
120. Nikolsky, B.P. *Guide-book for chemist* / B.P. Nikolsky. – M.: Khimia, 1967.
121. Palm, V.A. *Tables of rate and equilibrium constants of heterolytic organic reactions* / V.A. Palm. – Moscow, 1979.
122. Palm, V.A. *Fundamentals of the quantitative theory of organic reactions* / Palm, V.A. – Leningrad: Khimiya, 1977.
123. Exner, O. *A critical compilation of substituent constants. Correlation analysis in chemistry* / O. Exner. – New York: Plenum Press, 1978. – P. 439-540.
124. Gordon, J.G. *The chemist's companion* / J.G. Gordon, R.A. Ford. – New York-London-Sydney-Toronto: Wiley, 1972. – 541 p.
125. Hansch, C. *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology* / C. Hansch, A. Leo. – New York: Wiley, 1979.

Приложение А

Таблица А. 1 - Структуры изомеров А и В R-C₆H₄NOO и энтальпия ΔH^\ddagger конформационного перехода А→В

R	2-R-C ₆ H ₄ NOO		ΔH^\ddagger , кДж/моль
	А	В	
OMe			9.0
COH			3.4
COMe			2.7
COOH			2.4
COOMe			4.2
OCOMe			4.1
NO			7.8
CH=CH ₂			1.1
Et			1.0

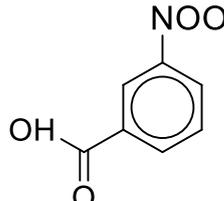
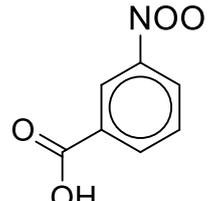
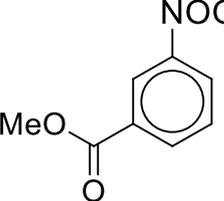
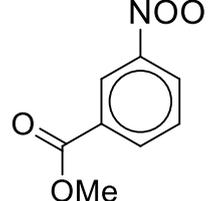
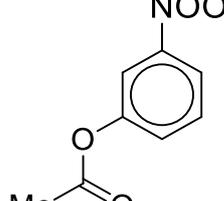
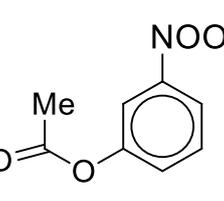
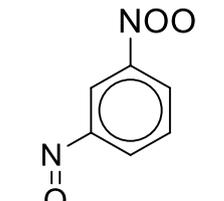
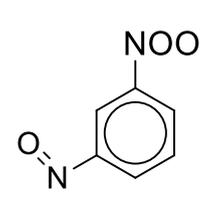
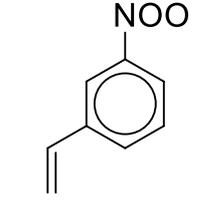
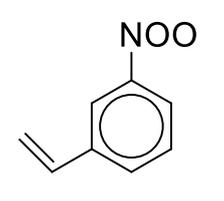
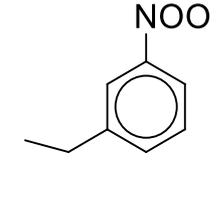
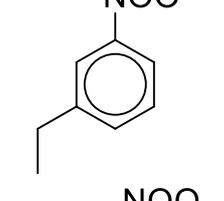
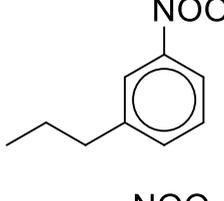
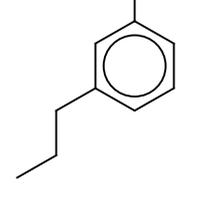
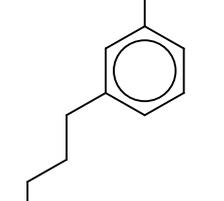
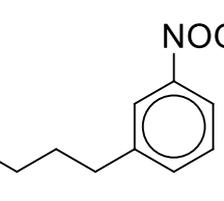
Продолжение таблицы А.1

Pr			0.2
Bu			1.0
3-R-C₆H₄NOO			
OMe			5.3
COH			4.5
COMe			7.3
COOH			2.8
COOMe			3.3
OCOMe			2.8

Продолжение таблицы А.1

NO			1.3
CH=CH ₂			0.4
Et			1.0
Pr			2.1
Bu			2.3
5-R-C₆H₄NOO			
OMe			4.5
COH			2.4
COMe			2.8

Продолжение таблицы А.1

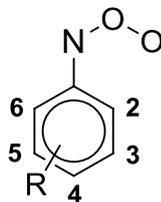
COOH			1.2
COOMe			0.7
OCOMe			0.7
NO			2.3
CH=CH2			0.9
Et			2.5
Pr			2.1
Bu			1.7

Продолжение таблицы А.1

6-R-C ₆ H ₄ NOO			
OMe			8.3
COH			14.3
COMe			9.5
COOH			1.6
COOMe			3.0
OCOMe			5.2
NO			9.9
CH=CH ₂			6.4
Et			0.5
Pr			3.0
Bu			2.9

Приложение Б

Таблица Б. 1 - Влияние природы и положения заместителя в ароматическом кольце *цис*-изомера фенилнитрозооксида на энтальпию активации ΔH^\ddagger и свободную энергию Гиббса активации ΔG^\ddagger (*курсивом*) орто-циклизации, кДж/моль



R	ΔH^\ddagger					ΔG^\ddagger				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
H			76.6					81.1		
			<i>81.1</i>							
NMe ₂	29.3	70.7	79.5	79.8	57.8	30.4	76.5	85.0	85.4	61.9
	<i>30.4</i>	<i>70.7</i>	<i>79.5</i>	<i>79.8</i>	<i>57.8</i>	<i>30.4</i>	<i>76.5</i>	<i>85.0</i>	<i>85.4</i>	<i>61.9</i>
NH ₂	66.8	75.8	77.6	82.6	80.3	66.8	75.8	77.6	82.6	80.3
	<i>66.8</i>	<i>75.8</i>	<i>77.6</i>	<i>82.6</i>	<i>80.3</i>	<i>66.8</i>	<i>75.8</i>	<i>77.6</i>	<i>82.6</i>	<i>80.3</i>
OMe (a)	43.7	82.5	82.9	86.3	64.8	43.7	82.5	82.9	86.3	64.8
	<i>43.7</i>	<i>82.5</i>	<i>82.9</i>	<i>86.3</i>	<i>64.8</i>	<i>43.7</i>	<i>82.5</i>	<i>82.9</i>	<i>86.3</i>	<i>64.8</i>
OMe (b)	23.0	76.8	72.9	78.6	71.0	23.0	76.8	72.9	78.6	71.0
	<i>23.0</i>	<i>76.8</i>	<i>72.9</i>	<i>78.6</i>	<i>71.0</i>	<i>23.0</i>	<i>76.8</i>	<i>72.9</i>	<i>78.6</i>	<i>71.0</i>
NO ₂	49.1	68.0	77.7	68.2	66.0	49.1	68.0	77.7	68.2	66.0
	<i>49.1</i>	<i>68.0</i>	<i>77.7</i>	<i>68.2</i>	<i>66.0</i>	<i>49.1</i>	<i>68.0</i>	<i>77.7</i>	<i>68.2</i>	<i>66.0</i>
NO (a)	49.3	58.3	80.9	64.5	74.8	49.3	58.3	80.9	64.5	74.8
	<i>49.3</i>	<i>58.3</i>	<i>80.9</i>	<i>64.5</i>	<i>74.8</i>	<i>49.3</i>	<i>58.3</i>	<i>80.9</i>	<i>64.5</i>	<i>74.8</i>
NO (b)	47.2	65.5	76.2	58.1	67.6	47.2	65.5	76.2	58.1	67.6
	<i>47.2</i>	<i>65.5</i>	<i>76.2</i>	<i>58.1</i>	<i>67.6</i>	<i>47.2</i>	<i>65.5</i>	<i>76.2</i>	<i>58.1</i>	<i>67.6</i>
Me	57.8	74.3	75.6	78.1	71.2	57.8	74.3	75.6	78.1	71.2
	<i>57.8</i>	<i>74.3</i>	<i>75.6</i>	<i>78.1</i>	<i>71.2</i>	<i>57.8</i>	<i>74.3</i>	<i>75.6</i>	<i>78.1</i>	<i>71.2</i>
Et (a)	53.5	75.1	75.6	75.3	67.6	53.5	75.1	75.6	75.3	67.6
	<i>53.5</i>	<i>75.1</i>	<i>75.6</i>	<i>75.3</i>	<i>67.6</i>	<i>53.5</i>	<i>75.1</i>	<i>75.6</i>	<i>75.3</i>	<i>67.6</i>
Et (b)	52.1	71.8	75.2	77.4	71.0	52.1	71.8	75.2	77.4	71.0
	<i>52.1</i>	<i>71.8</i>	<i>75.2</i>	<i>77.4</i>	<i>71.0</i>	<i>52.1</i>	<i>71.8</i>	<i>75.2</i>	<i>77.4</i>	<i>71.0</i>
Pr (a)	53.1	74.5	74.6	77.5	70.6	53.1	74.5	74.6	77.5	70.6
	<i>53.1</i>	<i>74.5</i>	<i>74.6</i>	<i>77.5</i>	<i>70.6</i>	<i>53.1</i>	<i>74.5</i>	<i>74.6</i>	<i>77.5</i>	<i>70.6</i>
Pr (b)	53.1	71.4	74.6	75.1	72.8	53.1	71.4	74.6	75.1	72.8
	<i>53.1</i>	<i>71.4</i>	<i>74.6</i>	<i>75.1</i>	<i>72.8</i>	<i>53.1</i>	<i>71.4</i>	<i>74.6</i>	<i>75.1</i>	<i>72.8</i>
i-Pr	46.5	71.5	75.9	77.1	69.8	46.5	71.5	75.9	77.1	69.8
	<i>46.5</i>	<i>71.5</i>	<i>75.9</i>	<i>77.1</i>	<i>69.8</i>	<i>46.5</i>	<i>71.5</i>	<i>75.9</i>	<i>77.1</i>	<i>69.8</i>
Bu (a)	54.3	72.2	74.2	75.1	70.3	54.3	72.2	74.2	75.1	70.3
	<i>54.3</i>	<i>72.2</i>	<i>74.2</i>	<i>75.1</i>	<i>70.3</i>	<i>54.3</i>	<i>72.2</i>	<i>74.2</i>	<i>75.1</i>	<i>70.3</i>
Bu (b)	52.5	71.7	76.4	75.9	72.6	52.5	71.7	76.4	75.9	72.6
	<i>52.5</i>	<i>71.7</i>	<i>76.4</i>	<i>75.9</i>	<i>72.6</i>	<i>52.5</i>	<i>71.7</i>	<i>76.4</i>	<i>75.9</i>	<i>72.6</i>
t-Bu	25.8	72.5	75.4	77.0	61.5	25.8	72.5	75.4	77.0	61.5
	<i>25.8</i>	<i>72.5</i>	<i>75.4</i>	<i>77.0</i>	<i>61.5</i>	<i>25.8</i>	<i>72.5</i>	<i>75.4</i>	<i>77.0</i>	<i>61.5</i>
F	41.3	82.3	75.3	81.2	77.3	41.3	82.3	75.3	81.2	77.3
	<i>41.3</i>	<i>82.3</i>	<i>75.3</i>	<i>81.2</i>	<i>77.3</i>	<i>41.3</i>	<i>82.3</i>	<i>75.3</i>	<i>81.2</i>	<i>77.3</i>
	46.6	86.3	80.2	85.6	81.9	46.6	86.3	80.2	85.6	81.9

Продолжение таблицы Б. 1

Cl	54.0	76.2	76.4	77.7	73.0
	57.4	79.8	79.6	81.2	81.8
Br	54.4	76.1	77.0	77.3	71.6
	58.6	81.6	81.4	82.4	78.1
CCl ₃	28.9	70.2	73.5	70.9	64.0
	33.1	74.8	75.4	73.5	70.9
COH (a)	57.5	65.0	75.3	66.6	61.2
	61.5	70.2	80.8	70.9	62.2
COH (b)	56.3	71.2	79.3	68.6	69.0
	59.7	75.8	84.5	73.5	74.4
COMe (a)	56.0	65.4	78.8	73.3	72.8
	59.5	71.4	84.0	78.5	76.2
COMe (b)	52.4	67.2	76.5	66.1	62.0
	54.9	73.6	80.9	71.8	64.8
CH=CH ₂ (a)	57.7	63.2	83.2	73.0	61.3
	60.0	68.8	83.2	78.0	66.6
CH=CH ₂ (b)	58.9	75.2	77.3	75.6	70.2
	62.9	80.7	82.2	80.9	74.2
COOH (a)	61.2	67.8	78.8	69.5	59.8
	64.6	73.4	83.5	73.7	53.9
COOH (b)	59.9	68.5	78.4	70.3	59.9
	62.8	74.7	84.2	75.3	54.1
COOMe (a)	62.6	69.7	78.1	71.3	61.7
	66.4	76.0	84.2	77.5	66.2
COOMe (b)	60.8	69.7	78.5	72.2	63.3
	63.0	76.7	84.7	80.7	68.1
OCOMe (a)	54.1	76.9	77.3	78.6	78.1
	57.1	83.2	80.4	84.6	79.8
OCOMe (b)	51.4	79.6	78.2	77.8	67.5
	56.7	82.8	85.3	82.1	74.0
C≡CH	71.0	72.7	79.2	73.2	72.8
	74.9	77.7	84.0	78.3	78.0
CN	71.5	70.8	77.2	70.6	85.3
	76.3	75.4	81.9	75.7	91.2

Приложение В

Таблица В. 1 - Стерические E_s , индуктивные σ^o и резонансные E_c константы заместителей

R	E_s [120]	σ^o	E_c^{**}
H	1.24	0 [121]	0.0
NMe ₂	-*	-0.44 [121]	31.1
NH ₂	0.6	-0.38[121]	-
OMe	0.99	-0.15 [121]	19.0
NO ₂	-0.71	0.816 [122]	-2.9
NO	-	0.65 [123]	15.7
Me	0.0	-0.12 [124]	7.6
Et	-0.07	-0.13 [124]	5.3
Pr	-0.36	-0.126[124]	5.7
i-Pr	-0.47	-0.18 [125]	7.2
Bu	-0.39	-0.15 [125]	8.3
t-Bu	-1.54	-0.15 [123],[100]	4.0
F	0.49	0.15 [122]	0.6
Cl	0.18	0.24 [121],[100, 102]	-7.7
Br	0.01	0.27 [122]· [100, 102]	-13.0
CCl ₃	-2.06	0.47 [121]	-13.0
COH	-	0.47 [123]· [100]	20.5
COMe	-	0.47 [100, 123]	14.3
CH=CH ₂	-	-0.16 [125]	23.0
COOH	-	0.44 [100]	15.8
COOMe	-	0.46[102]	15.6
OCOMe	-0.071	0.37 [121]	-10.3
C≡CH	-	0.16 [123]	21.5
CN	-	0.72 [121]	15.3

Приложение Г

Таблица Г. 1 - Энтальпия активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) и свободная энергия Гиббса активации ΔG^\ddagger (кДж/моль) (*курсивом*) для *син/анти* конформационных переходов и соотношение продуктов орто-циклизации

R	ΔH^\ddagger ΔG^\ddagger		P ₃ /P ₅		ΔH^\ddagger ΔG^\ddagger		P ₂ /P ₆	
	3→5	5→3	Матем. модел-е*	отношение констант**	2→6	6→2	Матем. модел-е*	отношение констант**
NMe ₂	35.0	32.4	1.5·10 ²	1.5·10 ²	44.4	43.4	2.2·10 ³	8.2·10 ⁴
	<i>38.2</i>	<i>34.6</i>			<i>45.6</i>	<i>49.1</i>		
NH ₂	36.1	34.1	30.7	30.6	57.0	56.7	2.4·10 ²	2.4·10 ²
	<i>39.9</i>	<i>38.1</i>			<i>57.5</i>	<i>60.5</i>		
OMe (a)	37.8	31.5	46.3	46.1	34.2	33.9	3.0·10 ³	3.1·10 ³
	<i>40.3</i>	<i>34.8</i>			<i>37.6</i>	<i>42.5</i>		
OMe (b)	31.6	35.0	0.7	0.7	16.1	33.1	1.2·10 ⁵	1.2·10 ⁵
	<i>35.8</i>	<i>38.5</i>			<i>16.8</i>	<i>39.1</i>		
NO ₂	28.1	28.5	0.6	0.6	10.1	4.6	4.9·10 ³	4.9·10 ³
	<i>34.3</i>	<i>33.6</i>			<i>12.1</i>	<i>10.6</i>		
NO (a)	26.3	24.6	0.1	0.1	5.2	-5.6	4.5·10 ⁴	4.5·10 ⁴
	<i>32.0</i>	<i>30.4</i>			<i>7.7</i>	<i>3.9</i>		
NO (b)	27.4	29.4	3.5	3.5	9.0	15.9	2.7·10 ³	2.7·10 ³
	<i>32.7</i>	<i>33.2</i>			<i>12.8</i>	<i>18.9</i>		
Me	35.0	35.5	3.4	3.4	17.8	30.0	0.9	0.9
	<i>41.8</i>	<i>39.4</i>			<i>18.8</i>	<i>32.1</i>		
Et (a)	35.5	33.4	2.8	2.8	16.5	30.6	1.0	1.0
	<i>39.1</i>	<i>37.2</i>			<i>19.9</i>	<i>35.9</i>		
Et (b)	34.3	35.5	3.8	3.8	15.8	30.3	1.2	1.2
	<i>37.0</i>	<i>38.0</i>			<i>17.1</i>	<i>38.2</i>		
Pr (a)	36.9	36.6	4.1	4.1	15.4	31.0	2.9	2.9
	<i>43.5</i>	<i>41.7</i>			<i>17.3</i>	<i>35.1</i>		
Pr (b)	36.2	34.5	7.4	7.4	14.8	27.6	4.4	4.4
	<i>41.7</i>	<i>41.9</i>			<i>19.0</i>	<i>36.8</i>		
i-Pr	33.9	34.1	8.4	8.4	13.3	27.4	13.1	13.1
	<i>38.6</i>	<i>38.4</i>			<i>14.2</i>	<i>29.8</i>		
Bu (a)	35.0	32.7	7.6	7.6	30.8	16.1	0.4	0.4
	<i>36.2</i>	<i>35.2</i>			<i>37.0</i>	<i>20.8</i>		
Bu (b)	33.1	34.8	1.6	1.6	16.1	29.0	3.4	3.4
	<i>35.4</i>	<i>36.7</i>			<i>17.1</i>	<i>32.7</i>		
t-Bu	34.5	36.1	4.4	4.4	4.1	27.3	52.8	52.7
	<i>38.5</i>	<i>40.7</i>			<i>5.9</i>	<i>33.0</i>		
F	33.4	32.3	1.0	1.0	20.5	31.5	1.5·10 ⁴	1.5·10 ⁵
	<i>37.0</i>	<i>36.3</i>			<i>24.0</i>	<i>35.5</i>		
Cl	30.9	31.2	1.5	1.5	13.2	26.4	11.9	11.8
	<i>34.1</i>	<i>34.5</i>			<i>17.0</i>	<i>35.4</i>		
Br	32.0	31.8	1.6	1.6	11.4	25.4	2.5	2.5
	<i>37.0</i>	<i>36.5</i>			<i>14.8</i>	<i>32.0</i>		
CCl ₃	31.3	32.9	0.2	0.2	7.0	23.9	4.9·10 ²	4.9·10 ²
	<i>33.7</i>	<i>36.2</i>			<i>6.6</i>	<i>29.0</i>		
COH (a)	31.9	28.6	1.3	1.3	11.9	20.6	2.2	2.2
	<i>36.1</i>	<i>33.2</i>			<i>14.6</i>	<i>25.6</i>		
COH (b)	27.2	30.9	0.5	0.5	6.3	3.1	18.0	18.0
	<i>31.6</i>	<i>34.1</i>			<i>9.8</i>	<i>5.2</i>		
COMe (a)	34.0	30.1	2.2	2.2	13.2	11.3	8.2·10 ²	8.2·10 ²
	<i>38.6</i>	<i>34.8</i>			<i>15.2</i>	<i>15.2</i>		
COMe (b)	26.0	32.2	1.5	1.5	19.5	20.3	13.2	13.2
	<i>31.3</i>	<i>37.5</i>			<i>22.9</i>	<i>26.4</i>		
CH=CH ₂ (a)	33.1	32.5	1.6	1.6	20.8	25.9	0.5	0.5
	<i>36.9</i>	<i>35.9</i>			<i>22.4</i>	<i>30.6</i>		

Продолжение таблицы Г. 1

CH=CH ₂ (b)	32.9	33.6	26.4	26.6	17.4	30.0	0.2	0.2
	35.1	36.2			18.4	33.7		
COOH (a)	30.7	30.4	2.0	2.0	15.7	7.5	11.3	11.2
	35.5	34.4			18.3	1.8		
COOH (b)	28.7	32.5	0.4	0.4	9.7	0.9	23.2	23.2
	33.7	36.6			12.5	-4.2		
COOMe (a)	32.2	33.0	1.5	1.5	17.6	9.5	7.9	7.9
	37.9	38.4			19.6	14.2		
COOMe (b)	29.6	33.0	0.6	0.6	11.4	4.6	32.7	32.5
	35.0	40.2			13.6	10.1		
OCOMe (a)	35.4	32.9	1.9	1.9	34.0	35.8	6.4·10 ²	6.4·10 ²
	38.2	35.8			28.0	34.7		
OCOMe (b)	32.3	33.4	1.9	1.9	27.5	28.3	1.8·10 ²	1.8·10 ²
	37.9	37.7			28.2	32.5		
C≡CH	31.2	32.0	0.7	0.7	16.4	28.0	0.02	0.02
	35.3	36.9			19.3	32.3		
CN	28.7	29.3	0.7	0.7	14.1	27.9	1.0	1.0
	32.7	33.8			18.0	32.9		

* Соотношение концентраций продуктов при полном расходе А и В получено с помощью

математического моделирования схемы
$$P_A \xleftarrow{k_3} A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_4} P_B$$

** P_3/P_5 (or P_2/P_6) = $k_2 \cdot k_3 / k_1 \cdot k_4$, где $k_i = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right)$

Приложение Д

Таблица Д. 1 - Абсолютная энтальпия H° (Хартри) и свободная энергия Гиббса G° (Хартри) для изомеров нитрозооксидов **2a** и **2b** и переходных состояний их конформационных превращений. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (ацетонитрил)

Стационарные точки	H°	G°	H°	G°
	2a		2b	
2-1	-665.638714	-665.690136	-671.136413	-671.196792
2-2	-665.637927	-665.689199	-671.134447	-671.194777
2-3	-665.631971	-665.684866	-671.133438	-671.192625
2-4	-665.639866	-665.693459	-671.138497	-671.198229
ПС (2-1 \rightleftharpoons 2-2)	-665.612238	-665.662713	-671.119584	-671.177891
ПС (2-2 \rightleftharpoons 2-3)	-665.607065	-665.658105	-671.109324	-671.167854
ПС (2-3 \rightleftharpoons 2-4)	-665.615860	-665.665761	-671.124709	-671.182455
ПС (2-4 \rightleftharpoons 2-1)	-665.612048	-665.663541	-671.115243	-671.174849
ПС (2-3 \rightarrow 5)	-665.616933	-665.666465		
ПС (2-3 \rightarrow 11)			-671.115479	-671.172130
ПС (2-4 \rightarrow 10)			-671.111137	-671.168949

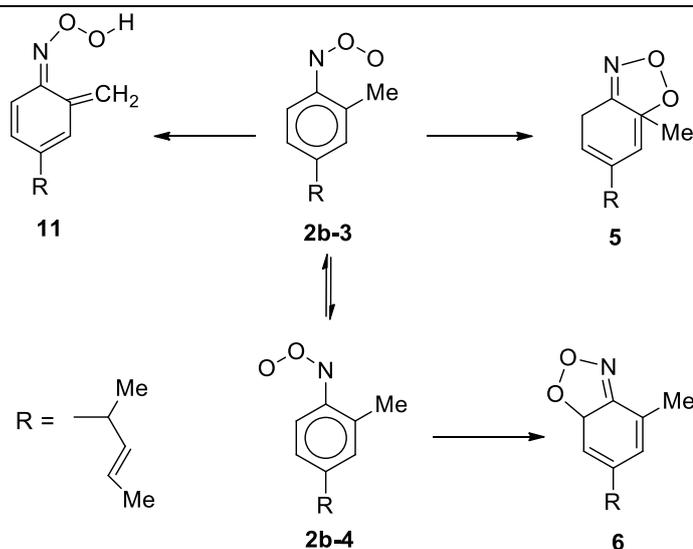
Таблица Д. 2 - Энтальпия ΔH° (кДж/моль) и свободная энергия Гиббса ΔG° (кДж/моль) внутримолекулярных превращений изомеров нитрозооксидов **2a** и **2b**. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (ацетонитрил)

Реакция	ΔH°	ΔG°	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
2a				
2a-1 \rightarrow 2a-2	-2.1	-2.5	69.5	72.0
2a-2 \rightarrow 2a-1	2.1	2.5	67.4	69.5
2a-2 \rightarrow 2a-3	15.6	16.6	81.0	81.6
2a-3 \rightarrow 2a-2	-15.6	-16.6	65.4	65.1
2a-3 \rightarrow 2a-4	-20.7	-22.6	42.3	45.0
2a-4 \rightarrow 2a-3	20.7	22.6	63.0	67.5
2a-4 \rightarrow 2a-1	-3.0	-3.5	73.0	73.3
2a-1 \rightarrow 2a-4	3.0	3.5	70.0	69.8
2a-3 \rightarrow 5			39.5	43.1

Продолжение таблицы Д. 2

2b				
2a-1 → 2a-2	-4.9	-12.6	48.5	49.3
2a-2 → 2a-1	4.9	12.6	53.4	61.9
2a-2 → 2a-3	12.2	9.8	76.0	76.6
2a-3 → 2a-2	-12.2	-9.8	63.8	66.8
2a-3 → 2a-4	-16.0	-15.2	26.3	30.6
2a-4 → 2a-3	16.0	15.2	42.3	45.9
2a-4 → 2a-1	1.2	7.2	64.6	65.4
2a-1 → 2a-4	-1.2	-7.2	65.8	72.6
2b-3 → 11	22.5	24.9	48.2	57.0
2b-4 → 10	-173.5	-185.0	72.	77.1

Таблица Д. 3 - Энтальпия активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) и свободная энергия Гиббса активации ΔG^\ddagger (кДж/моль) необратимых превращений нитрозооксида **2b**. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (ацетонитрил)



Метод ^a	Реакция		
	2b-3 → 11	2b-3 → 5	2b-4 → 6
M06-L	48.2 (57.0)	53.5 (61.2)	72.4 (77.1)
mPWPW91	27.1 (35.8)	44.8 (50.5)	63.8 (69.8)
НСТН	41.1 (47.7)	57.1 (60.5)	74.3 (79.1)
OLYP	39.0 (45.5)	50.7 (64.4)	70.5 (75.4)

^a Базисный набор 6-311+G(d,p). Учет неспецифической сольватации методом IEFPCM (растворитель - ацетонитрил)

Приложение Е

Таблица Е. 1 - Выходы продуктов трансформаций нитрозооксида **2b** в условиях импульсного фотолиза азида **1b** ацетонитриле при различных температурах.^a

$[\mathbf{1b}]_0 \times 10^5$ (M)	T(K)	$\Delta[\mathbf{1b}] \times 10^5$ (M)	[Продукт] $\times 10^5$ (M)			
			10	11	14	15
9.7	333	1.75	0.41 {23} (29)	0.82 {47} (58)	0.10 {4} (6)	0.08 {6} (7)
10.6	293	1.88	0.23 {12} (16)	0.97 {52} (69)	0.12 {4} (6)	0.08 {6} (9)
10.6	264	1.58	0.07 {4} (8)	0.57 {36} (65)	0.07 {4} (8)	0.17{11}(19)
10.6	253	1.12	0.07 {6} (8)	0.53 {47} (61)	0.10 {9}(11)	0.17{15}(20)
10.7	251	1.34	0.06 {4} (7)	0.54 {40} (63)	0.08 {6} (9)	0.17{13}(21)

^a Раствор азиды облучали шестью световыми импульсами. В фигурных скобках приведены выходы (%) на израсходовавшийся азид, в круглых скобках – доля продукта (%) в сумме продуктов **10**, **11**, **14** и **15**.

Приложение Ж

Кинетическое моделирование расщепления ароматических нитрооксидов 2а и 2б.

Оптимизация свободной энергии Гиббса конформеров и переходных состояний внутримолекулярных превращений, которая приводит к оптимизации констант скорости реакции, была проведена с использованием генетического алгоритма. Для этого требуется итерационный рандомизированный поиск в гиперпространстве свободной энергии Гиббса для всех изомеров. Диапазон поиска для каждого значения G составлял ± 10 кДж/моль. Размер популяции составлял 50 наборов значений G для каждой итерации. Для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений использовался одностадийный метод Розенброка.

Нитрооксид 2а.

Система дифференциальных уравнений для внутримолекулярных превращений нитрооксида 2а

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_{12}x_1 + k_{21}x_2 - k_{14}x_1 + k_{41}x_4, \\ \frac{dx_2}{dt} = -k_{21}x_2 + k_{12}x_1 - k_{23}x_2 + k_{32}x_3, \\ \frac{dx_3}{dt} = -k_{32}x_3 + k_{23}x_2 - k_{34}x_3 + k_{43}x_4 - k_{35}x_3, \\ \frac{dx_4}{dt} = -k_{43}x_4 + k_{34}x_3 - k_{41}x_4 + k_{14}x_1, \\ \frac{dx_5}{dt} = k_{35}x_3. \end{cases}$$

где переменные $x_1 - x_4$ соответствуют концентрациям изомеров 2а-1 – 2а-4, соответственно, x_5 соответствует концентрации продукта 5.

Начальные условия

1) Начальные концентрации изомеров:

$$x_1^0 = 1.8 \cdot 10^{-6},$$

$$x_2^0 = 3.0 \cdot 10^{-6},$$

$$x_3^0 = 1.7 \cdot 10^{-6},$$

$$x_4^0 = 3.4 \cdot 10^{-6}.$$

2) Начальные значения свободной энергии Гиббса: см. таблицу Приложения 5.

3) Функцию невязки рассчитывали по уравнению: $F = \frac{\sum_n \left| \frac{k_n^{calc} - k_n^{exp}}{k_n^{exp}} \right|}{n}$

Результаты кинетического моделирования (Рисунок 72)

Таблица Ж. 1 - Начальные и оптимальные значения свободной энергии Гиббса

Стационарная точка	$G^0_{initial}$ ^a , Хартри	$G^0_{optimal}$, Хартри	$G^0_{initial} - G^0_{optimal}$, кДж/моль
2a-1	-665.690136	-665.688209	-5.06
2a-2	-665.689199	-665.688351	-2.23
2a-3	-665.682885	-665.684727	4.84
2a-4	-665.691478	-665.692458	2.57
TS(2a-1 \rightleftharpoons 2a-2)	-665.662713	-665.661251	-3.84
TS(2a-2 \rightleftharpoons 2a-3)	-665.658105	-665.654622	-9.14
TS(2a-3 \rightleftharpoons 2a-4)	-665.665761	-665.663063	-7.08
TS(2a-4 \rightleftharpoons 2a-1)	-665.663541	-665.661700	-4.83
TS(2a-3 \rightarrow 5)	-665.666465	-665.666465	0.00

^a Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (ацетонитрил)

Нитрозооксид 2b.

Система дифференциальных уравнений для внутримолекулярных превращений нитрозооксида

2b

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -k_{12}x_1 + k_{21}x_2 - k_{14}x_1 + k_{41}x_4 - k_{br}x_1x_4 + 2k_{rev}x_8, \\ \frac{dx_2}{dt} = -k_{21}x_2 + k_{12}x_1 - k_{23}x_2 + k_{32}x_3 - k_{br}x_1x_4, \\ \frac{dx_3}{dt} = -k_{32}x_3 + k_{23}x_2 - k_{34}x_3 + k_{43}x_4 - k_{311}x_3, \\ \frac{dx_4}{dt} = -k_{43}x_4 + k_{34}x_3 - k_{41}x_4 + k_{14}x_1 - k_{410}x_4, \\ \frac{dx_{11}}{dt} = k_{311}x_3, \\ \frac{dx_{10}}{dt} = k_{410}x_4, \\ \frac{dx_d}{dt} = k_{br}x_1x_4 - k_{rev}x_d - k_{ir}x_d, \\ \frac{d(x_{14} + x_{15})}{dt} = k_{ir}x_d. \end{array} \right.$$

где переменные $x_1 - x_4$ соответствуют концентрациям изомеров **2b-1** – **2b-4**, соответственно, x_{10} , x_{11} , $(x_{14} + x_{15})$ соответствуют концентрациям продуктов **10**, **11** и **14+15**, соответственно; x_d соответствует концентрации димера.

Начальные условия

1) Начальные концентрации изомеров:

$$\begin{aligned} x_1^0 &= 1.8 \cdot 10^{-6}, \\ x_2^0 &= 3.0 \cdot 10^{-6}, \\ x_3^0 &= 1.7 \cdot 10^{-6}, \\ x_4^0 &= 3.4 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

2) Начальные значения свободной энергии Гиббса: см. таблицу Приложения

3) Функцию невязки рассчитывали по уравнению: $F = \frac{\sum_n \left| \frac{k_n^{calc} - k_n^{exp}}{k_n^{exp}} \right|}{n}$

Результаты кинетического моделирования (Рисунок 73)

Таблица Ж. 2 - Начальные и оптимальные значения свободной энергии Гиббса

Стационарная точка	$G^0_{initial}$ ^a , Хартри	$G^0_{optimal}$, Хартри	$G^0_{initial} - G^0_{optimal}$, кДж/моль
2b-1	-671.210260	-671.203756	-17.1
2b-2	-671.205456	-671.201212	-11.1
2b-3	-671.201716	-671.204518	7.4
2b-4	-671.207517	-671.209464	5.1
TS(2b-1 \rightleftharpoons 2b-2)	-671.186687	-671.179725	-18.3
TS(2b-2 \rightleftharpoons 2b-3)	-671.176262	-671.168466	-20.5
TS(2b-3 \rightleftharpoons 2b-4)	-671.190046	-671.180447	-25.2
TS(2b-4 \rightleftharpoons 2b-1)	-671.182622	-671.174592	-21.1
TS(2b-3 \rightarrow 11)	-671.180020	-671.179754	-0.7
TS(2b-4 \rightarrow 10)	-671.178156	-671.178156	0.0

^a Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (ацетонитрил)