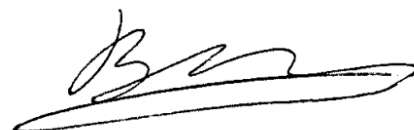


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Шамукаев Вадим Анатольевич

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Сафиуллин Рустам Лутфуллович

Уфа – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Взаимодействие нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора	9
1.2 Химия арилнитренов.....	14
1.3 Спектроскопическое обнаружение синглетного фенилнитрена.....	21
1.4 Электронная структура фенилнитрена.....	23
1.5 УФ-спектроскопия синглетного и триплетного нитренов.....	26
1.6 Квантовохимическое моделирование реакции расширения цикла синглетного нитрена.....	28
1.7 Кинетические и спектроскопические исследования замещенных фенилнитренов.....	31
1.8 Заключение к литературному обзору.....	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1 Очистка растворителей и реагентов.....	36
2.2 Установка для изучения хемилюминесценции.....	36
2.3 Установка импульсного фотолиза со скоростной спектрофотометрической регистрацией.....	38
2.4 Флуоресцентный и хроматографический анализ продуктов реакции.....	39
2.5 Методика проведения квантовохимических расчетов.....	40
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	41
3.1 Взаимодействие нитрозобензолов с трифенилфосфином в присутствии кислорода.....	41
3.2 Хемилюминесценция в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином.....	42

3.3 Зависимости начальной интенсивности хемилюминесценции от концентрации реагирующих веществ и кислорода в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином.....	45
3.4 Флуоресцентный анализ продуктов взаимодействия <i>n</i> -метоксинитрозобензола с трифенилфосфином.....	65
3.5 Предполагаемый механизм образования эмиттера	67
3.6 Квантовохимическое обоснование эмиттера хемилюминесценции	68
3.7 Анализ продуктов взаимодействия <i>n</i> -метоксинитрозобензола с трифенилфосфином методом ВЭЖХ	70
3.8 Исследование кинетики реакции нитрозобензолов 1a и 1b с триарилфосфинами методом хемилюминесценции	73
3.9 Определение констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов методом хемилюминесценции	74
3.9.1 Изучение кинетики реакции <i>n</i> -метоксифенилнитрена с кислородом	75
3.9.2 Изучение кинетических параметров реакции арилнитренов с нитрозобензолами	77
3.9.3 Оценка константы скорости реакции триплетного нитрена 3b с трифенилфосфином ($k_{3.9}$).....	79
3.10 Использование нового метода для оптимизации условий органического синтеза	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
ВЫВОДЫ	84
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	87

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Замещенные нитрены, генерируемые при термолизе и фотолизе азидов или дезоксигенировании нитрогруппы – высокорационноспособные частицы, способны, как и карбены, присоединяться к кратным связям и внедряться по активированной связи С–Н. Ароматические нитрены используются в синтезе гетероциклических соединений (индолов, конфермента метоксатина, карбазолов, бензимидазолов, изохинолинов и др.), фармацевтических субстанций и красителей. В настоящее время активно изучаются продукты взаимодействия ароматических нитренов с кислородом – нитрозооксиды. Выявлено, что *цис*-изомерные нитрозооксиды способны вступать в реакции внутримолекулярной изомеризации с разрушением ароматического кольца и могут применяться для получения бензоксазолов, дигидро-2*H*-пирролов и других продуктов. Востребованность нитренов и нитрозооксидов для выяснения механизма и регулирования направления органического синтеза определяет актуальность исследований, направленных на дальнейшее изучение реакционной способности и химических превращений этих соединений.

Сложность прямого наблюдения и фиксации короткоживущих и высокорационных ароматических нитренов и нитрозооксидов требует разработки и привлечения для их изучения новых современных экспериментальных методик.

Степень разработанности темы. Долгое время фотолиз фенилазидов являлся основным способом изучения реакционной способности фенилнитренов и ароматических нитрозооксидов. Наряду с фотолизом фенилазидов, химические превращения ароматических нитрозосоединений, например, взаимодействие с органическими фосфитами и фосфинами в присутствии кислорода, также являются удобными нефотолитическими способами генерации фенилнитренов и ароматических нитрозооксидов. До начала нашего исследования в литературе отсутствовали сведения о хемилюминесценции в реакциях нитрозобензолов с триарилфосфинами. Это явление, сопровождающее взаимодействие

трифенилфосфина с нитрозобензолами, впервые было обнаружено нами (в видимой области спектра с максимумом интенсивности при длине волны 570 нм), что легло в основу разработки нового хемилюминесцентного метода изучения свойств и реакционной способности, как самих нитрозосоединений, так и продуктов их превращения – ароматических нитренов и нитрозооксидов.

Цель работы. Изучение кинетики реакции ароматических нитрозобензолов с фосфинами и разработка метода исследования реакционной способности ароматических нитрозосоединений и нитренов на основе обнаруженного явления хемилюминесценции.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить кинетические параметры и особенности протекания реакции *n*-замещенных нитрозобензолов с трифенилфосфином.

2. Выявить эмиттер обнаруженной хемилюминесценции в изучаемой реакции.

3. Обосновать механизм образования эмиттера хемилюминесценции с помощью квантовохимических расчетов и флуоресцентного анализа продуктов реакции.

4. Хемилюминесцентным методом изучить кинетические параметры реакций некоторых нитрозобензолов с замещенными триарилфосфинами и сопоставить с результатами, полученными методом кинетической спектрофотометрии.

5. Изучить возможность использования метода хемилюминесценции для оценки кинетических параметров взаимодействия триплетных арилнитренов с нитрозобензолами и арилфосфинами.

Научная новизна. Впервые обнаружена и исследована хемилюминесценция в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином. Используя совокупность методов хемилюминесценции, флуоресцентного анализа, ВЭЖХ и квантовохимических расчетов выявлены эмиттеры хемилюминесценции – триарилфосфинимины, образующиеся при взаимодействии трифенилфосфина с триплетными арилнитренами.

Хемиллюминесцентным методом изучена кинетика реакций нитрозобензолов с замещенными триарилфосфинами, а именно – определены константы скорости и активационные параметры реакции нитрозобензолов с трис(4-метоксифенил)фосфином, трис(4-метилфенил)фосфином, трис(4-фторфенил)фосфином и трифенилфосфином. Высокая воспроизводимость результатов, полученных методами хемиллюминесценции и кинетической спектрофотометрии, подтвердила достоверность результатов кинетического анализа.

Впервые показана принципиальная возможность использования явления хемиллюминесценции для изучения превращений триплетного нитрена, образующегося в реакциях ароматических нитрозосоединений с триарилфосфинами. Установлены кинетические параметры взаимодействия триплетных фенилнитренов с нитрозосоединениями и трифенилфосфином.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности впервые обнаруженной хемиллюминесценции в реакции нитрозобензолов с трифенилфосфином. Показана принципиальная возможность использования хемиллюминесцентного метода для изучения реакционной способности нитрозобензолов и соответствующих триплетных фенилнитренов. Рассчитанные константы скорости реакций взаимодействия триплетных арилнитренов с нитрозосоединениями и трифенилфосфином могут быть использованы в качестве справочных данных.

Методология и методы исследования. В работе использована методология изучения хемиллюминесцентных реакций с помощью фотоэлектронного умножителя. Анализ продуктов реакции проводился методом флуоресцентного анализа и ВЭЖХ. Для ряда дополнительных кинетических исследований применялся метод импульсного фотолиза. Квантовохимические расчеты осуществлялись с помощью программного пакета Firefly (PC GAMESS).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности хемиллюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином.

2. Идентификация эмиттера излучения с применением флуоресцентного анализа и ВЭЖХ. Подтверждение механизма образования эмиттера свечения с помощью квантовохимических расчетов.

3. Кинетическое уравнение, описывающее экспериментально наблюдаемые закономерности.

4. Результаты исследования кинетики реакции нитрозобензолов с трифенилфосфином методом хемилюминесценции.

5. Константы скорости реакций триплетных ароматических нитренов с нитрозобензолами или трифенилфосфином, определенные методом хемилюминесценции.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается использованием современных и надежных методов исследования – хемилюминесценцией и импульсным фотолизом. Достоверность строения и чистота продуктов подтверждена использованием высокоточных методов – флуоресцентным анализом, ВЭЖХ и применением современного испытательного и аналитического оборудования, такого как ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия. Применение современных методов квантово-химического моделирования обеспечивает надежность результатов. Достоверность полученных в настоящей работе результатов подтверждается их хорошим соответствием с литературными данными о строении и свойствах триплетных фенилнитренов и ароматических нитрозосоединений.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены на Международной конференции «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века» (Санкт-Петербург, 2009), Всероссийской конференции «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация» (Уфа, 2009), V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011), XXX, XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, пансионат Берёзки, 2012, 2014), IX Всероссийской конференции «Химия и медицина» (Уфа, 2013).

Личный вклад автора состоит в изучении литературы по теме диссертации, проведении экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов, в интерпретации и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке научных публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, из которых 3 статьи включены в базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы 8 докладов на конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 98 страницах, содержит 21 таблицу, 42 рисунка и 6 схем. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы (104 наименования).

Благодарность.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Р.Л. Сафиуллину за постановку задачи и выбор направления исследования и коллективу лаборатории химической кинетики за постоянную помощь при постановке экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных результатов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания по темам научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН «Кинетика и механизм окислительных процессов с участием молекулярного кислорода, соединений, содержащих активный кислород и других сильных окислителей» № 01200801448, «Изучение механизмов окислительных процессов с участием высокореакционных интермедиатов и соединений, содержащих активный кислород» № 01201152191, «Кинетика, продукты и механизм реакций высокореакционных интермедиатов окислительных процессов» № 01201458028, «Кинетические закономерности и механизмы реакций с участием нитрозооксидов и пероксильных радикалов» № АААА-А17-117011910034-8 и № АААА-А20-120012090019-1.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Взаимодействие нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора

Нитрозосоединения – органические вещества, содержащие нитрозогруппу (R-N=O). Нитрозосоединения применяют в качестве полупродуков в синтезе аминокислот, гетероциклических соединений, некоторых других классов соединений. Они являются промежуточными продуктами при превращениях между нитро- и аминогруппами, что может быть существенно для планирования синтезов [1].

Первое упоминание о реакции нитрозосоединений с ароматическими соединениями трехвалентного фосфора было сделано Хофманом и Хорнером [2], которые установили, что замещенные нитрозобензолы (ArNO; Ar=*n*-Cl, *n*-Me, *n*-NMe₂) реагируют с трифенилфосфином, и при этом было показано, что образуются соответствующие азоксибензолы с примерным выходом 50%.



Факт взаимодействия нитрозобензола с трифенилфосфином хорошо согласуется с тем, что соединения трехвалентного фосфора (X₃P), такие как триалкил- или триарилфосфины и триалкилфосфиты реагируют с большим количеством кислородсодержащих соединений. При этом образуется соответствующий фосфиноксид или фосфат в случае фосфита (X₃PO) [3]:



Основной движущей силой этой реакции является высокая прочность образующейся P=O связи. Типичная энергия разрыва P=O связи для фосфатов и фосфиноксидов находится в диапазоне 120-150 ккал/моль [4], для примера, энергия химической связи ⁺N-O⁻ составляет примерно 50-70 ккал/моль [5].

Баньяном и Кадоганом [3, 6] было показано, что взаимодействие нитрозобензола с трифенилфосфином или триэтилфосфитом в бензоле и при нагревании приводит к образованию полимера с малым выходом азоксибензола. В случае *o*-этилнитрозобензола и *n*-диметиламинонитрозобензола так же

образуются соответствующие азоксисоединения, но в последнем случае скорость реакции более низкая, и при этом образуется триэтил-*N-n*-диметиламинофенилфосфоимидат, который выделялся непосредственно в реакционной среде или в случае обработки активированным оксидом алюминия в виде диэтил-*N-n*-диметиламинофенилфосфоамидата, в качестве продукта гидролиза (схема 1.1).

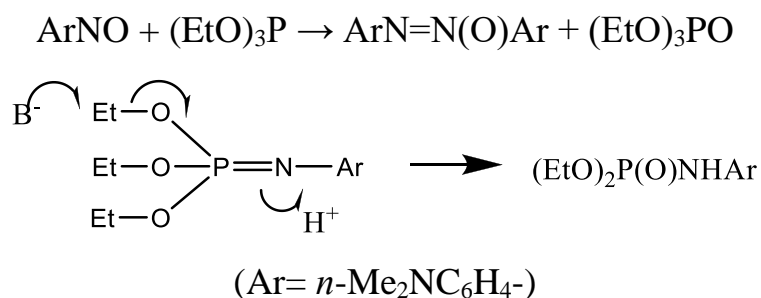
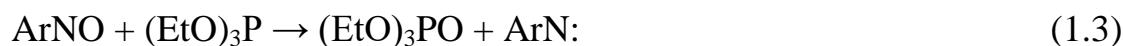
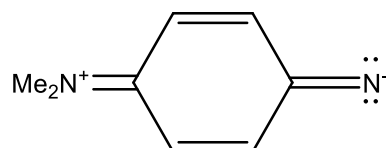


Схема 1.1

Эти наблюдения привели к выводу, что процесс может включать следующие промежуточные стадии, наиболее важной из которых, является стадия образования фенилнитрена:



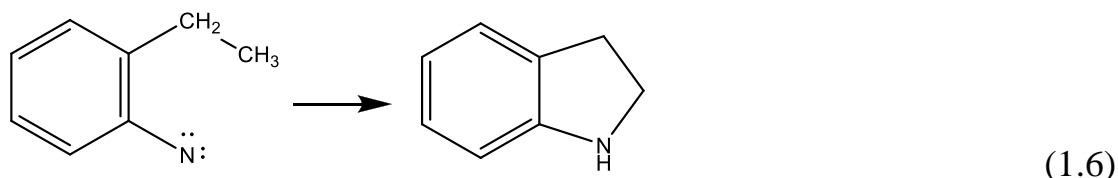
Таким образом, в случае *n*-диметиламинонитрозобензола реакция (1.3) должна происходить с меньшей скоростью, и полученный нитрен будет более стабильным в результате вклада формы:



Следовательно, сильно увеличивается шанс его захвата нуклеофильным триэтилфосфином по аналогии захвата карбенов трифенилфосфином [7]. С этим согласуется и тот факт, что при эквимольном количестве реагентов выход азоксисоединения составляет 63.5%, а фосфоимидата 13%. При этом

десятикратный избыток трифенилфосфина по отношению к нитрозосоединению дает выход фосфоимидата 63.5%, а азоксисоединения 23%.

С другой стороны, если взаимодействие *o*-этилнитрозобензола с трифенилфосфином происходило бы через образование нитрена, то можно было бы ожидать, что будут обнаружены продукты внутримолекулярной циклизации.



Индол в продуктах реакции (1.6) не был обнаружен исследователями [3], это могло быть связано с высокой скоростью взаимодействия нитрена и исходным нитрозосоединением, в результате которой образуется 2,2'-диэтилазоксибензол (47%). Авторы так же предположили, что образование бензофуразана (схема 1.2) при взаимодействии *o*-динитрозобензола и трифенилфосфина может происходить через образование нитрена, о схожих реакциях так же сообщалось и другими авторами [8].

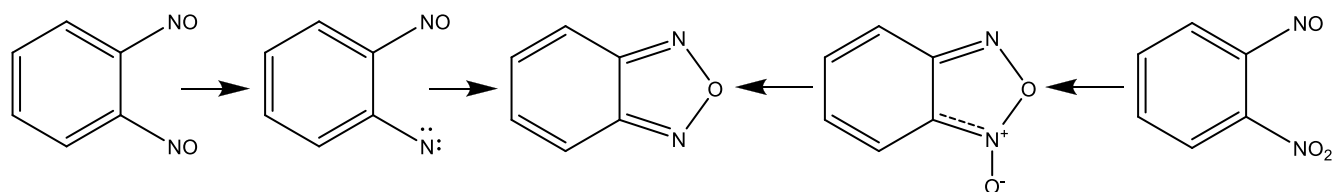
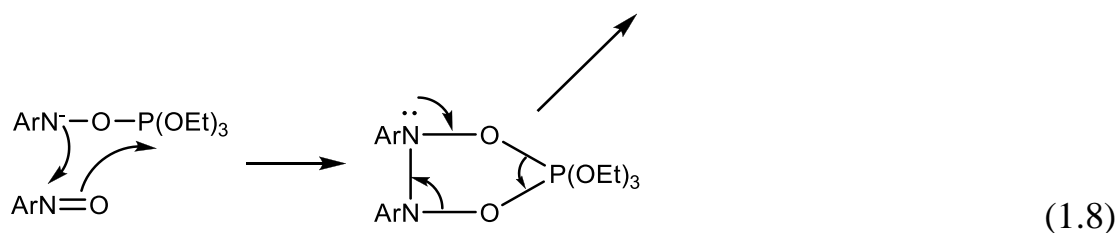


Схема 1.2

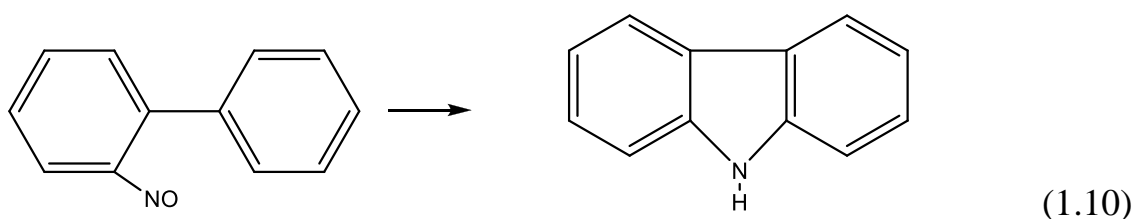
Интересно, что *o*-нитронитрозобензол медленно реагирует с трифенилфосфином с образованием оксида фуразана (19%), который в дальнейшем переходит в фуразан при более жестких условиях (150 °С) [9]. Следует отметить, что результаты этих экспериментов не исключают иные пути образования азоксибензола (1.7) или бензофуразана (1.8):



Однако, независимо от деталей механизма это взаимодействие нитрозосоединений, при определенных условиях, дает хороший выход азоксисоединения [10].

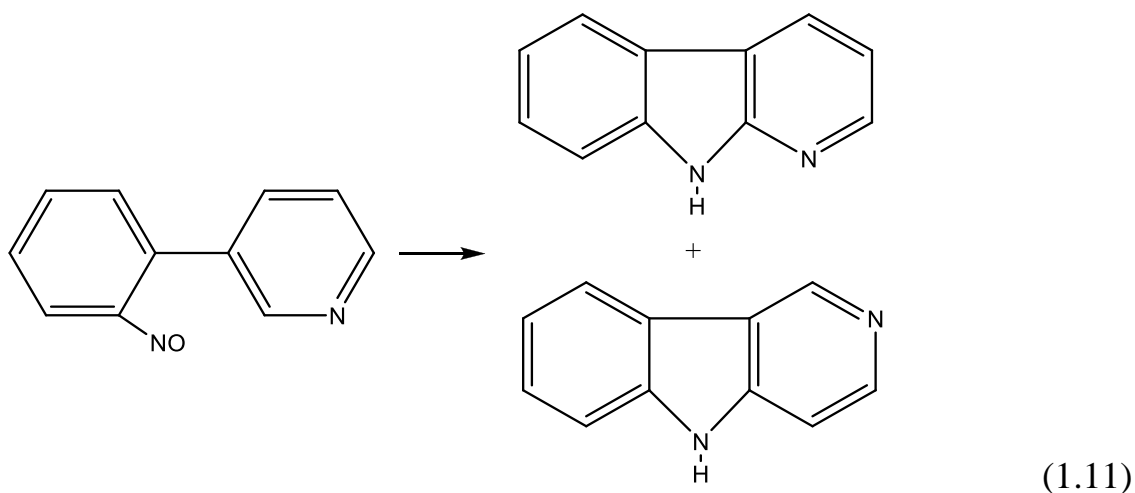


Нельзя не отметить, что реакция циклизации 2-нитрозобиариллов [3, 6] в карбазолы нашла широкое применение в области синтеза последних. Так, 2-нитрозобифенил реагирует в течение нескольких минут с триэтилфосфином (1.10) в бензоле при температуре 0 °С, при этом образуется карбазол (76%) и триэтилфосфат (84%):

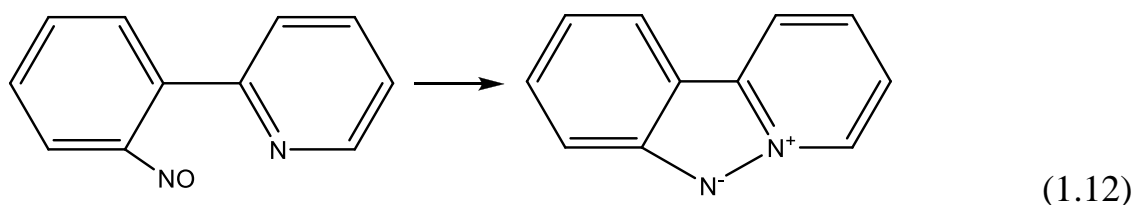


Использование трифенилфосфина дает схожие результаты. А вот трихлорид фосфора не вступает в реакцию с данными соединениями, этот факт показывает необходимость наличия сильно нуклеофильного атома фосфора.

При взаимодействии 3-о-нитрозофенилпиридина с триэтилфосфином образуется смесь (64%) α - (81.5%) и γ -карболина (18.5%) (1.11):

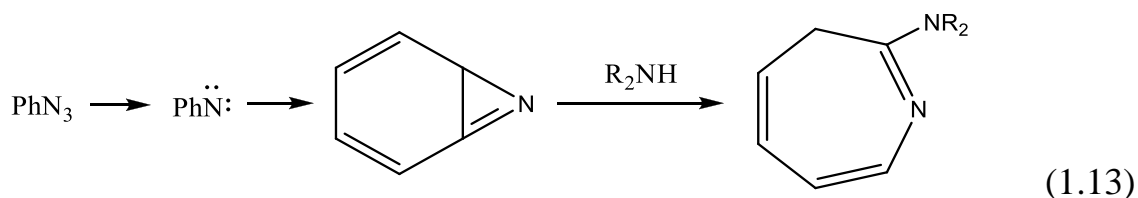


При использовании 2-о-нитрозофенилпиридина образуется пирид[1,2-*b*]индазол с почти количественным выходом (1.12):



Была выдвинута концепция, что электроно-дефицитный атом азота будет предпочтительнее реагировать с электроно-насыщенным атомом азота в ароматическом кольце [6]. Кроме того, пирид[1,2-*b*]индазол был обнаружен (57%) при разложении 2-*o*-азидофенилпиридина [11]. Было собрано много доказательств [12, 13], в частности, для фотоиндуцированных реакций [14], что этот тип взаимодействия протекает через образование нитрена.

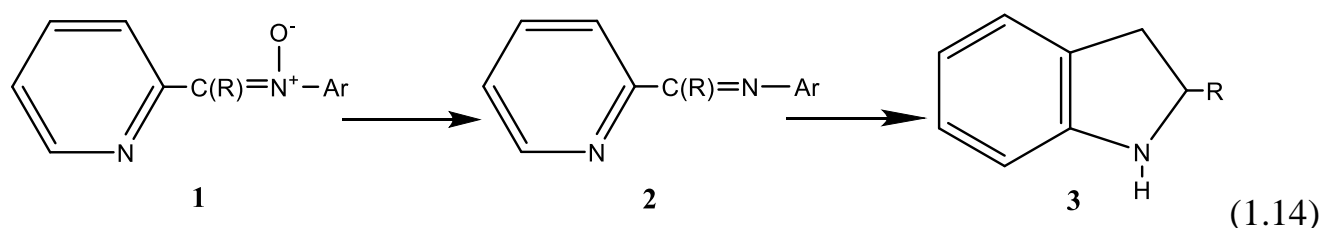
Убедительную поддержку того, что нитрен является интермедиатом при взаимодействии нитрозосоединения с трифенилфосфином дали Одум и Бреннер [15]. Это доказывали и последующие работы, посвященные фотолизу [15] и пиролизу [16] фенилазида в среде, содержащей амины. Эти два процесса сопровождаются образованием фенилнитрена, который вступает в реакцию расширения цикла. Конечным продуктом этой реакции в среде аминов являются производные 2-амино-3-*H*-азипинов. Хусген с коллегами [16] подтвердил, что в реакции образуется 7-азабицикло[4,1,0]гептатриен (1.13):



Было сообщено об изоляции азепинов при взаимодействии нитрозобензола с трифенилфосфином при помощи диалкиламина, что свидетельствует об образовании нитрена [15].

Так же в работах Сандберга [17] указывается на существование нитренов в качестве интермедиатов при взаимодействии *o*-метил-, *o*-пропил-, *o*-бутилнитрозобензолов с триэтилфосфитом в отсутствие растворителя. Эти условия отличаются от тех, что были в экспериментах [3, 6], в которых использовались приблизительно эквимолярные количества реагентов в растворителе. В этих работах было получено малое количество (1%)

соответствующих азоксисоединений, а также изучение методами газовой хроматографии и ЯМР смеси образовавшихся продуктов показало малый выход (5-11%) триэтил-N-арилфосфоримидатов ($\text{Ar} = o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}, o\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{-}, o\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{-}$). Кроме того, небольшие количества (1-7%) аминов были обнаружены с помощью газовой хроматографии, и в случае *o*-нитрозотолуола при 0 °С был выделен N-*o*-толил- α -(2-пиридил)нитрон (14, **1** ($\text{R}=\text{Me}$; $\text{Ar}=o\text{-толил}$)) в различных количествах (20-30%) в зависимости от условий. При 156 °С происходит дезоксигенация и образуется соответствующий анил (1.14, **2**).



Относительно низкие выходы азоксисоединений и высокие выходы фосфоримидатов, полученные в этих случаях, по сравнению с результатами, которые были получены Баньяном и Кадоганом [3, 6], можно объяснить большим избытком триэтилфосфита. Характер обнаруженных аминов меняется от условий реакции. Так, при 0 °С выход *o*-алкиланилинов составляет 2%, в то время как при увеличении температуры до 156 °С выход этого соединения достигает 5-7% вместе со следами индолов (1.14, **3** $\text{R}=\text{Et}, \text{Me}$), которые образуются в результате присоединения нитрена к боковой цепи.

1.2 Химия арилнитренов

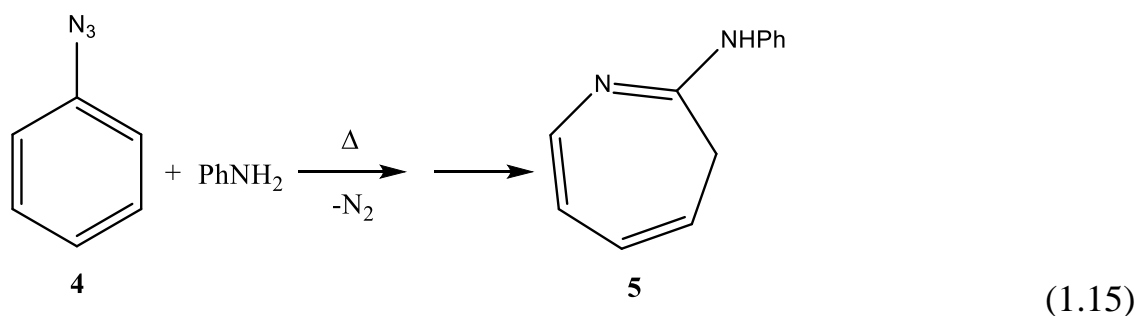
Арилнитрены очень активные, короткоживущие интермедиаты, образующиеся при разложении арилазидов. Хотя и известно [18] множество путей образования арилнитренов, например, взаимодействие арилнитрозосоединений с ароматическими фосфинами или фосфитами, следует сказать, что этот раздел будет посвящен по большей части именно арилазидам и процессам, происходящим при их разложении, поскольку именно эта область знаний получила наибольшее освещение в современной литературе.

Арилазиды находят применение в качестве фоторезиста в литографии [19], создании электропроводящих полимеров [20], органическом синтезе [21], используются в качестве фотоаффинных меток [22] и ковалентной модификации поверхности полимеров [23]. Изучение арилнитренов необходимо для понимания их роли в перечисленных выше областях и того, как структура арилнитренов влияет на их реакционную способность.

Традиционно спектроскопические исследования арилнитренов проводили в газовой фазе, низкотемпературных стеклах, матрицах инертных газов и в растворах с использованием времязрешенных методов. Органическая химия арилазидов и интермедиатов, образующихся при их разложении, была рассмотрена неоднократно [24-30]. Примечательно, что в настоящее время для изучения арилнитренов применяются современные экспериментальные и теоретические методы, такие как лазерный импульсный (флеш) фотолиз (ЛФФ) и высокоуровневые *ab initio* расчеты [31-34].

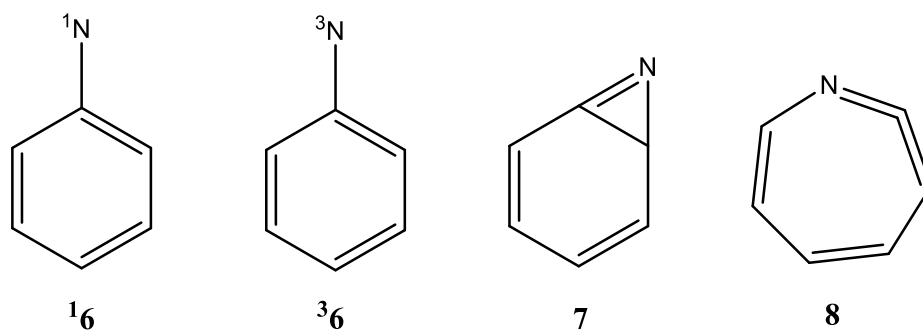
Для полного представления о развитии понимания механизма образования нитренов и дальнейших путей их расходования при разложении арилазидов, следует начать с ранних экспериментальных данных. В этой связи закономерно, что экспериментальные данные по нитренам будут пересекаться с разделом, посвященному взаимодействию нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора. Поскольку оба этих процесса приводят к образованию арилнитренов.

Сделать вывод о механизме реакции фотолиза фенилазида было крайне затруднительно поскольку, было обнаружено, что основным продуктом разложения фенилазида и многих его производных в растворах, являются продукты смолообразования [20]. Исключением является образование азепинов при разложении фенилазидов в присутствии первичных и вторичных аминов, так как в этом случае смолы не образуются. В частности, группа Хусгена первая зарегистрировала образование азепина в присутствии анилина при термолизе фенилазида (1.15) [35]:.

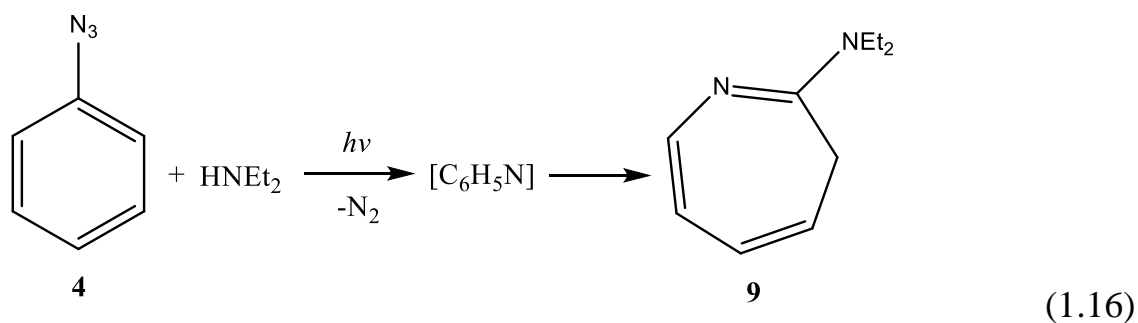


Следует напомнить, что аналогичный продукт был обнаружен и при взаимодействии нитрозобензола с трифенилфосфином в присутствии анилина [15].

Было установлено, что термолиз фенилазида сопровождается выделением азота и образованием активного интермедиата C_6H_5N . Хусген с коллегами предположили, что интермедиат захватывается бензазирином **7** или 1,2-дидегидроазепином **8** (который образуется в результате внутримолекулярной перегруппировки синглетного фенилнитрена **16**) [35]:



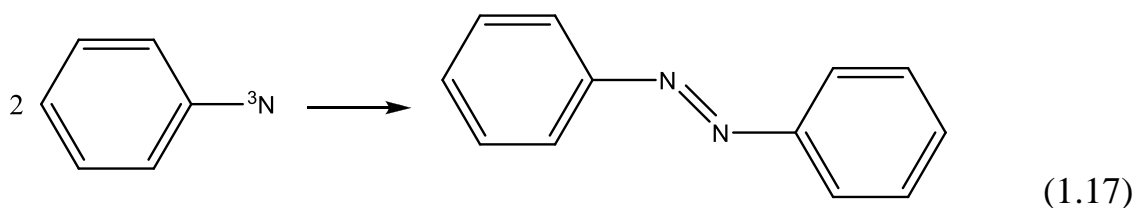
Фотолиз фенилазида приводит к образованию молекулярного азота и образованию интермедиата (C_6H_5N), который может быть захвачен диэтиламино, в последствии чего образуется азепин **9** (1.16), что было показано в работе Доеринга и Одума [15]:



Было предложено, что захватываемый интермедиат может являться соединениями **7** и **8** [25].

Долгое время природа интермедиатов, участвующих в этой реакции, оставалась неясной. Кандидатами, которые имели общую формулу C_6H_5N , были синглетный (**16**) или триплетный (**36**) фенилнитрен, бензазирин (**7**) и циклический кетенимин (**8**).

Химический анализ реакционных смесей показал, что возможно образование всех интермедиатов (**6-8**) в различных условиях. При низкой концентрации фенилазида снижается выход смол [36] и увеличивается выход азобензола, который образуется при рекомбинации триплетного нитрена или при взаимодействии триплетного нитрена с фенилазидом (1.17):

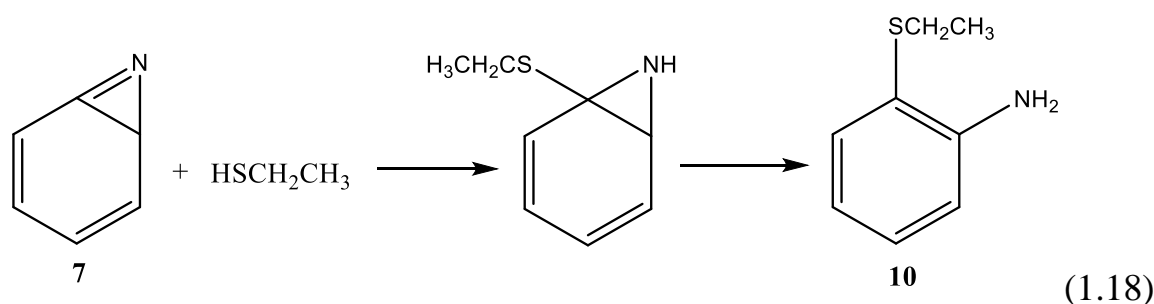


Димеризацию триплетного нитрена так и не удалось обнаружить с помощью времязрешенных методов, ввиду его низкой квазистационарной концентрации. Однако, димеризация замещенных фенилнитренов (*n*-нитро [37] и 2,4,6-трибromo [38]) была изучена так же хорошо, как и для 1-нафтил- [36, 39], 1-антранил- [39], и 1-перенилнитренов [36, 40] с помощью ЛФФ методов. Расходование триплетных арилинитренов и образование соответствующих азосоединений в этих случаях подчиняется уравнению второго порядка с константами скоростей $(0.55-2.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, измерения проводились в бензоле при комнатной температуре [36-40].

В качестве еще одного продукта, образующегося при разложении фенилазида был предложен бензазирин **7** [35, 41]. Это предположение было подтверждено в последующих экспериментальных [42] и теоретических [43] исследованиях. Существование циклического кетенимина **8** получило подтверждение более поздними спектроскопическими исследованиями в матрицах [44] и растворах [36, 45, 46]. Это также доказывало, что кетенимин **8** является частицей, подвергающейся нуклеофильному захвату в растворах, в результате чего образуется азепин [46]. Не так давно [47] было сообщено о том,

что кетенимин **8** был обнаружен с помощью ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии при низкой температуре. Время жизни кетенимина **8** в замороженной фазе составляло 32 минуты при 194 К.

Достоверные экспериментальные доказательства существования интермедиата **7** были получены при фотолизе фенилазида **4** в этантиоле. При этом выход *o*-тиоэтоксанилина **10**, продукта нуклеофильного захвата, составлял 39% [48] (1.18):



Однако, возможна и другая интерпретация этого эксперимента. Можно предположить, например, что этантиол захватывает 1,2-дидегидроазепин **8**, далее происходит перегруппировка, ведущая к образованию азациклогексатриена. Таким образом, прямых экспериментальных доказательств в пользу существования интермедиата **7** на данный момент не существует.

Фотохимия фенилазида в жидкой среде зависит от температуры [38]. Фотолиз фенилазида в присутствии диэтиламина при комнатной температуре приводит к образованию азепина **9**. Понижение температуры снижет выход **9** и увеличивает скорость образования азосоединений. Можно сделать вывод, что высокая температура способствует переходу процесса фотолиза фенилазида в сторону реакций синглетных интермедиатов, в то время как низкая температура способствует реакциям, связанным с триплетным фенилнитреном. ЭПР спектр триплетного фенилнитрена ($^3\mathbf{6}$) был снят после фотолиза фенилазида **4** в стеклованных матрицах. И зависимость ЭПР сигнала от температуры показала, что триплетное состояние является основным состоянием фенилнитрена [49].

Группа Рейзера [50] была первой, которая смогла снять низкотемпературный УФ-спектр триплетного фенилнитрена $^3\mathbf{6}$. Более поздние исследования [38], проведенные в низкотемпературных стеклообразных

матрицах, показали существование дополнительных длинноволновых полос в спектре **36** (Рисунок 1.1). Это свидетельствует о том, что спектр **36**, о котором сообщалось ранее [50], был загрязнен полосами кетенимина **8**. Этим было показано, что **36** является очень светочувствительным и после фотовозбуждения при 77 К быстро изомеризуется в **8** [38].

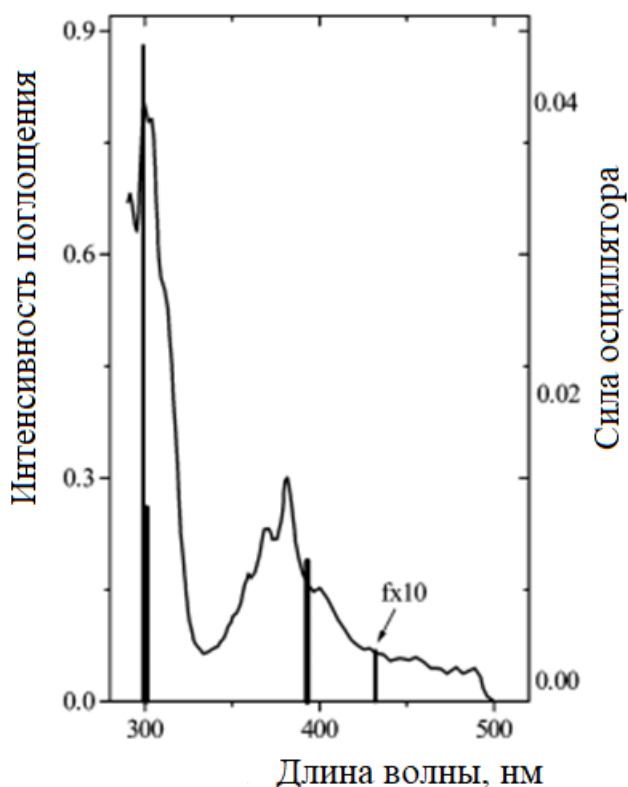


Рисунок 1.1 – Спектр поглощения триплетного фенилнитрена в ЕРА стеклах при 77 К [38]. Рассчитанные длины волн и сила осциллятора (f , правая ось) полос поглощения показаны сплошными вертикальными линиями [51]. Для очень маленькой силы осциллятора величина умножена на 10 ($f \times 10$)

Первоначальные эксперименты разных авторов по импульсному фотолизу фенилазида **4** давали противоречивые результаты в пользу присутствия триплетного фенилнитрена [52], бензазирина [53] или циклического кетенимина [36] в качестве носителя переходного спектра. Принятые в настоящее время спектроскопические соотношения были получены путем сочетания нескольких методов: Лиева с коллегами [38] применяли абсорбционную и эмиссионную спектроскопию матриц, наряду с методом импульсного фотолиза; Чапман и

ЛеРокс [54] получали ИК-спектр циклического кетенимина **8** в матрицах; Хаяс и Шеридан [55] получали в матрицах ИК- и УФ- и видимый спектры триплетного фенилнитрена и циклического кетенимина **8**; Шустер с коллегами [45, 46] применял времяразрешенную ИК и УФ- и видимый спектроскопию и показал, что циклический кетенимин **8** образуется в растворе, и полоса его поглощения составляет 340 нм.

В 1992 году три группы авторов: 1) Шустер, Платц [28], 2) Грицан, Притчина [29], 3) Будыка, Кантор, Алфимов [56] предложили схему, которая бы описывала большую часть фотохимии фенилазида в конденсированной фазе. В результате УФ-фотолиза фенилазида **4** образуется синглетный фенилнитрен **16** и молекулярный азот (Схема 1.3).

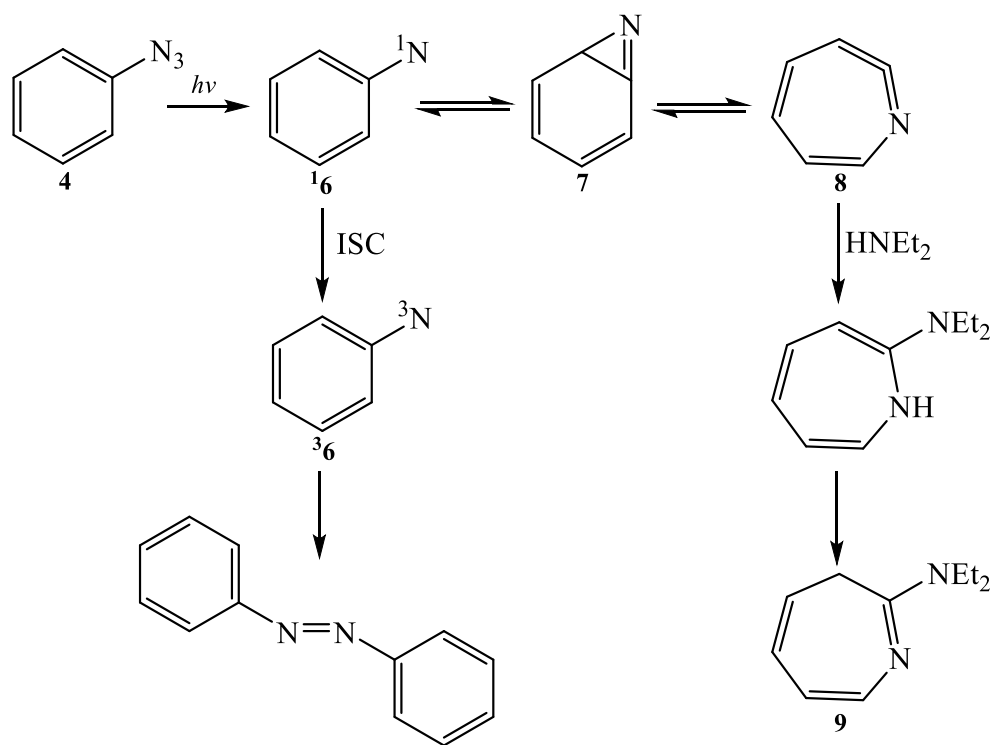


Схема 1.3

В жидкой фазе **16** легко изомеризуется благодаря малой энергии активации в циклический кетенимин **8**. Последние расчетные работы Карнея и Бордена [57] показали, что этот процесс является двустадийным и включает образование бензазерина **7**, который и вступает в реакцию с этантиолом. На схеме 1.3 показан современный взгляд на механизм фотолиза фенилазида. **16** проходит через

интеркомбинационное рассеивание (ISC) в основное триплетное состояние при комнатной температуре в жидкой фазе. При температурах ниже 180 К спиновая релаксация (ISC) до триплетного фенилнитрена $^3\mathbf{6}$ начинает преобладать [38, 58].

1.3 Спектроскопическое обнаружение синглетного фенилнитрена

Как было показано, ключевым интермедиатом в схеме 3 является синглетный фенилнитрен $^1\mathbf{6}$, этот интермедиат не удавалось обнаружить напрямую или связать химически до 1997 года. Грицан, Юзава и Платз [59], а также группа Вирца [60] одновременно сообщили о том, что LFP фенилазида или фенилизонаната приводит к образованию ранее неизвестной промежуточной частице с максимумом поглощения в области 350 нм (Рисунок 1.2) и временем жизни около 1 нс при комнатной температуре. Этой частицей и являлся синглетный фенилнитрен $^1\mathbf{6}$.

Расходование $^1\mathbf{6}$ измеряли на длине волны 350 нм в пентане в интервале температур 150-270 К, это позволило точно измерить константу скорости интеркомбинационного рассеивания (k_{ISC}) и точно установить энергию активации для циклизации [51]. За образованием продуктов (циклического кетенимина $\mathbf{8}$, триплетного нитрена $^3\mathbf{6}$ или их обоих) следили на длине волны 380 нм [59]. Расходование $^1\mathbf{6}$ и образование продуктов подчиняется закону первого порядка и может быть проанализировано для получения константы скорости наблюдаемой реакции k_{OBS} . Аррениусовская зависимость константы k_{OBS} представлена на рисунке 1.3.

Величина k_{OBS} уменьшается с понижением температуры примерно до 170К, после чего достигает предельного значения $3.2 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$. Ниже этой температуры k_{OBS} остается постоянной [51]. Ключевая точка на рисунке 3 находится в районе 180-200 К. Эта температура практически точно совпадает с той, при которой в жидкой фазе происходят изменения в протекающем процессе от захвата кетенимина $\mathbf{8}$ диэтиламиноом до димеризации $^3\mathbf{6}$ с образованием азобензола [38]. Таким образом, низкотемпературный участок Аррениусовской зависимости на

рисунке 3 связан с константой ISC для перехода $^1\mathbf{6}$ в $^3\mathbf{6}$ ($k_{ISC}=(3.2\pm 0.3) \times 10^6 \text{ c}^{-1}$), а высокотемпературный участок с константой k_R , эта величина является константой скорости реакции расширения цикла синглетного фенилнитрена $^1\mathbf{6}$.

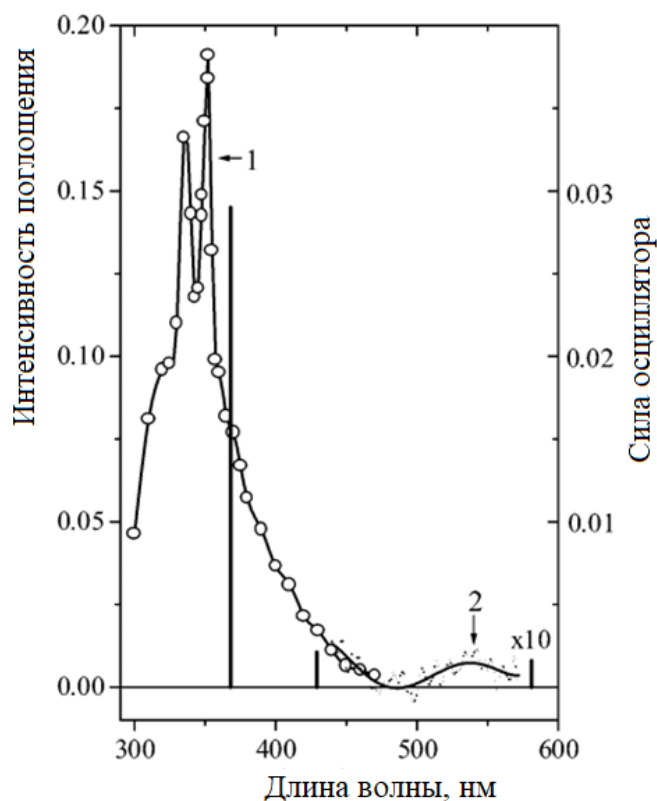


Рисунок 1.2 – Спектр синглетного фенилнитрена полученный после ЛФФ фенилазида **1**. Спектр 1 записывался 2 нс после лазерного импульса (266 нм, 35 пс) при 233 К. Длинноволновая полоса поглощения (спектр 2) была записана с помощью оптического мультисканального анализатора при 150 К (в течении 100 нс сразу после лазерного импульса 249 нм, 12 нс). Рассчитанные длины волн и f полос поглощения показаны сплошными вертикальными линиями [51]. Для очень маленькой $f \times 10$

Исходя из предположения, что k_{ISC} не зависит от температуры, можно было допустить, что $k_{OBS} = k_R + k_{ISC}$. Это дало возможность установить зависимость k_R от температуры и определить Аррениусовские параметры этой реакции: энергию активации $E_a=5.6\pm 0.3$ ккал/моль, предэкспоненциальный множитель $A=10^{13.3\pm 0.3} \text{ c}^{-1}$ [51].

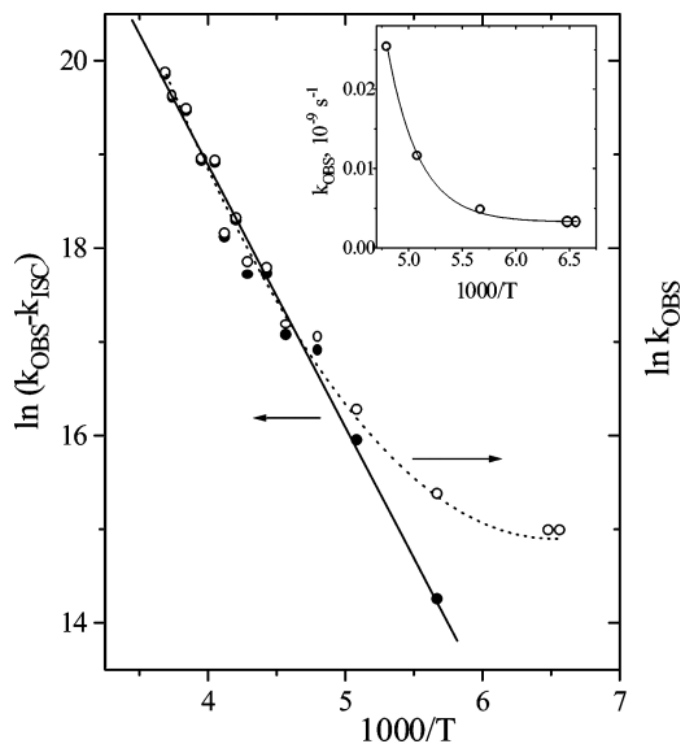


Рисунок 1.3 – Аррениусовская зависимость константы скорости k_{OBS} и k_R для синглетного фенилнитрена, которая вычисляется исходя из предположения, что k_{ISC} , не зависит от температуры [51]

Не так давно [61], с помощью ЛФФ была напрямую изучена релаксация синглетного нитрена $^1\mathbf{6}$ до триплетного состояния $^3\mathbf{6}$ при 77 К. Спектр синглетного нитрена при 77 К был очень схож с тем, что удалось получить в растворе (Рисунок 2). С помощью этого метода была установлена константа скорости ISC при 77 К $(3.8 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [61]. Так же было доказано, что k_{ISC} для синглетного нитрена $^1\mathbf{6}$ действительно не зависит от температуры.

1.4 Электронная структура фенилнитрена

В фенилнитрене $\mathbf{4}$ одна пара электронов занимает гибридную орбиталь, которая имеет в большей степени $2s$ характер [57], и две, не создающие связь электронные пары, занимают $2p$ орбитали. Одной из них является p - π орбиталь, а другая p орбиталь на атоме азота, которая лежит в плоскости бензольного кольца. Практически вырожденное состояние двух $2p$ орбиталей приводит к образованию

четырёх спиновых состояний: триплет (3A_2), синглет с открытой оболочкой (1A_2) и два синглета с закрытой оболочкой (1A_1). Заселенность орбиталей и геометрические параметры, рассчитанные методом CASSCF(8,8)/6-31G* для трех низших спиновых состояний, показаны на рисунке 1.4.

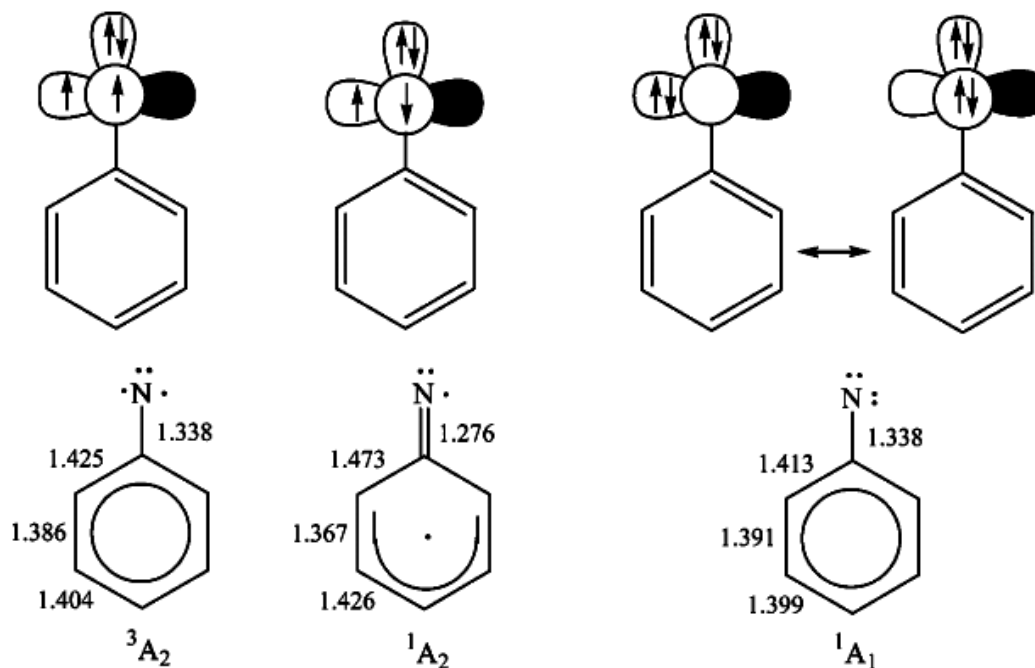


Рисунок 1.4 – Орбитальная заселенность для не образующих связь электронов и геометрические параметры, рассчитанные методом CASSCF(8,8)/6-31G* для трех низших синглетных и триплетных состояний [57]

В состояниях 3A_2 и 1A_2 2p- π орбиталь, находящаяся в плоскости кольца, и 2p орбиталь на атоме азота являются однократно занятыми. Два 1A_1 состояния в резонансом двух доминантных конфигураций, одна из которых плоская дважды занятая p орбиталь на азоте и вторая незаселенная 2p- π . Это состояние лежит ниже по энергии, чем в конфигурации, где эти орбитали заселены наоборот [57, 62, 63]. Два 1A_1 состояния отличаются только знаком этих комбинаций. В обоих 3A_2 и 1A_1 состояниях C-N связь относительно длинная, и в фенильном кольце наблюдается чередование в длинах связей C-C. В 1A_2 состоянии, сильная делокализация электронов на p- π орбитали атома азота приводит к укорачиванию

C-N связи, и длины связи в ароматическом кольце схожи с длинами связей в циклогексадиенил радикале [57, 62, 63].

Состояние 1A_2 лежит значительно ниже состояния 1A_1 из-за делокализации, которая присутствует в состоянии 1A_2 . Электрон, в одной из единично занятых π орбиталей состояния 1A_2 , сопряжен с π -системой бензольного кольца. Вторым электрон в единично занятой орбитали состояния 1A_2 остается локализованным на p -орбитали, которая лежит в плоскости ароматического кольца. Это разделяет электрон на π -орбитали и электрон с противоположным спином (который находится в плоскости $2p$ АО на атоме азота) в различных участках пространства, чем минимизирует их кулоновское взаимодействие [57]. Следует отметить, что триплет 3A_2 с открытой оболочкой менее чувствителен к разделению электронов, чем синглет из-за стабилизации.

Теоретически [57, 62-66] и экспериментально [67, 68] были определены относительные энергии трех спиновых состояний фенилнитрена (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Относительные энергии (ккал/моль) низших спиновых состояний фенилнитрена

Метод	Электронное состояние		
	3A_2	1A_2	1A_1
CISD+Q/DZ+d [62]	0	18.3	32.4
σ -S, π -SDCI/6-31G**/CASSCF(8,8)/3-21G* [63]	0	18.3	38.7
SDCI/6-31G**/CASSCF(8,8)/3-21G [64]	0	18.3	30.6
CASSCF(8,8)/6-31G* [57]	0	17.5	42.2
CASPT2(8,8)/6-311G(2d,p)// CASSCF(8,8)/6-31G* [57]	0	18.5	36.9
BLYP/cc-pVTZ//BLYP/cc-pVDZ [65]	0	–	29.5
CCSD(T)/cc-pVDZ//CASSCF(8,8)/cc-pVDZ [65]	0	–	35.2
(U)BPW91/cc-pVDZ [66]	0	14.3	–
(U)B3LYP/6-31G* [66]	0	14.8	–
эксперимент [67]	0	18±2	30±5
эксперимент [68]	0	18.3±0.7	–

С помощью расчетов проведенных в высокоуровневом приближении было показано, что низшее синглетное состояние 1A_2 лежит примерно на 18 ккал/моль выше по энергии, чем триплетное основное состояние 3A_2 . Следует отметить, что теория функционала плотности ((U)BPW91, (U)B3LYP) тоже применялась для изучения синглет-триплетного расщепления фенилнитрена. В этом случае величина S^2 , равная 1.0, говорит о нарушении симметрии волновой функции и может быть объяснено тем, что описывалась смесь 50:50 синглетного и триплетного состояний. Таким образом, был использован метод Зейглера [69] для оценки разности между энергиями 1A_2 и 3A_2 , которая была несколько недооценена.

1.5 УФ-спектроскопия синглетного и триплетного нитренов

Спектр, представленный на рисунке 1.2, был отнесен к синглетному фенилнитрену в низшем состоянии (1A_2) с открытой электронной оболочкой. Это отнесение было подтверждено схожестью этого спектра со спектром долгоживущего, полностью фторзамещенного фенилнитрена [70]. Превращение этого переходного состояния при температуре окружающей среды приводило к образованию циклического кетенимина **8**. Как отмечалось выше, при ЛФФ фенилазида **4** при 77 К образуется синглетный фенилнитрен $^1\mathbf{6}$, который полностью релаксирует в триплетное состояние $^3\mathbf{6}$. Спектр $^1\mathbf{6}$ при 77 К схож с тем, что был зарегистрирован в растворе [61].

Спектр поглощения $^1\mathbf{6}$ в состоянии 1A_2 был рассчитан методом CASPT2 и хорошо согласуется с экспериментальным спектром, наблюдаемым для $^1\mathbf{6}$ (Рисунок 1.2). Первые два возбужденных A_1 электронных состояния $^1\mathbf{6}$ симметричны, и их поглощение было рассчитано в 1610 нм и 765 нм. Ни один из этих переходов не был обнаружен, поскольку для этих состояний имеется влияние нулевых колебаний благодаря симметрии, а эти поглощения уже лежат вне длин волн, доступных для большинства спектрометров [51, 59].

Метод CASPT2 предсказал поглощение в 581 нм, соотносящееся с переходом в возбужденное состояние 1^1B_1 , с очень малой силой осциллятора (1.6×10^{-4}), которое было отнесено к очень слабому поглощению с максимумом около 540 нм. Следующее возбужденное состояние 2^1A_2 . Этот переход имеет малую силу осциллятора (1.6×10^{-4}) и максимум поглощения при 429 нм [51].

Единственная интенсивная полоса поглощения в спектре $^1\mathbf{3}$ находится в районе 350 нм. Самая сильная полоса поглощения 368 нм для $^1\mathbf{3}$ была предсказана CASPT2 методом для перехода в 2^1B_1 возбужденное состояние [51]. Этим переходом является перемещение электрона из электронной пары, находящейся на атоме азота (n_z), на единично занятую орбиталь $2p$ на азоте, лежащую в плоскости молекулы (p_y).

В электронном спектре триплетного фенилнитрена $^3\mathbf{6}$ имеется три полосы поглощения: острая высокая полоса при 308 нм, широкая структурированная полоса при 370 нм и широкая неструктурированная полоса при 500 нм (Рисунок 1.1) [38]. Первые расчеты для предсказания этого спектра, были предприняты с помощью метода INDO/S Шилади и Тридлом [38]. С помощью этих расчетов был предсказан длинноволновой максимум при 380 нм, который соответствовал переходу $n \rightarrow \pi^*$. Однако, этими расчетами не удалось объяснить максимум при 450 нм. Следующая рассчитанная полоса поглощения находилась при 330 нм и была связана переходом электрона из электронной пары, находящейся на атоме азота, на $2p$ орбиталь того же атома, лежащую в плоскости молекулы (p_y).

Позднее Ким, Гамельтон и Шафер [62] провели расчеты для $^3\mathbf{6}$ в основном и возбужденном состояниях со всеми единичными и двойными возбуждениями, но они не смогли воспроизвести спектр поглощения триплетного фенилнитрена количественно.

Спектр для $^3\mathbf{6}$ был очень хорошо воспроизведен с использованием CASPT2 метода [51]. Улучшение соответствия являлось результатом комбинации усовершенствованного способа описания и адекватного расчета электронной корреляции в методе CASPT2.

CASPT2 расчеты предсказали, что энергия возбуждения для первого возбужденного состояния (1^3B_1) будет соответствовать длине волны 432 нм ($f=3.4 \times 10^{-4}$). Этот энергетический переход включает в себя две электронные конфигурации $\pi(1a_2) \rightarrow \pi(3b_1)$ и $\pi(3b_1) \rightarrow \pi_1^*(2a_2)$, где $\pi(3b_1)$ – единично занятая π -орбиталь. Второе возбужденное состояние 2^3A_2 соответствовало длине волны 393 нм ($f=9.4 \times 10^{-3}$). Ему соответствовали $\pi(2b_1) \rightarrow \pi(3b_1)$ и $\pi(3b_1) \rightarrow \pi_2^*(4b_1)$ переходы.

Так же с помощью CASPT2 расчетов удалось установить, что переход из 2^3B_1 (301 нм, $f=0.013$) в 3^3B_1 (299 нм, $f=0.044$) ответственен за интенсивную полосу поглощения при 308 нм. Электронная конфигурация 3^3B_1 состояния схожа с конфигурацией 1^3B_1 состояния. Основной конфигурацией, включенной в $1^3A_2 \rightarrow 2^3B_1$, является переход электрона с неподеленной электронной парой (n_z) атома азота на единично занятую $2p$ орбиталь того же атома, лежащую в плоскости молекулы (p_y).

Таким образом, электронные спектры поглощения $^1\mathbf{6}$ и $^3\mathbf{6}$ очень схожи, но все рассчитанные и экспериментально обнаруженные полосы $^1\mathbf{6}$ (Рисунок 1.2) показывают смещение в длинноволновую область по сравнению с таковыми для $^3\mathbf{6}$ (Рисунок 1.1). Это легко можно объяснить тем, что обе эти структуры имеют схожую структуру с открытой электронной оболочкой.

1.6 Квантовохимическое моделирование реакции расширения цикла синглетного нитрена

Первоначально поверхности потенциальной энергии C_6H_5N проводилось меньше теоретических исследований, чем со стороны экспериментальных. До начала 1990-х годов реакция расширения цикла $^1\mathbf{6}$ и некоторых простых его производных изучалась лишь полуэмпирическими методами [29, 43, 46, 71, 72]. MNDO расчеты, проведенные группой Шустера, предсказали образование азирина $\mathbf{7}$ и последующее образование азепина $\mathbf{8}$, лежащего по энергии ниже, чем $\mathbf{7}$ [46]. Благодаря своим расчетам они обнаружили барьеры в 12.4 ккал/моль и 3.5 ккал/моль, для первого и второго шага реакции расширения цикла

соответственно. Более низкий барьер был рассчитан для раскрытия кольца при превращении **7** в **8**, что согласуется с экспериментальными данными, согласно которым, именно **8**, а не **7**, является частицей, подвергающейся химическому захвату в растворе.

Более поздние расчеты реакции раскрытия цикла для низшего синглетного состояния фенилнитрена (1A_2 -**6**) показали, что образование азацислогептатетраена **8** происходит в два этапа. Первый этап – это циклизация **6** до азирина **7**, предположительно этот этап и будет определять скорость всей реакции. Второй – азириин **7** претерпевает перегруппировку с образованием азацислогептатетраена **8**. Энергетический профиль реакции, рассчитанный методом CASPT2, показан на рисунке 5, а оптимизированные методом CASSCF структуры переходных состояний на рисунке 1.6.

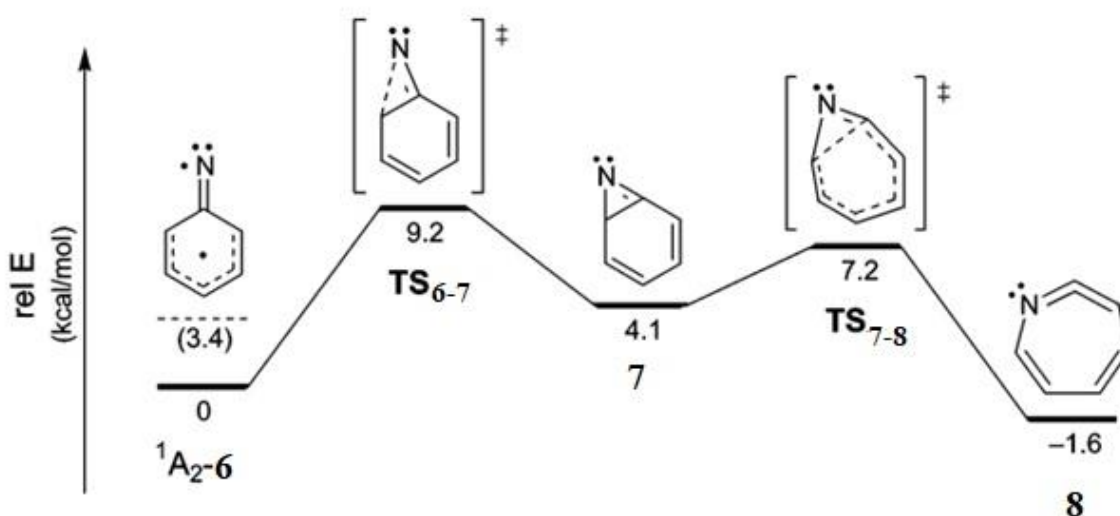


Рисунок 1.5 – Энергетический профиль реакции расширения цикла синглетного фенилнитрена (1A_2 -**6**) рассчитанный методом CASPT2(8,8)/6-311G(2d,p)//CASSCF(8,8)/6-31G* [57] (указана энергетическая поправка для **6** в 3.4 ккал/моль)

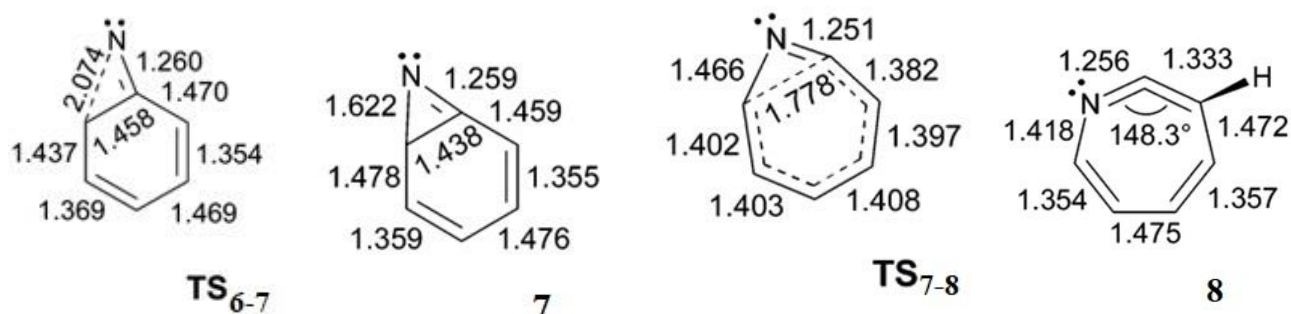


Рисунок 1.6 – Оптимизированные методом CASSCF(8,8)/6-31G* структуры переходных состояний реакции расширения цикла синглетного фенилнитрена.

Длины связей указаны в ангстремах (1A_2 -**6**) [57]

Величина CASPT2 барьера (9.2 ккал/моль) несколько выше экспериментально установленного барьера в 5.6 ± 0.3 ккал/моль [51]. Различие между рассчитанной и экспериментально найденной величиной барьера можно объяснить общей склонностью метода CASPT2 завышать энергию для молекул с открытой электронной оболочкой (1A_2 -**6**) относительно частиц с закрытой электронной оболочкой (все переходные состояния в этом процессе) [73].

Это подтверждается сравнением CASPT2 и многоконfigurационного метода MR-CISD+Q для расчета энергии взаимодействия между синглетным состоянием с открытой оболочкой (${}^1A''$) винилнитрена и 2*H*-азирин [57, 74]. Нитрен и азирин служили моделями для 1A_2 -**6** и **7** соответственно. Это сравнение с MR-CISD+Q показывает, что в расчетах CASPT2 недооценена энергия нитрена с открытой электронной оболочкой относительно 2*H*-азирин, продукта с закрытой электронной оболочкой, на 3.4 ккал/моль [57]. Если относительная энергия 1A_2 -**6** также окажется низкой, тогда величина рассчитанного барьера для первого шага расширения цикла будет составлять 5.8 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [51].

Активационный барьер для процесса **7**→**8**, рассчитанный методом CASPT2/6-311G(2d,p), составляет 3 ккал/моль, а общий тепловой эффект этого перехода равен 5 ккал/моль. Эти вычислительные результаты объясняют неудачу в экспериментальном обнаружении **7** с помощью времяразрешенной ИК спектроскопии, проведенной группой Шустера [45, 46].

Барьер в 3 ккал/моль подразумевает быстрый переход **7** в **8** при комнатной температуре, а разница в энергиях в 5 ккал/моль между **7** и **8** означает, что при 25 °С равновесие будет сильно смещено в сторону **8**.

Тем не менее, хотя частица **7** так и не была обнаружена спектрометрически, она может быть захвачена этантиолом, с образованием соответствующего *o*-анилина [48].

Согласно последним кинетическим исследованиям [47] распада азепина **8**, разница энтальпий для переходного состояния циклизации **16** в **8** (TS_{3-4}) составляет 12.3 ± 0.6 ккал/моль. Это хорошо согласуется с величиной 10.8 ккал/моль, рассчитанной Карнеем и Борденом [57].

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что интермедиаты **16**, **7**, **8** могут переходить друг в друга и находятся в некотором равновесии между собой.

1.7 Кинетические и спектроскопические исследования замещенных фенилнитренов

После того как спектры и кинетика незамещенного фенилнитрена **16** были изучены [51, 59], началось интенсивное изучение влияния заместителей на кинетику и спектры простых незамещенных фенилнитренов. В последующих работах сообщалось о записи спектров ряда замещенных фенилнитренов [32, 34, 61, 75, 76]. Для них характерна интенсивная полоса поглощения в ближнем ультрафиолете и видимая область спектра с максимумом в районе 340-440 нм.

Величина k_{OBS} для замещенных синглетных фенилнитренов была измерена по скорости их расщепления в зависимости от температуры на максимуме длины волны поглощения их спектров. Как и в случае **16**, значение k_{OBS} снижалось при уменьшении температуры, пока не достигало постоянного значения (Рисунки 1.7 и 1.8). Независимая от температуры величина константы скорости была отнесена к k_{ISC} . Видно, что в случае *n*-бromo-, *n*-йодофенилнитрена и *o,o*-диметилфенилнитрена величина константы k_{OBS} не зависит от температуры в очень широком диапазоне (~120-200 К).

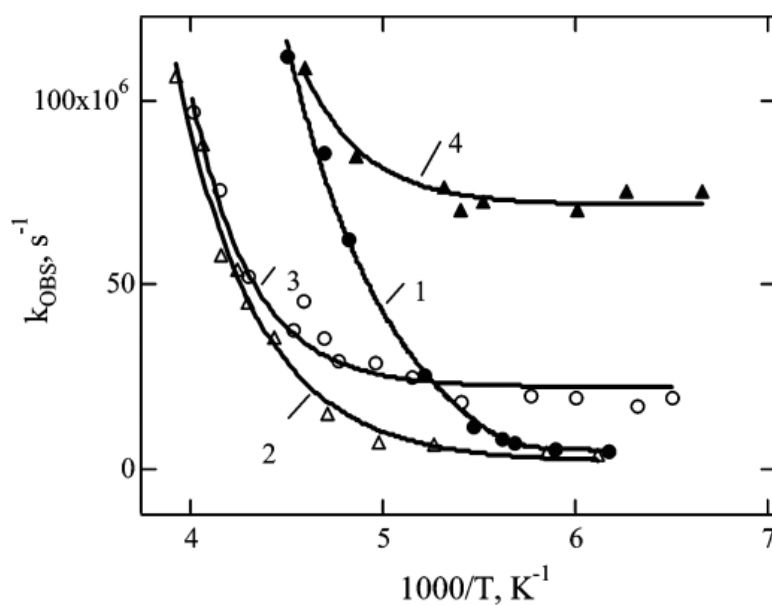


Рисунок 1.7 – Зависимость величины k_{OBS} от температуры для *n*-фтор- (кривая 1), *n*-хлор- (кривая 2), *n*-бром- (кривая 3) и *n*-йод- (кривая 4) синглетных нитренов в пентане [75]

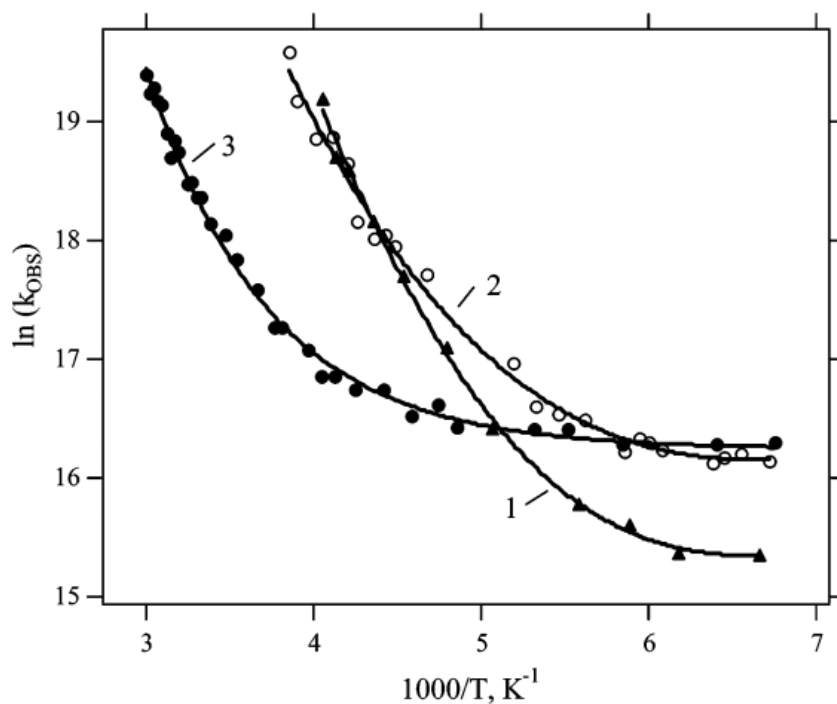


Рисунок 1.8 – Зависимость Аррениуса k_{OBS} для синглетных *n*-метил- (кривая 1), *o*-метил- (кривая 2) фенилнитренов в пентане и синглетного *o,o*-диметилфенилнитрена (кривая 3) в гексане [75]

Хорошо известно, что реакция расширения цикла синглетного нитрена полностью прекращается при температуре 77 К и ISC становится единственной реакцией при этой температуре [28-31, 33, 34, 38, 58]. Константа интеркомбинационного рассеивания $^1\mathbf{6}$ и ряда его *o*-диалкил производных, а также *n*- и *o*-бифенилнитренов была измерена в матрице 3-метилпентана при 77 К.

В таблице 2 показано, что для $^1\mathbf{6}$ и *para*-фенил замещенных производных величина k_{ISC} измерена при 77 К. Эти результаты хорошо согласуются с величинами констант, измеренных в жидкой фазе. Это подтверждает тот факт, что константа комбинационного рассеивания действительно не зависит от температуры, как это предполагалось ранее [32-34, 51, 75, 76].

Таблица 1.2 – Кинетические параметры расщедования *para*-замещенных синглетных арилнитренов (X-C₆H₄-N) в пентане

<i>para</i> -X	$\tau_{295\text{K}}$, ns	k_{ISC} ($\times 10^6 \text{ c}^{-1}$)	E_a (ккал/моль)	logA
H [51]	~1	3.2±0.3 ~3.8 ^a [61]	5.6±0.3	13.1±0.3
CH ₃ [75]	~1	5.0±0.4	5.8±0.4	13.5±0.3
CF ₃ [75]	1.5	4.6±0.8	5.6±0.5	12.9±0.5
C(O)CH ₃ [75]	5.0	8±3	5.3±0.3	12.5±0.3
F [75]	~0.3	3.5±1,4	5.3±0.3	13.2±0.3
Cl [75]	~1	3.9±1.5	6.1±0.3	13.3±0.3
Br [75]	~3	17±4	4.0±0.2	11.4±0.2
I [75]		72±10		
OCH ₃ [75]	<1	>500		
CN [32]	8±4	6±2	7.2±0.8	13.5±0.6
Ph [61]	15±2	12±1 9.3±0.4 ^a [61]	6.8±0.3	12.7±0.3
N(CH ₃) ₂ ^б [77]	0.12	8300±200		
NO ₂ ^в [78]	<20	>50		

при 77 К в матрице ^а3-метилпентана, ^бв толуоле и ^вв бензоле.

1.8 Заключение к литературному обзору

В ходе изучения реакций взаимодействия ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином и фотолиза фенилазида было установлено, что основным интермедиатом обоих процессов является фенилнитрен. Следует отметить, что наибольшее значение для изучения химии фенилнитренов имела реакция фотолиза фенил азидов, поскольку для ее исследования мог применяться такой метод, как фотолиз в низкотемпературных матрицах органических растворителей или инертных газов. Делать же выводы исходя из анализа продуктов реакции фотолиза фенилазида, было затруднительно, поскольку, основным продуктом реакции являются малоинформативные полимерные смолы – продукт реакции расширения цикла синглетного фенилнитрена.

Схожим случаем неоднозначной интерпретации состава продуктов является реакция ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином. Так как в этом процессе в присутствии кислорода протекает цепная реакция [79]. Этот процесс существует вследствие взаимодействия *транс*-изомеров, образующихся в данной системе нитрозооксидов с трифенилфосфином с регенерацией исходного нитрозобензола. Исходя из этого, можно сделать вывод, что изучение количественного состава продуктов реакции может дать искаженную картину о скоростях взаимодействия фенилнитрена с молекулярным кислородом и исходными реагентами.

Принимая во внимание вышесказанное, можно утверждать, что предлагаемый нами метод на основе хемилюминесценции (ХЛ) – «хемилюминесцентный метод» является на сегодняшний день перспективным методом измерения бимолекулярных констант скоростей реакции взаимодействия триплетного нитрена с нитрозосоединением, трифенилфосфином по отношению константе скорости нитрена с кислородом, что и явилось целью диссертационной работы.

Изучение реакционной способности фенилнитренов в различных областях применения может открыть новые возможности для развития ряда фундаментальных направлений [80-85] в области, как и прикладного органического синтеза, так и в области разработки новых методик изучения активности короткоживущих интермедиатов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Очистка растворителей и реагентов

Ацетонитрил (CH_3CN , $t_{\text{кип}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$) сорт 0 (марки «осч») для ВЭЖХ, производитель «Криохром», дополнительной очистке не подвергался.

Нитрозобензол (PhNO) [86], *n*-нитронитрозобензол ($n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$) [86] и *n*-метоксинитрозобензол ($n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}$) [87] синтезировали по описанным методикам.

Азобензол (PhNNPh), азоксибензол (PhNN(O)Ph), *N*-
(трифенилфосфоранилиден)анилин (PhNPPh_3) и их производные получали по известным методикам [88].

Трифенилфосфин (Ph_3P) перекристаллизовывали из этанола. трис(4-метоксифенил)фосфин ($((n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{P})$), трис(4-метилфенил)фосфин ($((n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P})$) и трис(4-фторфенил)фосфин ($(n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$) от производителя «Aldrich» использовали без дополнительной очистки. Степень чистоты фосфинов составляла 95%, 98%, 98% соответственно.

Фенилазид (PhN_3) перегоняли в вакууме, *n*-Метоксифенилазид ($n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_3$) перекристаллизовывали из гексана.

Трифенилфосфит ($(\text{PhO})_3\text{P}$) синтезировали реакцией PCl_3 с фенолом [86].

2.2 Установка для изучения хемилюминесценции

Установка для изучения ХЛ состоит из светонепроницаемой камеры, в которую помещается стеклянный реактор, снабженный барботером для подачи газов, вбрасывателем растворов добавок и механической мешалкой (Рисунок 2.1). В качестве детектора излучения использовался ФЭУ–119 в видимой и УФ-области, а также ФЭУ–83 в ИК-области спектра. Спектры ХЛ изучали, используя метод граничных светофильтров. Для охлаждения ФЭУ–83 использовали поток холодного азота, подаваемого из сосуда Дьюара. Выходной сигнал с ФЭУ фиксировали с помощью компьютера.

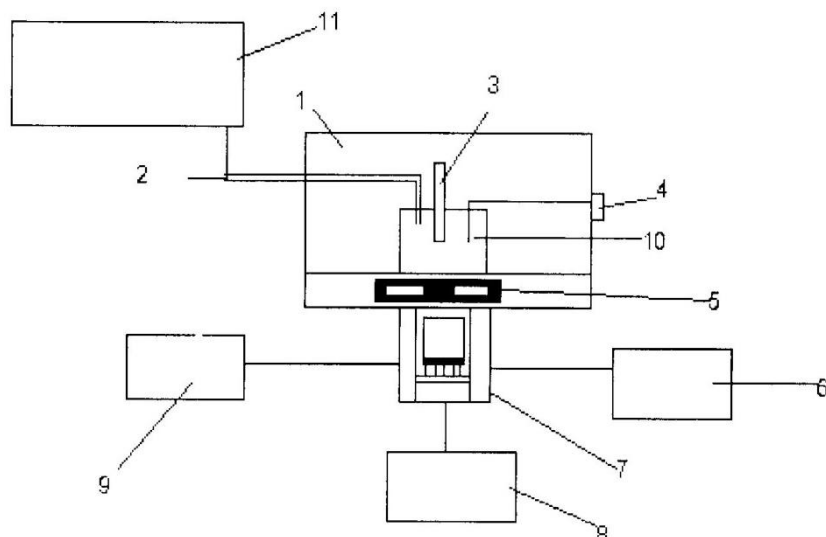


Рисунок 2.1 – Схема установки для изучения ХЛ (1 – светонепроницаемая камера, 2 – барботер, 3 – мешалка, 4 – вбрасыватель раствора добавок, 5 – поворотная кассета со светофильтрами, 6 – блок питания ФЭУ, 7 – ФЭУ, 8 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 9 – компьютер, 10 – реактор, 11 – источник газа для барботера)

Реакцию нитрозобензола с трифенилфосфином проводили в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, барботёром и вбрасывателем, в среде ацетонитрила при температуре 295 ± 2 К. В раствор трифенилфосфина объемом 13.5 мл известной концентрации вбрасывали 1.5 мл раствора нитрозобензола и регистрировали изменение интенсивности свечения ХЛ во времени. В условиях нашего эксперимента, время смешения реагентов не превышало 1 с.

Для изучения влияния концентрации кислорода в системе, раствор трифенилфосфина предварительно подвергали барботажу аргоном в течение 4 ч; в дальнейшем, непосредственно перед экспериментом – смесью аргона и кислорода в требуемом соотношении в течение 30 мин, после чего реактор отсоединяли от атмосферы; а также проводили процесс на воздухе.

В качестве детектора излучения использовали ФЭУ–119, спектральный диапазон чувствительности которого лежит в интервале 330-650 нм. Спектры ХЛ получали методом граничных светофильтров. Значения величины интенсивности ХЛ, пропорциональной измеряемому току ФЭУ, приведены в относительных

единицах. Величина светосуммы ХЛ определялась как интегральная интенсивность от времени процесса в целом.

2.3 Установка импульсного фотолиза со скоростной спектрофотометрической регистрацией

Кинетические исследования также проводили на установке импульсного фотолиза. Принципиальная блок-схема установки ИФ и скоростной спектрофотометрической регистрации приведена на (Рисунок 10). Вспышку генерирует фотолитический источник – лампа ИФП-5000-2, на которую разряжаются конденсаторы емкостью 32 мкФ. Зарядное устройство позволяет изменять напряжение на конденсаторах от 1500 до 5000 В. Максимальная энергия вспышки ≈ 400 Дж, при этом более 90% энергии излучается за 50 мкс.

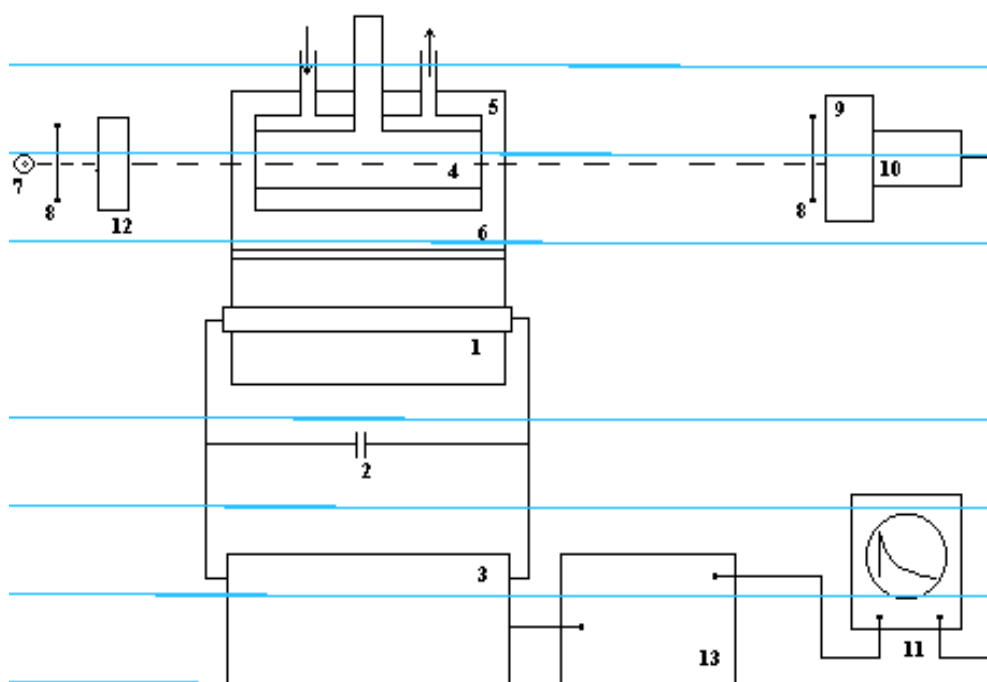


Рисунок 2.2 – Принципиальная блок-схема установки импульсного фотолиза (1 – импульсная лампа ИПФ-5000-2, 2 – накопительные конденсаторы, 3 – зарядное устройство, 4 – кварцевая ячейка, 5 – рефлектор, 6 – светофильтр, 7 – зондирующая лампа ДКСШ-150, 8 – кварцевые линзы, 9 – монохроматор МДР-4, 10 – фотоэлектрический умножитель ФЭУ-97, 11 – запоминающий осциллограф С8-9А, 12 – оптико-механический затвор, 13 – блок синхронизации)

Термостатируемая кювета длиной 10 см и диаметром 1 см с реакционной смесью устанавливается вместе с лампой в эллиптический реактор, в котором возможна установка светофильтров. Спектрофотометрическая часть установки состоит из зондирующего источника непрерывного излучения – ксеноновой лампы ДКСШ-150 с системой кварцевых линз и диафрагм для формирования зондирующего луча, монохроматора МДР-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 и запоминающего осциллографа С8-9А.

Перенос оцифрованного сигнала с осциллографа в компьютер осуществляется через интерфейс КОП (IEEE-488, GIPB). Аппаратная часть интерфейса со стороны компьютера выполнена на основе стандартных портов, используемых в двунаправленном режиме EPP/ЕСР. Все функции интерфейса реализованы программно на языке PASCAL. Программа обработки сигнала автоматически (с возможностью ручной корректировки) определяет начало, конец светового импульса, нулевую оптическую плотность. Методом нелинейного регрессионного анализа возможно определение эффективного порядка, а также обработка кинетической кривой в координатах уравнения, описывающего совместное протекание реакций первого и второго порядков.

2.4 Флуоресцентный и хроматографический анализ продуктов реакции

Флуоресцентный анализ продуктов реакции и индивидуальных соединений, предполагаемых на роль эмиттера свечения, проводили на флуориметре SOLAR CM 2205.

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ВЭЖХ Younglin Acme 9000 с колонкой SGE Wokosll II 5C18RS. Количественный ВЭЖХ анализ 4-фенилиминотрифенилфосфина ($4\text{-CH}_3\text{OPhNPPH}_3$) проводили на элюенте ацетонитрил-вода (70:30) со скоростью подачи 1 мл/мин. Длина волны детектирования составляла 300 нм.

2.5 Методика проведения квантовохимических расчетов

Расчеты были проведены с использованием квантово-химического приближения UB3LYP/6-31G(d) в программном пакете US-GAMESS [89]. Указанное приближение использовалось ранее в работе, где оно показало высокую предсказательную способность. В нашей работе использованное приближение оказалось достаточным для количественной интерпретации модели взаимодействия. Более сложное приближение UB3LYP/6-311+G(d;p) давало схожие результаты. Результаты расчетов визуализировались при помощи программы Chemcraft 1.6 [90].

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Взаимодействие нитрозобензолов с трифенилфосфином в присутствии кислорода

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Химия высоких энергий [91, 92].

При взаимодействии нитрозобензолов (**1a-c**) с трифенилфосфином в присутствии кислорода реализуется следующая схема превращений (Схема 3.1).

Синглетный нитрен (**2a-c**) либо переходит в основное триплетное состояние (**3a-c**) [31], либо изомеризуется с расширением цикла. Триплетные нитрены способны рекомбинировать [78] (реакция $3 \rightarrow 7$), взаимодействовать с исходным нитрозосоединением ($3 \rightarrow 8$) и фосфином ($3 \rightarrow 9$), а также реагировать с кислородом с образованием лабильных частиц – *цис*- и *транс*-нитрозооксидов (**4a-c**). *Транс*-нитрозооксиды вступают в реакцию с трифенилфосфином (ТФФ) с регенерацией нитрозобензолов **1**, поэтому в системе имеет место цепной процесс [79].

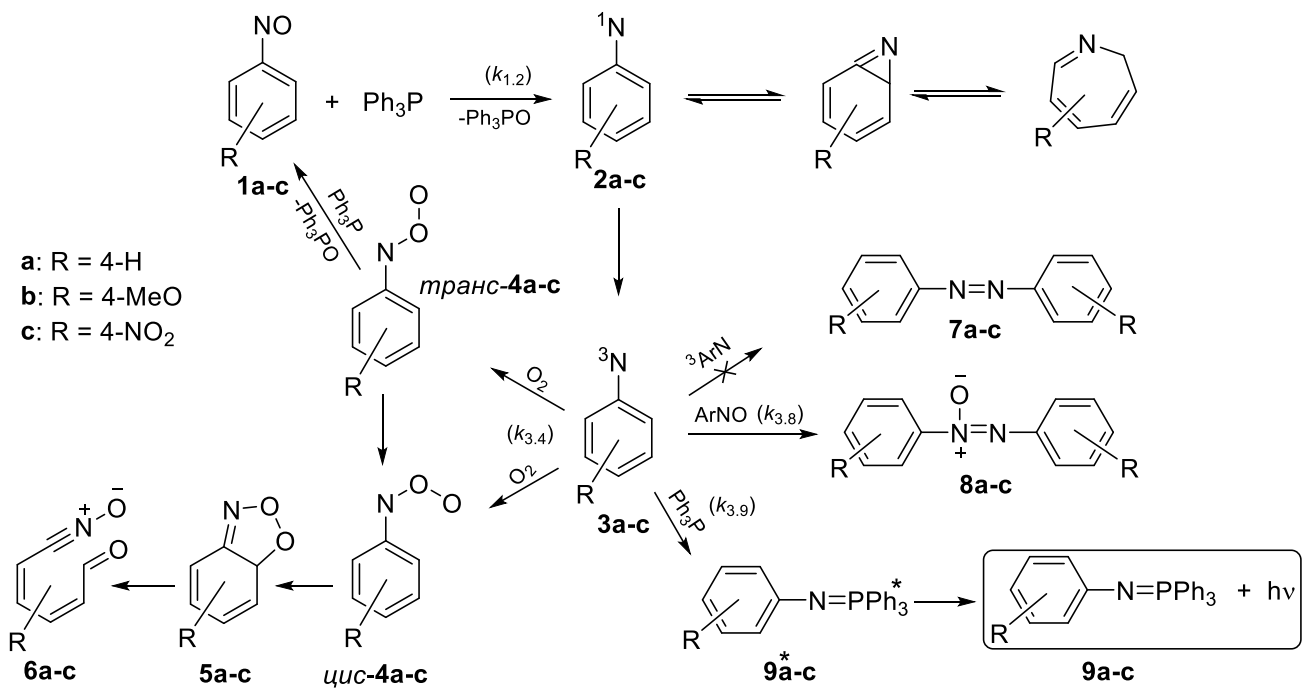


Схема 3.1

3.2 Хемилюминесценция в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Химия высоких энергий [91].

Нами обнаружено, что взаимодействие нитрозобензола, *n*-нитронитрозобензола или *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином в атмосфере воздуха и аргона сопровождается хемилюминесценцией, спектры которой для указанных соединений практически совпадают (Рисунок 3.1). ХЛ исчезает при замене деоксигенирующего агента – трифенилфосфина на трифенилфосфит.

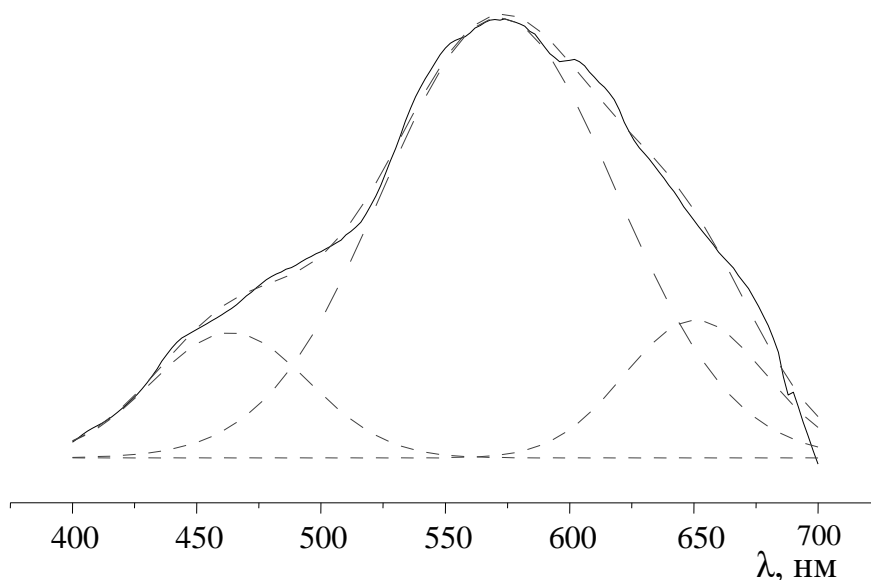


Рисунок 3.1 – Спектр ХЛ в реакции Ph_3P (10^{-2} моль/л) и *n*- CH_3OPhNO (10^{-3} моль/л) в аргоне. Разделение пиков произведено методом Гаусса

При десятикратном и более избытке трифенилфосфина кривая затухания ХЛ в реакции ТФФ с нитрозосоединениями **1a-c** хорошо спрямляется в координатах реакции первого порядка (Рисунок 3.2).

Определяемая при этом наблюдаемая константа скорости затухания ХЛ линейно растет с увеличением концентрации ТФФ (Рисунок 3.3):

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{эфф}} \times [\text{ТФФ}]$$

Величины эффективных констант скорости расходования рассчитаны по тангенсу угла наклона зависимости наблюдаемой константы от концентрации ТФФ.

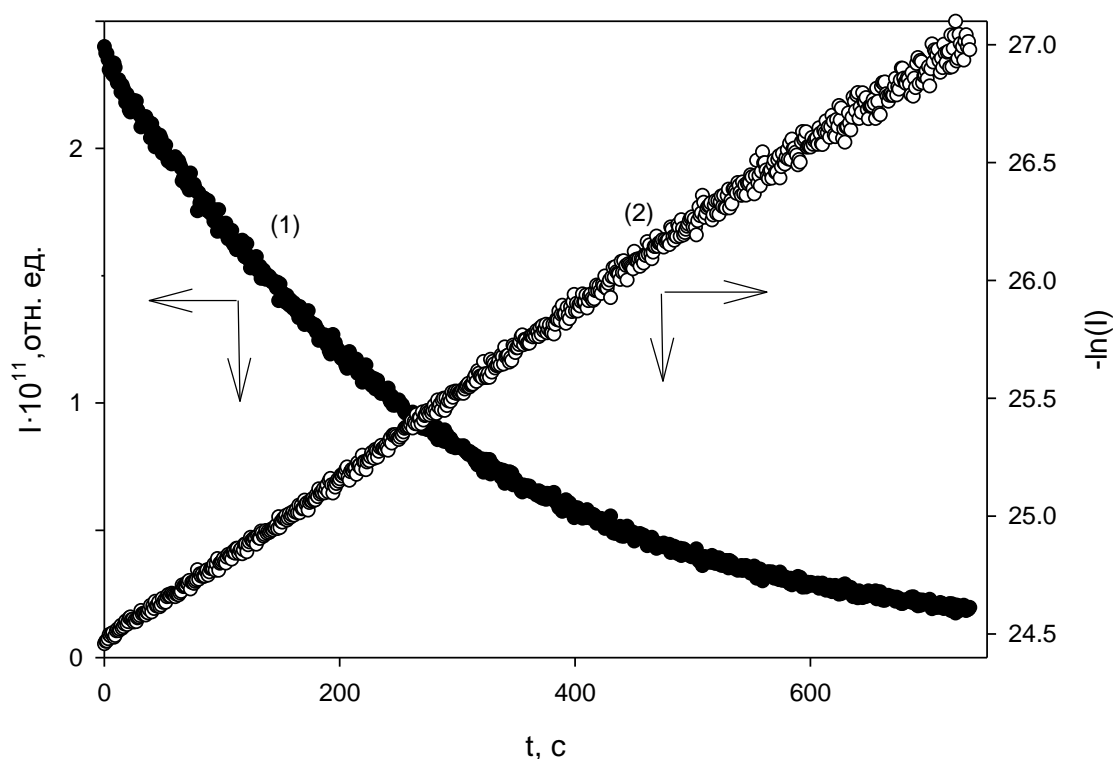


Рисунок 3.2 – Кривая затухания ХЛ (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) для реакции Ph_3P (10^{-2} моль/л) и $n\text{-CH}_3\text{OPhNO}$ (10^{-4} моль/л) на воздухе

Полученные значения максимальной интенсивности ХЛ (I_{\max}), светосуммы ХЛ (S), наблюдаемых ($k_{\text{набл}}$) и эффективных ($k_{\text{эфф}}$) констант скорости расходования $n\text{-ArNO}$ представлены в таблице 3. Константы скорости ($k_{\text{лит}}$) взаимодействия нитрозосоединений **1a-c** с ТФФ, определенные в литературе, соизмеримы с полученными эффективными константами затухания интенсивности ХЛ.

Эффективные константы затухания интенсивности ХЛ в реакции ТФФ с нитрозобензолами снижается в ряду: n -нитронитрозобензол, нитрозобензол, n -метоксинитрозобензол. Введение электроноакцепторного заместителя NO_2 в para -положение PhNO повышает реакционную способность нитрозосоединения, а электронодонорного заместителя MeO – снижает на два порядка.

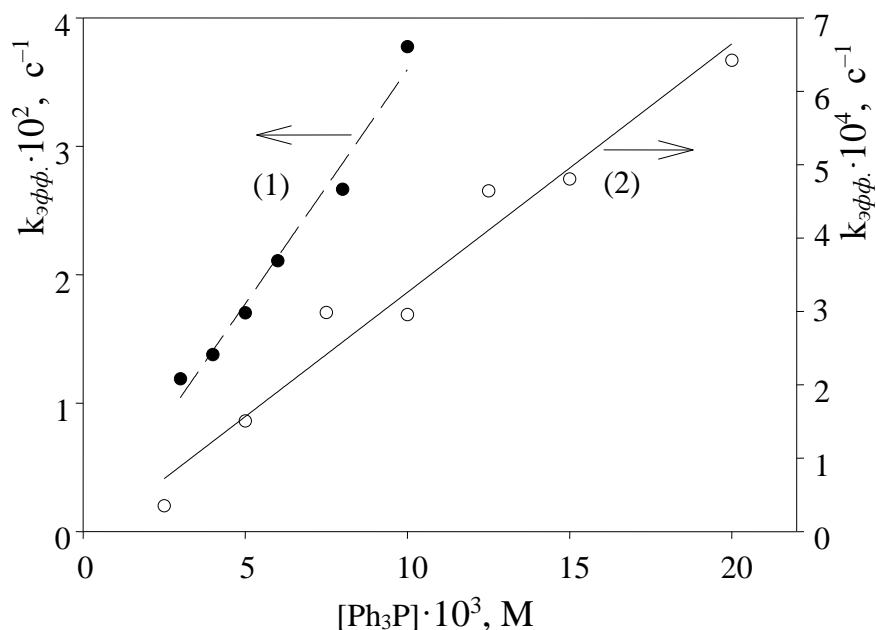


Рисунок 3.3 – Зависимость эффективной константы скорости затухания ХЛ от концентрации Ph_3P , PhNO (1); $n\text{-CH}_3\text{OPhNO}$ (2) (10^{-4} моль/л) на воздухе

Таблица 3.1 – Влияние n -заместителей в ароматических нитрозосоединениях на интенсивность хемилюминесценции в реакции с трифенилфосфином

$[\text{Ph}_3\text{P}]$, моль/л	$[\textit{nara}\text{-X-PhNO}]$, моль/л	Среда	$I_{\text{max}} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.	$k_{\text{набл}} \cdot 10^2$, c^{-1}	$k_{\text{эфф}}$, $(\text{c} \cdot \text{M})^{-1}$	$k_{\text{лит}}$, $(\text{c} \cdot \text{моль/л})^{-1}$
$1 \cdot 10^{-2}$	1a (X=H) $1 \cdot 10^{-4}$	Воздух	3.2	6.8	3.8	3.8	3.2
		Аргон	13.4	9.6	1.6	1.6	
$1 \cdot 10^{-3}$	1c (X=NO ₂) $5 \cdot 10^{-5}$	Воздух	20.5	7.9	41	414	—
		Аргон	37.3	12.6	46	463	
$1 \cdot 10^{-2}$	1b (X=CH ₃ O) $1 \cdot 10^{-3}$	Воздух	10.2	2598	0.039	0.039	0.02
		Аргон	227.5	58100	0.043	0.043	

3.3 Зависимости начальной интенсивности хемилюминесценции от концентрации реагирующих веществ и кислорода в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином

Изучена зависимость начальной максимальной интенсивности ХЛ от концентрации реагирующих веществ и кислорода, присутствующего в реакционной среде, в реакциях нитрозобензола, *n*-нитронитрозобензола или *n*-метоксинитрозобензола **1a-c** с трифенилфосфином.

При изучении зависимости максимальной интенсивности и светосуммы от концентрации нитрозобензола были получены следующие результаты, представленные в таблицах 3.1-3.4, рисунках 3.4-3.6.

Таблица 3.1 – Влияние концентрации нитрозобензола **1a** на интенсивность ХЛ в реакции с Ph₃P (5·10⁻³ моль/л) на воздухе

[PhNO], моль/л	$I_{max} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.
5·10 ⁻⁵	0.64	5.04
1·10 ⁻⁴	0.85	6.08
2·10 ⁻⁴	1.53	8.00
5·10 ⁻⁴	3.24	18.20

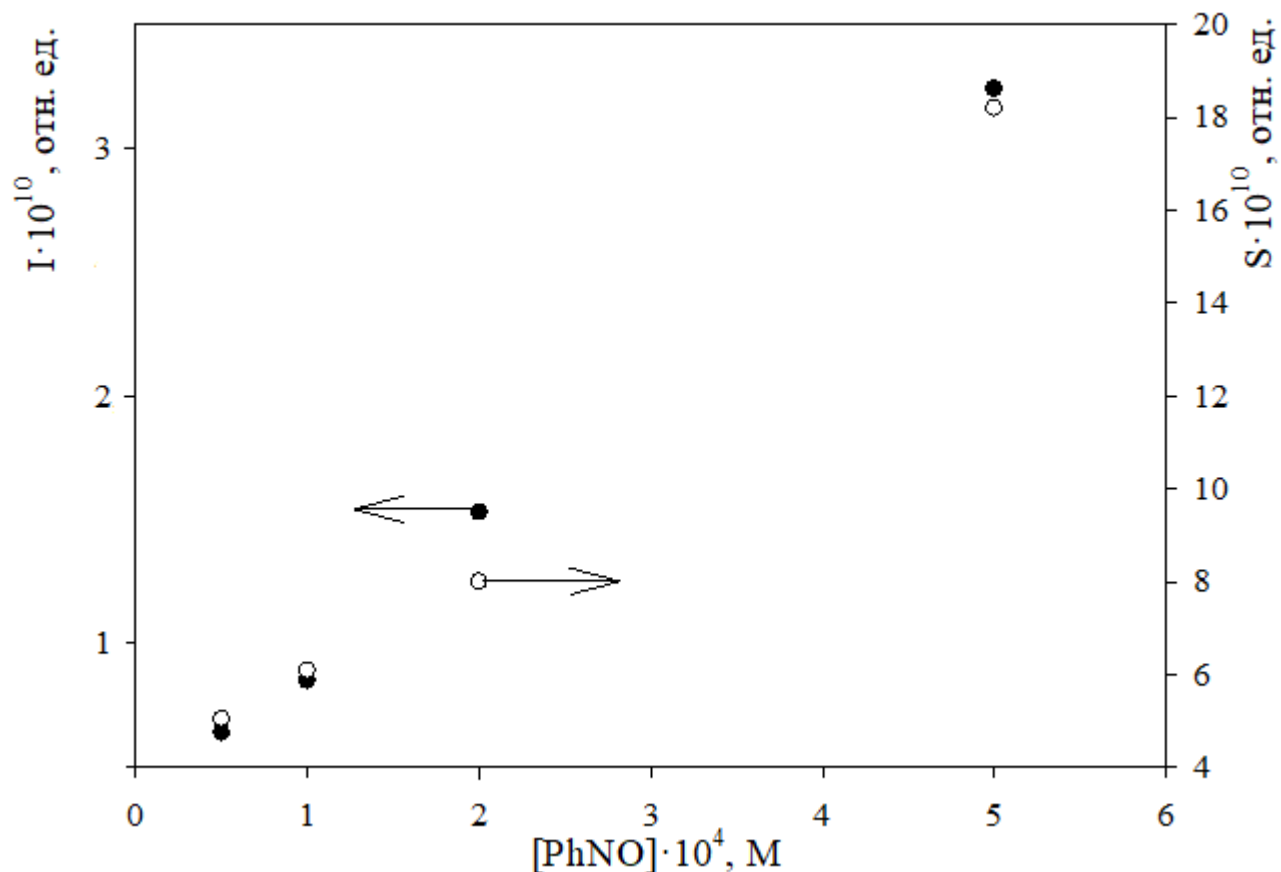


Рисунок 3.4 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации нитрозобензола **1a** в реакции с Ph_3P ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на воздухе

Таблица 3.2 – Влияние концентрации нитрозобензола **1a** на интенсивность ХЛ в реакции с Ph_3P (10^{-3} моль/л) на воздухе

[PhNO], моль/л	$I_{\max} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-4}$	3.21	9.57
$2 \cdot 10^{-4}$	4.76	13.03
$5 \cdot 10^{-4}$	10.5	31.65
$1 \cdot 10^{-3}$	21.4	61.73

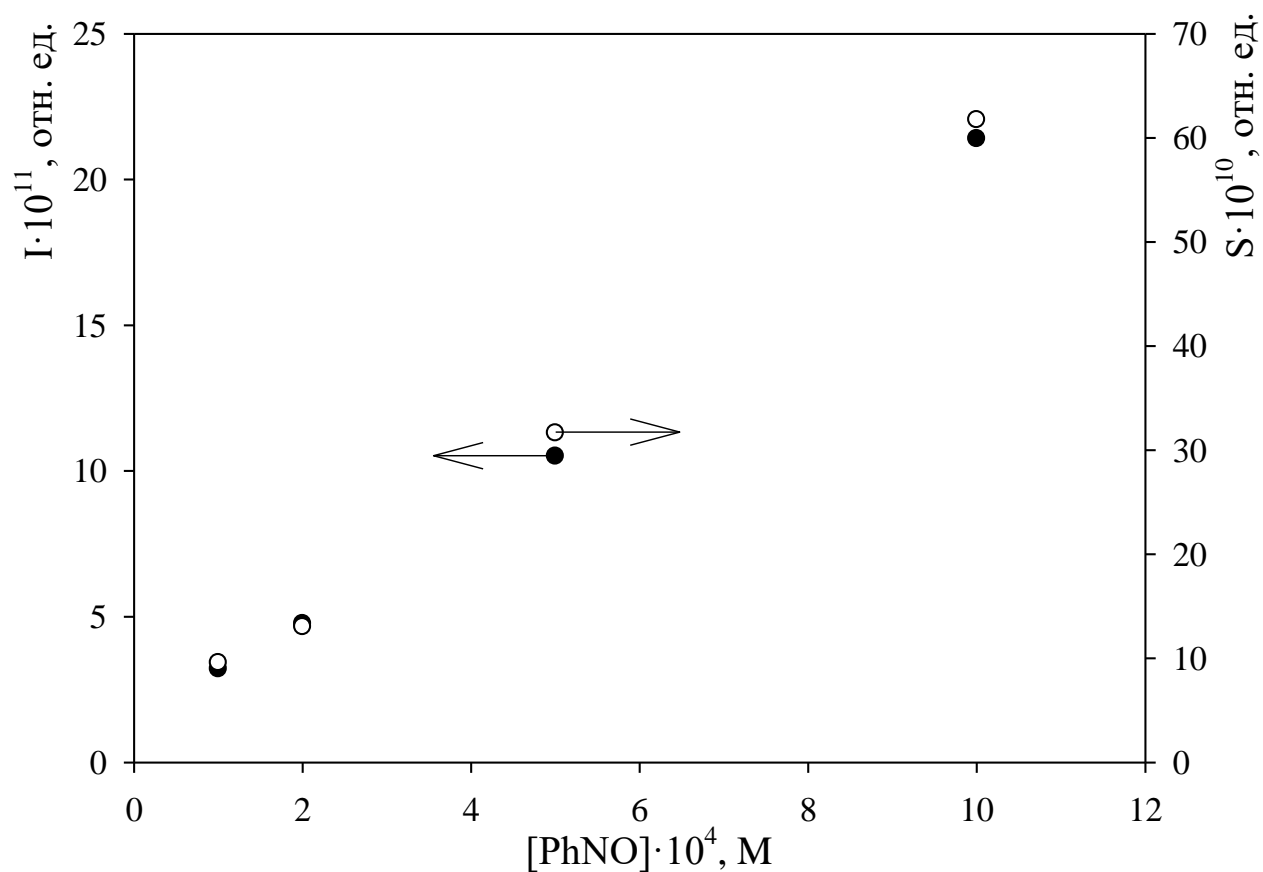


Рисунок 3.5 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации нитрозобензола **1a** в реакции с Ph_3P (10^{-2} моль/л) на воздухе

Таблица 3.4 – Влияние концентрации нитрозобензола **1a** на интенсивность ХЛ в реакции с Ph_3P (10^{-3} моль/л) при добавлении тетраметилэтилена (ТМЭ) ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на воздухе

[PhNO], моль/л	$I_{max} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-4}$	1.04	6.40
$2 \cdot 10^{-4}$	2.94	14.26
$5 \cdot 10^{-4}$	9.23	35.08
$1 \cdot 10^{-3}$	11.54	38.76

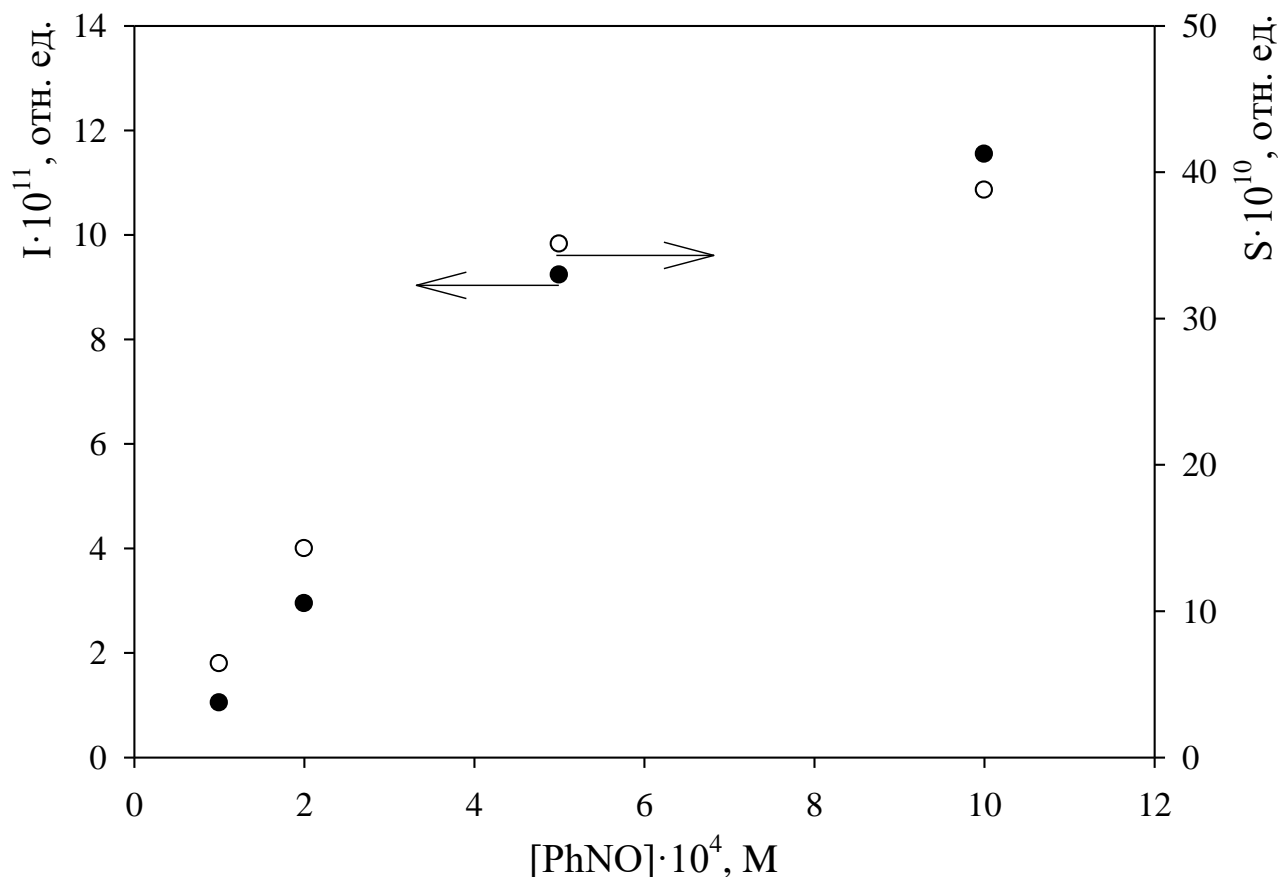


Рисунок 3.6 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации нитрозобензола в реакции с Ph_3P (10^{-2} моль/л) при добавлении тетраметилэтилена (ТМЭ) ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на воздухе

Из представленных данных видно, что максимальная интенсивность ХЛ и светосумма имеют линейную зависимость от концентрации незамещенного нитрозобензола **1a**. Однако, при добавлении тетраметилэтилена (ТМЭ) наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону выхода максимальной интенсивности и светосуммы на постоянный уровень.

При изучении зависимости максимальной интенсивности ХЛ и светосуммы от концентрации *n*-нитронитрозобензола **1c** были получены следующие результаты, представленные в таблице 3.5 и рисунке 3.7.

В реакции *n*-нитронитрозобензола **1c** и трифенилфосфина максимальная интенсивность ХЛ перестает зависеть от концентрации нитрозосоединения при достижении последних определенных значений.

Таблица 3.5 – Влияние концентрации *n*-нитронитрозобензола **1c** на интенсивность ХЛ в реакции с Ph₃P (5·10⁻³ моль/л) на воздухе

$[n\text{-(NO}_2\text{)PhNO}],$ моль/л	$I_{\max} \cdot 10^{10},$ отн. ед.	$S \cdot 10^{10},$ отн. ед.
$5 \cdot 10^{-6}$	1.31	1.74
$1 \cdot 10^{-5}$	1.94	4.61
$2 \cdot 10^{-5}$	6.08	12.4
$5 \cdot 10^{-5}$	8.65	23.7
$8 \cdot 10^{-5}$	15.3	42.3
$1 \cdot 10^{-4}$	15.6	41.2
$3 \cdot 10^{-4}$	18.1	50.0
$5 \cdot 10^{-4}$	17.2	46.7

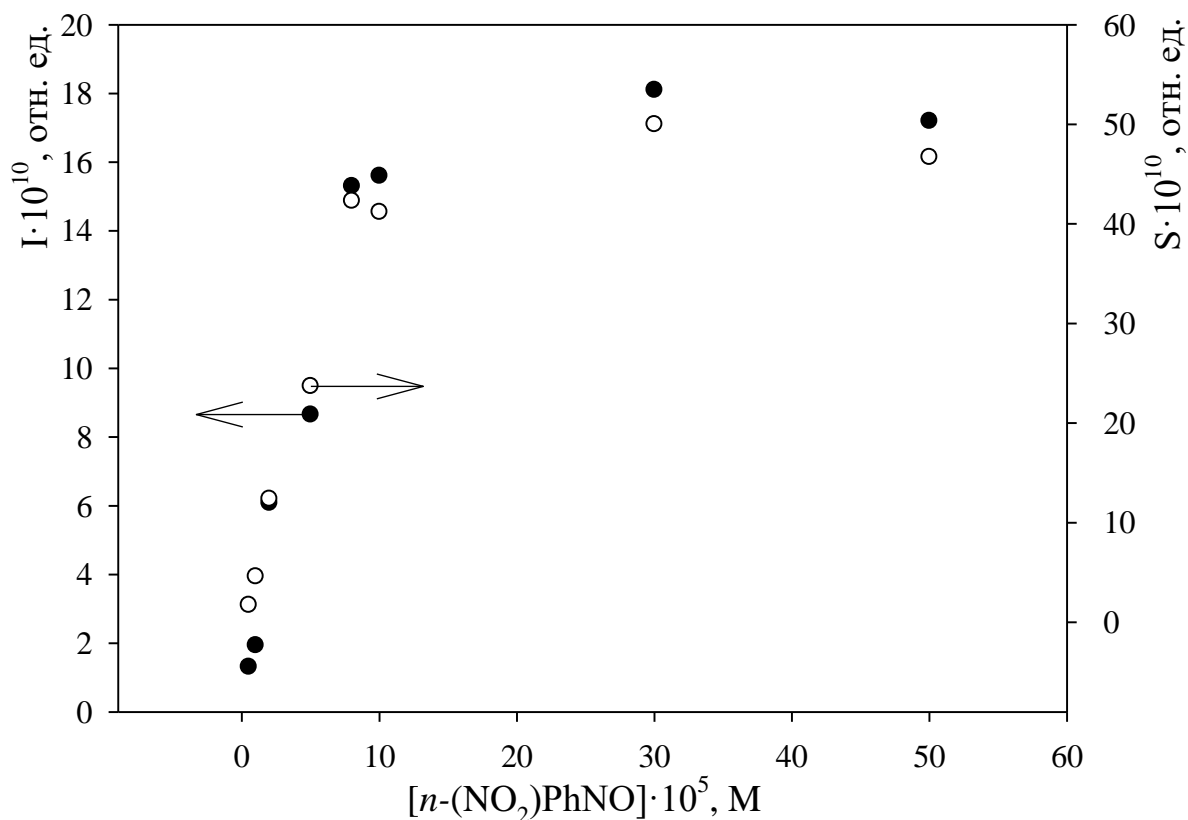


Рисунок 3.7 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации *n*-нитронитрозобензола **1c** в реакции с Ph₃P (5·10⁻³ моль/л) на воздухе

При изучении зависимости максимальной интенсивности и светосуммы от концентрации *n*-метоксинитрозобензола **1b** были получены следующие результаты, представленные в таблицах 3.6-3.7, рисунках 3.8-3.9.

Таблица 3.6 – Влияние концентрации *n*-метоксинитрозобензола **1b** на интенсивность ХЛ в реакции с Ph_3P (10^{-2} моль/л) на воздухе

$[n\text{-(CH}_3\text{O)PhNO}]$, моль/л	$I_{\text{max}} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^7$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-4}$	1.26	0.40
$2.5 \cdot 10^{-4}$	2.99	1.06
$5 \cdot 10^{-4}$	5.11	1.64
$7.5 \cdot 10^{-4}$	8.31	2.62
$1 \cdot 10^{-3}$	9.53	3.13

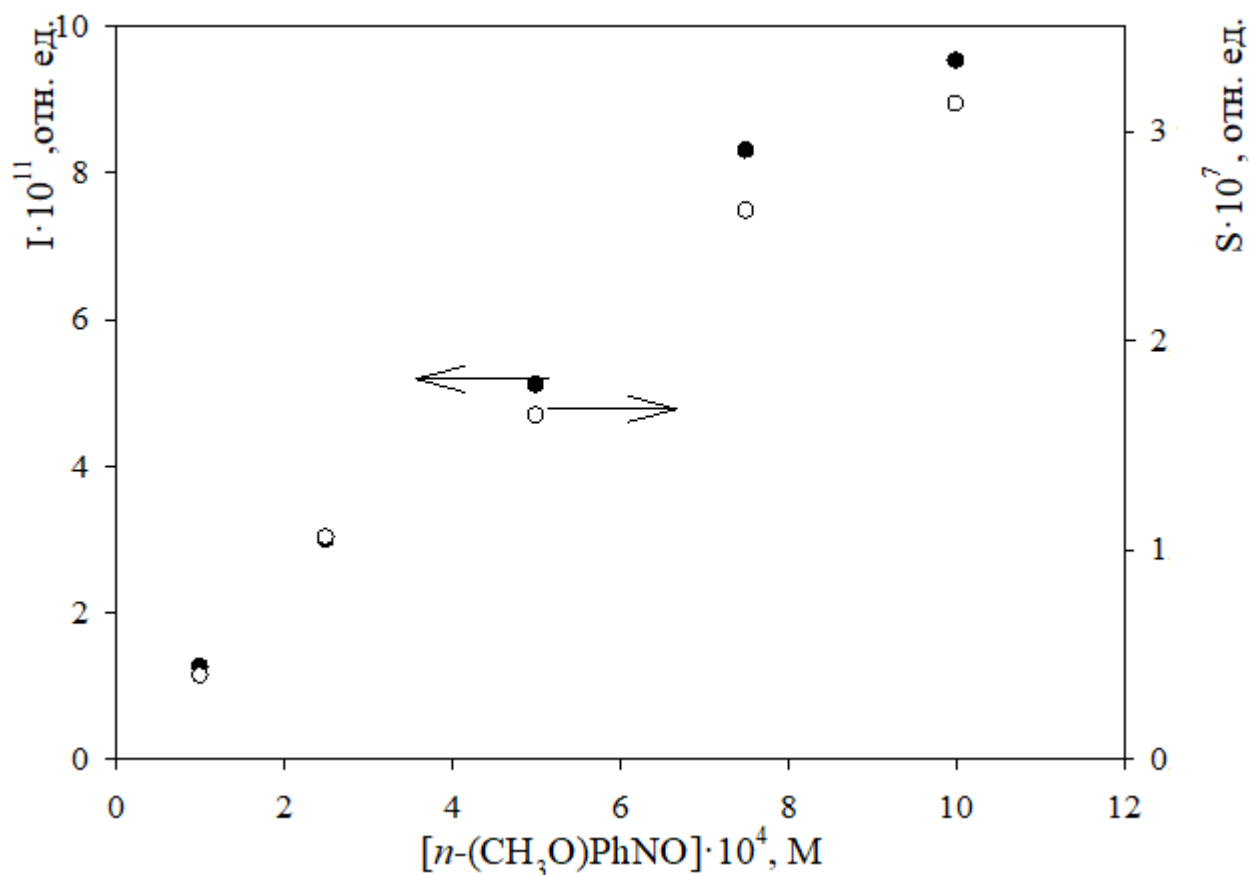


Рисунок 3.8 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации *n*-метоксинитрозобензола **1b** в реакции с Ph_3P (10^{-2} моль/л) на воздухе

Таблица 3.7 – Влияние концентрации *n*-метоксинитрозобензола **1b** на интенсивность ХЛ в реакции с Ph₃P (10⁻² моль/л) в аргоне

$[n\text{-(CH}_3\text{O)PhNO}], \text{ моль/л}$	$I_{\text{max}} \cdot 10^{10}, \text{ отн. ед.}$	$S \cdot 10^6, \text{ отн. ед.}$
$1 \cdot 10^{-4}$	4.22	1.06
$5 \cdot 10^{-4}$	20.57	4.30
$1 \cdot 10^{-3}$	22.76	5.81

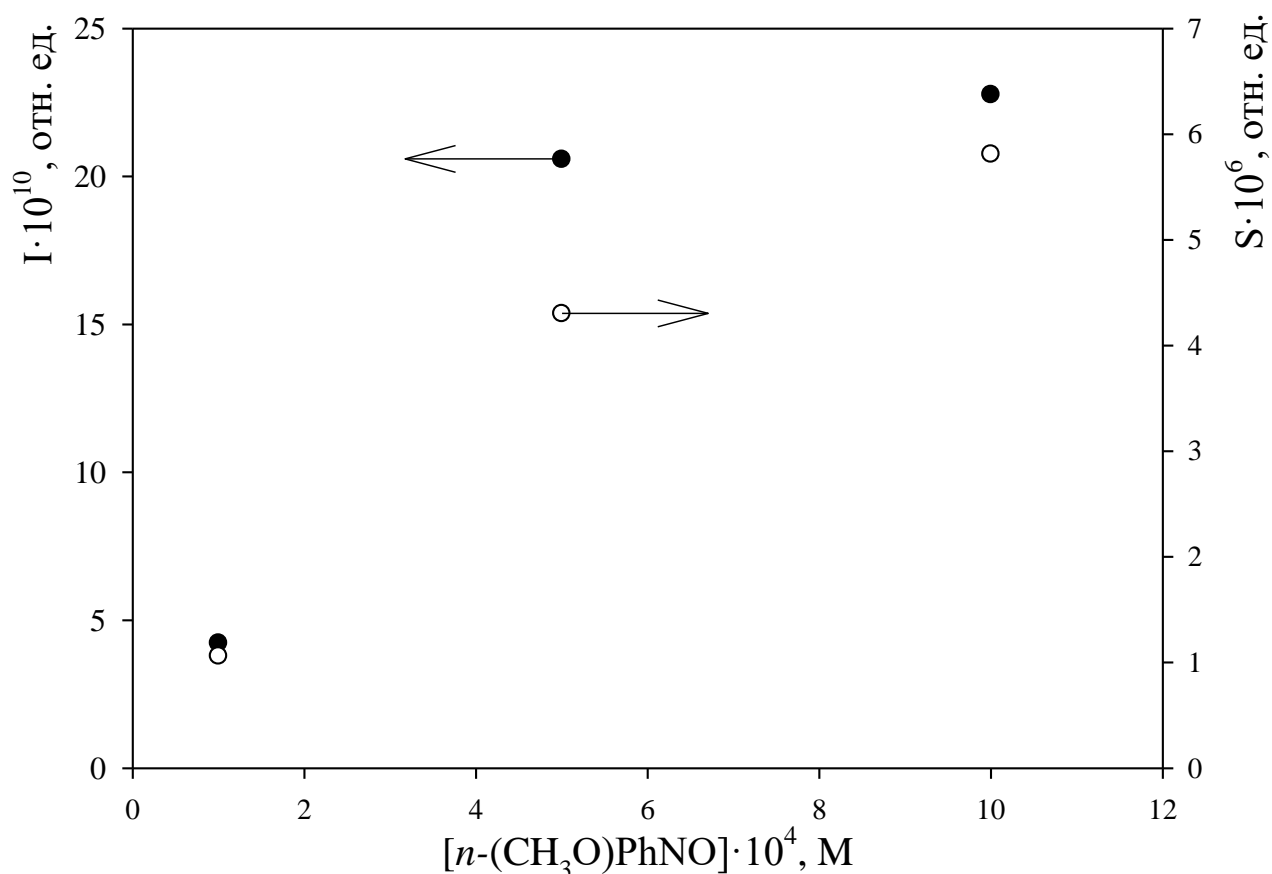


Рисунок 3.9 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации *n*-метоксинитрозобензола **1b** в реакции с Ph₃P (10⁻² моль/л) в аргоне

В реакции *n*-метоксинитрозобензола **1b** и трифенилфосфина зависимость максимальной интенсивности от концентрации нитрозосоединения, при проведении реакции на воздухе, имеет линейный характер. Однако при проведении эксперимента в атмосфере аргона наблюдается тенденция к выходу максимальной интенсивности ХЛ на постоянный уровень вне зависимости от концентрации нитрозосоединения.

При изучении зависимости максимальной интенсивности и светосуммы от концентрации трифенилфосфина при его взаимодействии с нитрозобензолом **1a** были получены следующие результаты, представленные в таблицах 3.8-3.9, рисунках 3.10-3.11.

Таблица 3.8 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с нитрозобензолом **1a** (10^{-4} моль/л) на воздухе

[Ph ₃ P], моль/л	$I_{max} \cdot 10^{12}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-3}$	3.16	5.27
$2 \cdot 10^{-3}$	4.36	5.89
$3 \cdot 10^{-3}$	6.12	5.88
$4 \cdot 10^{-3}$	7.75	6.10
$5 \cdot 10^{-3}$	8.52	6.08
$6 \cdot 10^{-3}$	12.0	6.38
$8 \cdot 10^{-3}$	22.6	6.92
$1 \cdot 10^{-2}$	32.1	6.78

Таблица 3.9 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с нитрозобензолом **1a** (10^{-4} моль/л) в аргоне

[Ph ₃ P], моль/л	$I_{max} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^9$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-3}$	0.51	2.15
$2 \cdot 10^{-3}$	2.75	4.18
$5 \cdot 10^{-3}$	5.38	5.37
$1 \cdot 10^{-2}$	13.43	9.61

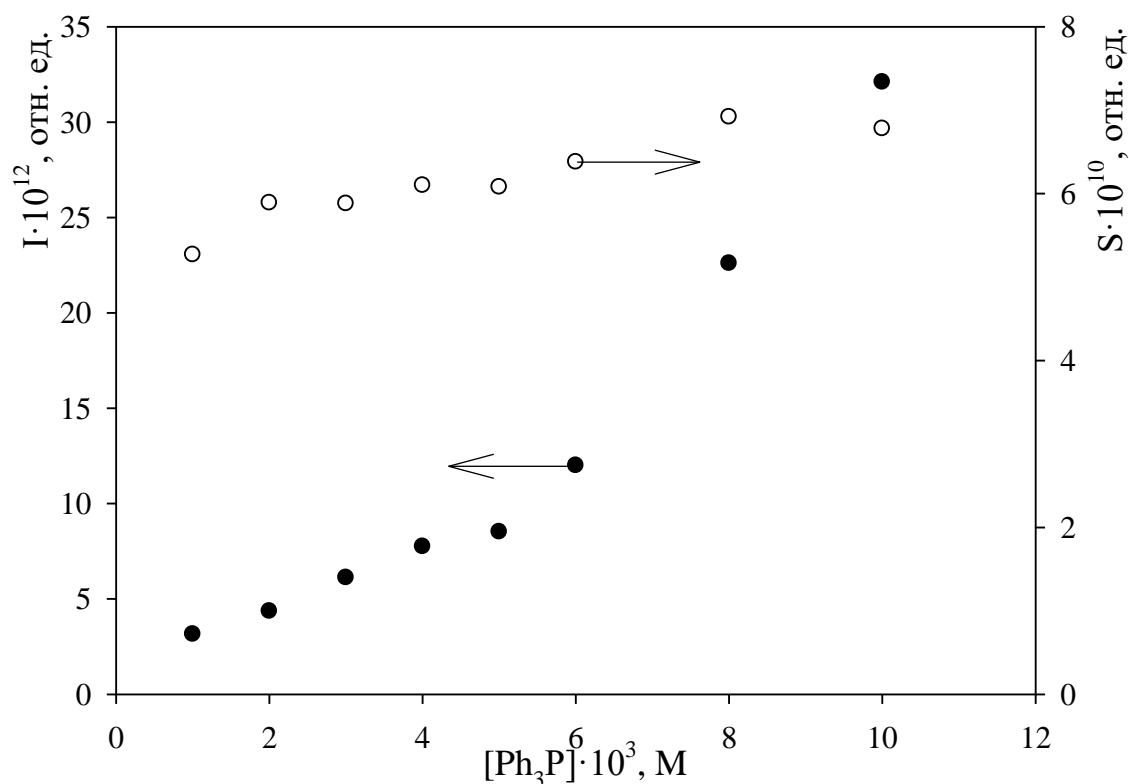


Рисунок 3.10 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации трифенилфосфина в реакции с нитробензолом **1a** (10^{-4} моль/л) на воздухе

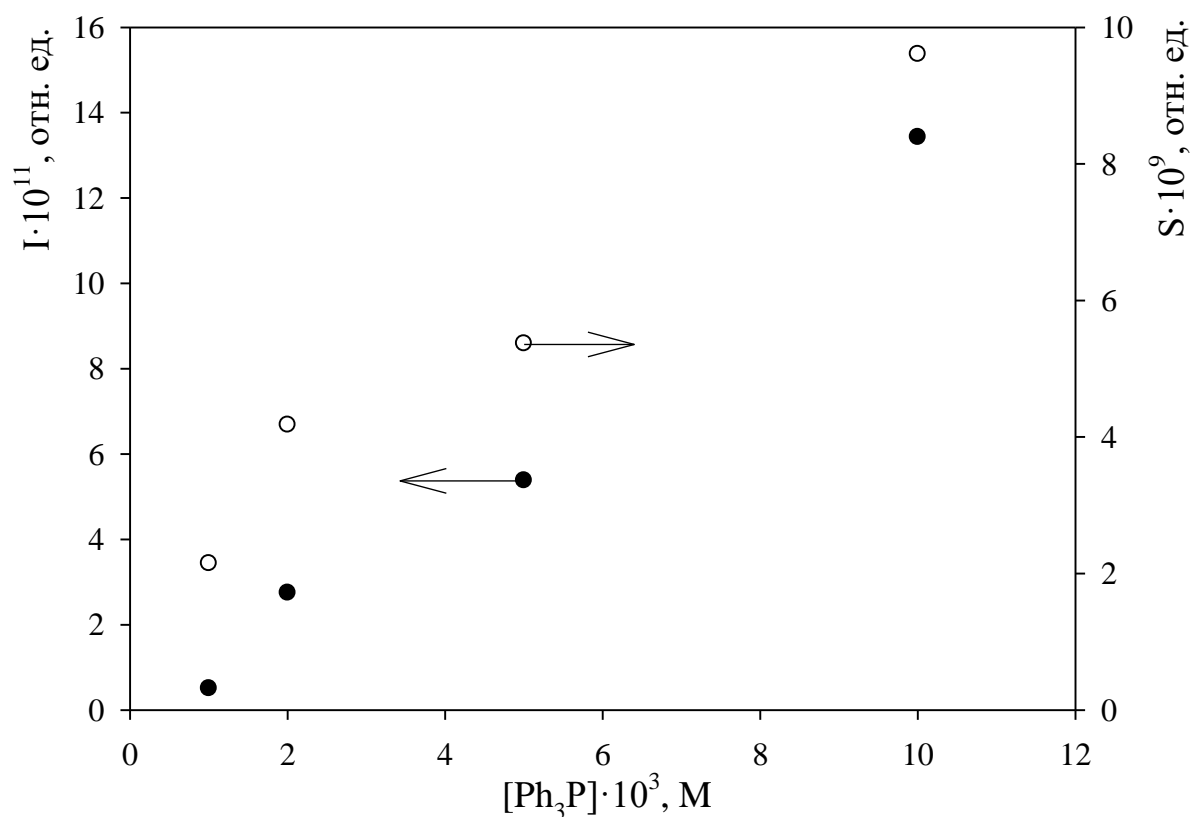


Рисунок 3.11 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации трифенилфосфина в реакции с нитробензолом **1a** (10^{-4} моль/л) в аргоне

При проведении реакции трифенилфосфина с нитрозобензолом **1a** на воздухе наблюдаются нелинейные зависимости максимальной интенсивности ХЛ и светосуммы от концентрации трифенилфосфина. Причем зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации трифенилфосфина имеет параболический характер.

При изучении зависимости максимальной интенсивности ХЛ и светосуммы от концентрации трифенилфосфина при его взаимодействии с *n*-нитронитрозобензолом **1c** были получены следующие результаты, представленные в таблицах 3.10-3.12, рисунках 3.12-3.14.

Таблица 3.10 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с *n*-нитронитрозобензолом **1c** ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на воздухе

$[\text{Ph}_3\text{P}]$, моль/л	$I_{\text{max}} \cdot 10^{10}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.
$5 \cdot 10^{-4}$	0.91	4.49
$1 \cdot 10^{-3}$	2.06	7.87
$2 \cdot 10^{-3}$	4.16	10.6
$5 \cdot 10^{-3}$	8.65	23.7

Таблица 3.11 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с *n*-нитронитрозобензолом **1c** ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в кислороде

$[\text{Ph}_3\text{P}]$, моль/л	$I_{\text{max}} \cdot 10^{10}$, отн. ед.	$S \cdot 10^{10}$, отн. ед.
$5 \cdot 10^{-4}$	0.52	4.37
$1 \cdot 10^{-3}$	1.18	6.12
$2 \cdot 10^{-3}$	2.79	10.20

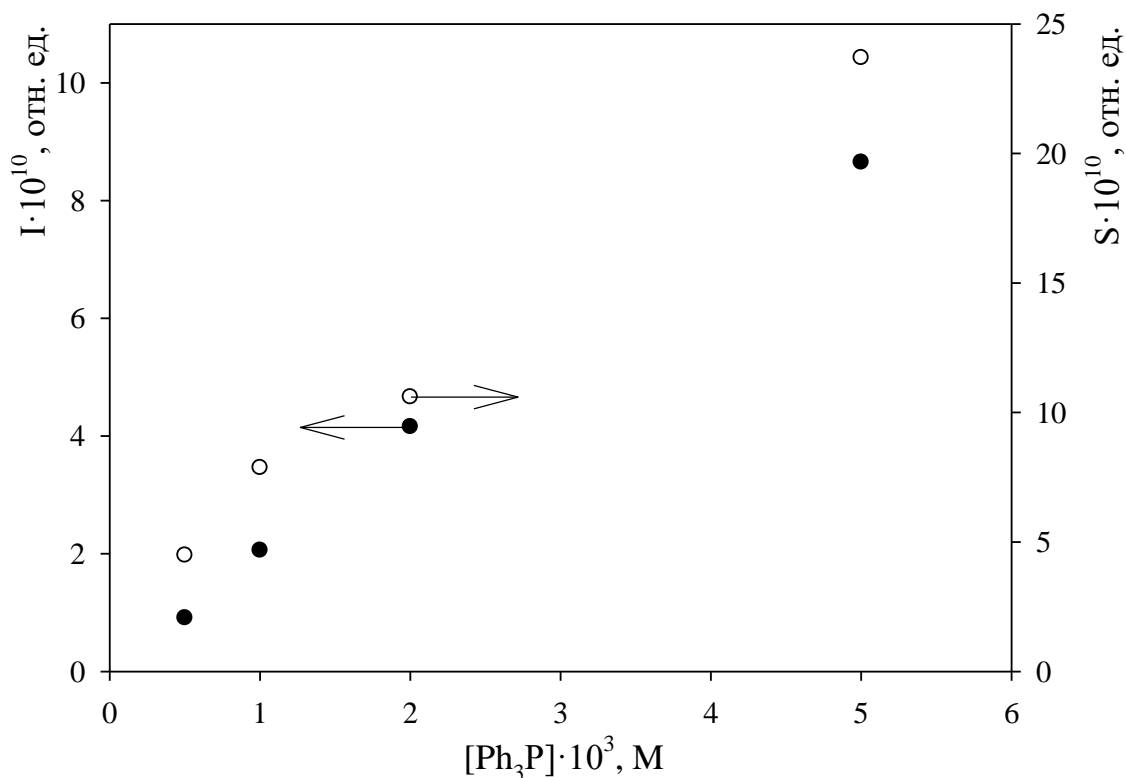


Рисунок 3.12 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации трифенилфосфина в реакции с *n*-нитронитрозобензолом **1c** ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на воздухе

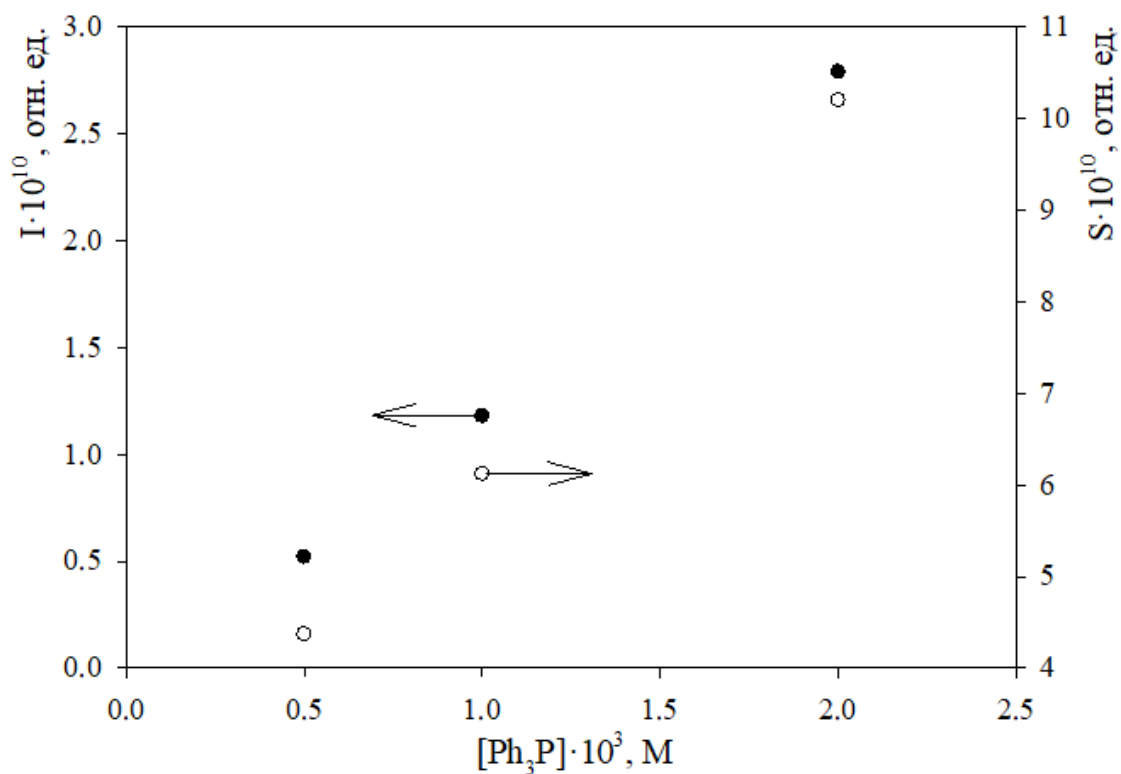


Рисунок 3.13 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации ТФФ в реакции с *n*-нитронитрозобензолом **1c** ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в кислороде

Таблица 3.12 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с *n*-нитронитрозобензолом **1c** ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в аргоне

$[\text{Ph}_3\text{P}]$, моль/л	$I_{\text{max}} \cdot 10^{10}$, отн. ед.	$S \cdot 10^9$, отн. ед.
$5 \cdot 10^{-4}$	1.82	1.01
$1 \cdot 10^{-3}$	3.73	1.26
$2 \cdot 10^{-3}$	6.93	2.53

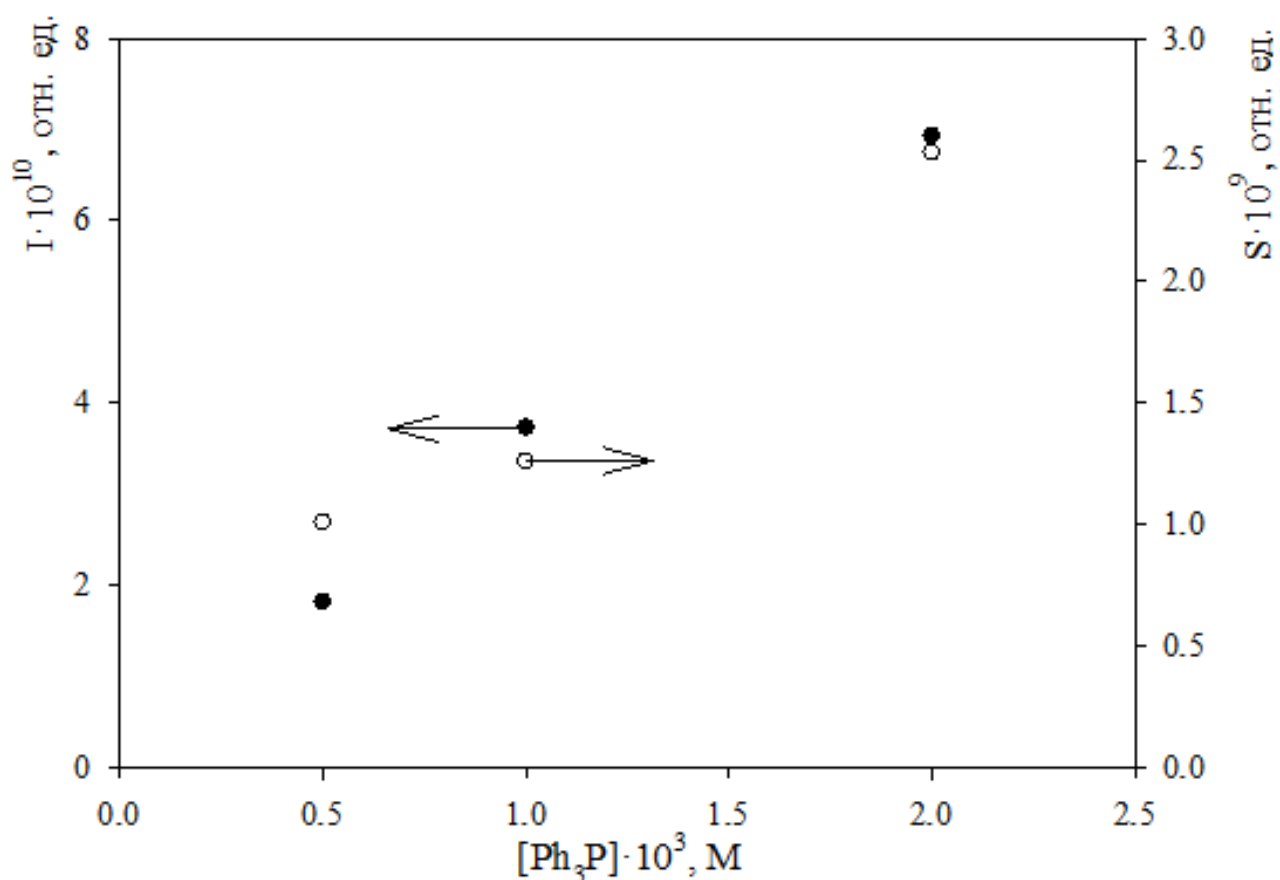


Рисунок 3.14 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации трифенилфосфина в реакции с *n*-нитронитрозобензолом **1c** ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в аргоне

В реакции трифенилфосфина и *n*-нитронитрозобензола максимальная интенсивность ХЛ и светосумма имеют линейную зависимость от концентрации трифенилфосфина.

При изучении зависимости максимальной интенсивности и светосуммы от концентрации трифенилфосфина при его взаимодействии с *n*-

метоксинитробензолом **1b** были получены следующие результаты, представленные в таблицах 3.13-3.14, рисунках 3.15-3.16.

Таблица 3.13 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с *n*-метоксинитробензолом **1b** (10^{-4} моль/л) в аргоне

$[\text{Ph}_3\text{P}]$, моль/л	$I_{\text{max}} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^7$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.99
$5 \cdot 10^{-3}$	12.05	4.43
$1 \cdot 10^{-2}$	42.22	10.60

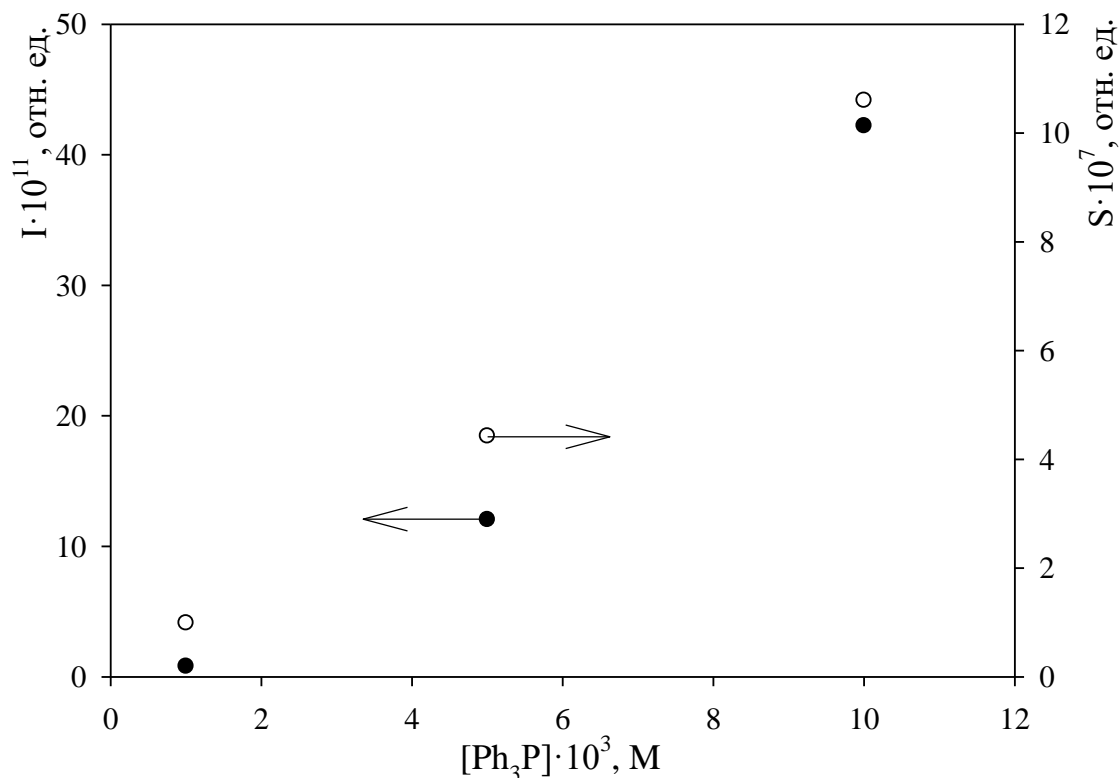


Рисунок 3.15 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации трифенилфосфина в реакции с *n*-метоксинитробензолом **1b** (10^{-4} моль/л) в аргоне

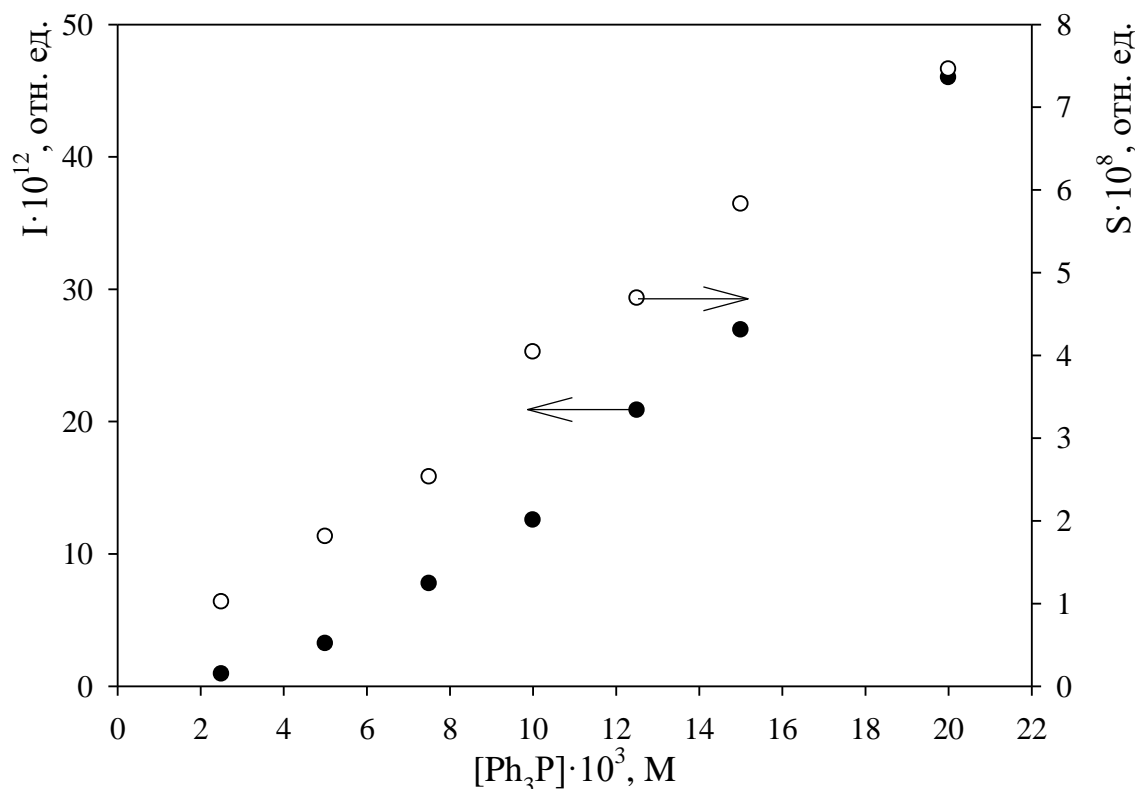


Рисунок 3.16 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации ТФФ в реакции с *n*-метоксинитрозобензолом **1b** (10⁻⁴ моль/л) на воздухе

Таблица 3.14 – Влияние концентрации трифенилфосфина на интенсивность ХЛ в реакции с *n*-метоксинитрозобензолом **1b** (10⁻⁴ моль/л) на воздухе

[Ph ₃ P], моль/л	I _{max} · 10 ¹² , отн. ед.	S · 10 ⁸ , отн. ед.
2.5 · 10 ⁻³	0.92	1.02
5 · 10 ⁻³	3.22	1.81
7.5 · 10 ⁻³	7.76	2.53
1 · 10 ⁻²	12.55	4.04
1.25 · 10 ⁻²	20.85	4.69
1.5 · 10 ⁻²	26.92	5.83
2 · 10 ⁻²	45.98	7.46

В реакции трифенилфосфина и *n*-метоксинитрозобензола **1b** светосумма ХЛ имеет линейную зависимость от концентрации трифенилфосфина, а зависимость максимальной интенсивности ХЛ имеет параболический характер.

Опыты по изучению хемилюминесценции при взаимодействии трифенилфосфина с нитрозобензолом **1a** проводились в воздушной, аргоновой, воздушно-аргоновой и кислородной атмосфере. При этом были получены следующие результаты, представленные рисунке 3.17.

На рисунке 3.18 приведены кинетические кривые ХЛ реакции трифенилфосфина с нитрозобензолом **1a** в ацетонитриле при различном содержании кислорода. Следует отметить, что все кривые сходны по форме, при этом интенсивность ХЛ снижается с увеличением времени.

Проведено исследование реакции ХЛ трифенилфосфина с нитробензолом **1a** в бензоле (Рисунок 3.19). Кинетические кривые в нем сходны по форме с кинетическими кривыми, полученными в ацетонитриле (Рисунок 3.18), хотя скорость реакции меньше.

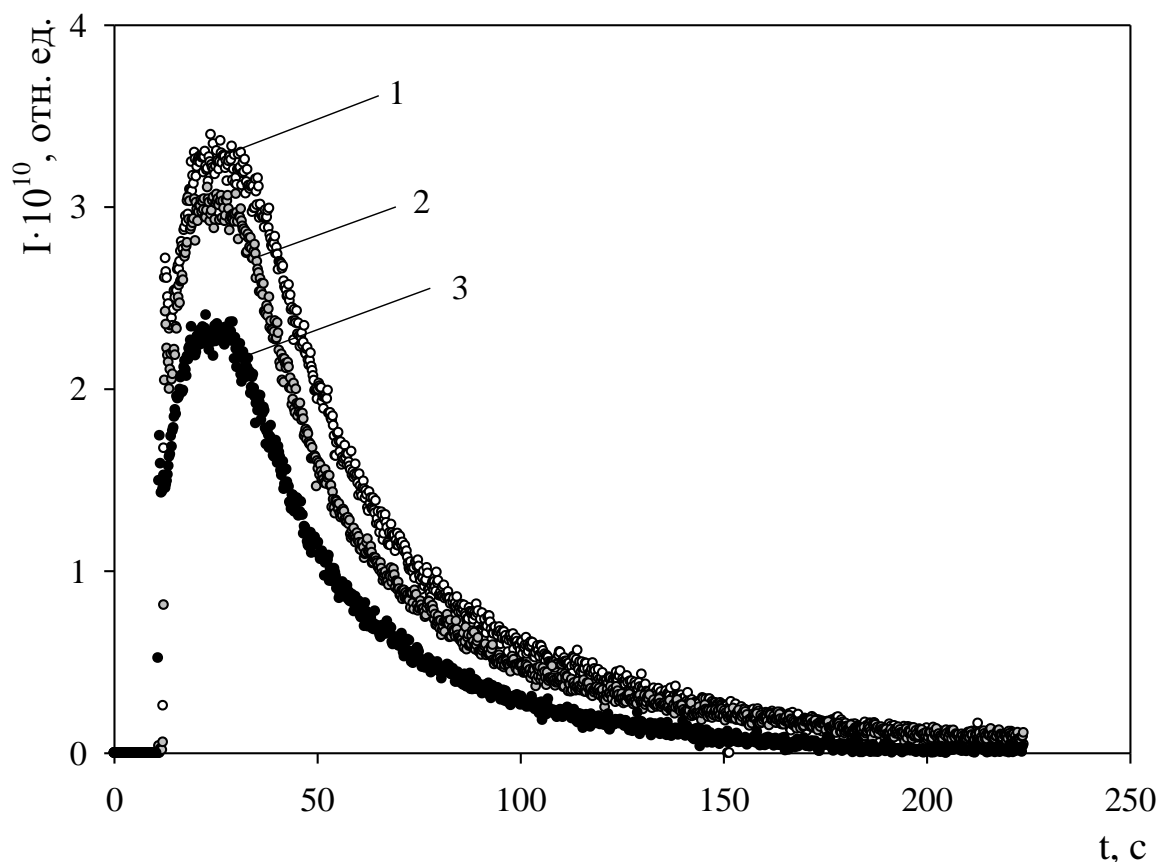


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые ХЛ в реакции Ph_3P ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с нитрозобензолом **1a** ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в ацетонитриле (1 – аргон, 2 – воздух, 3 – смесь аргона 50% и кислорода 50%)

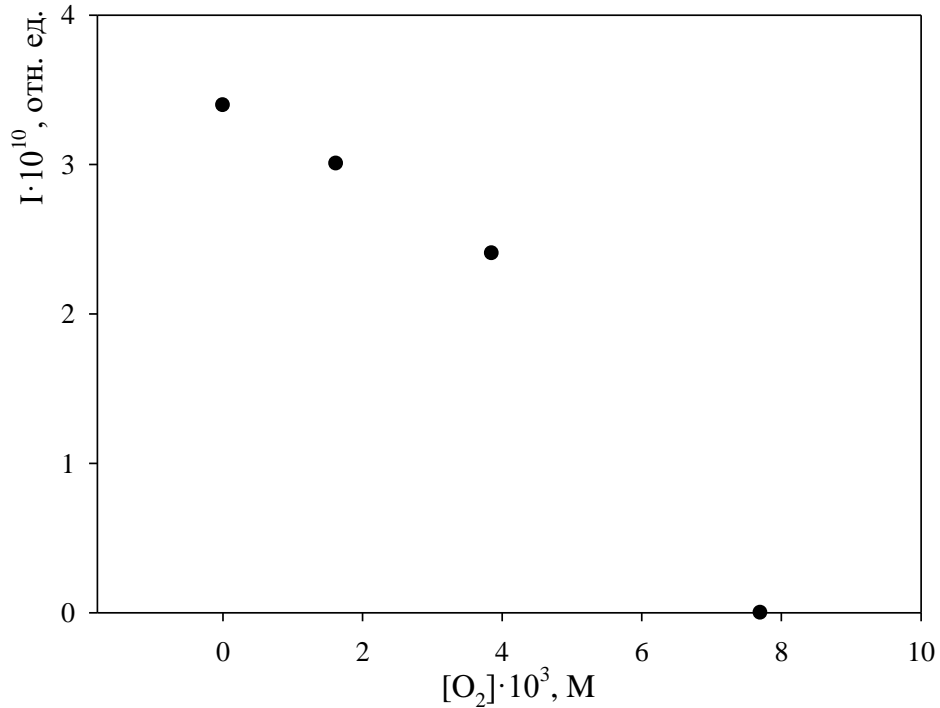


Рисунок 3.18 – Зависимость величины максимальной интенсивности ХЛ от концентрации кислорода в реакции Ph_3P ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с нитробензолом **1a** ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в ацетонитриле

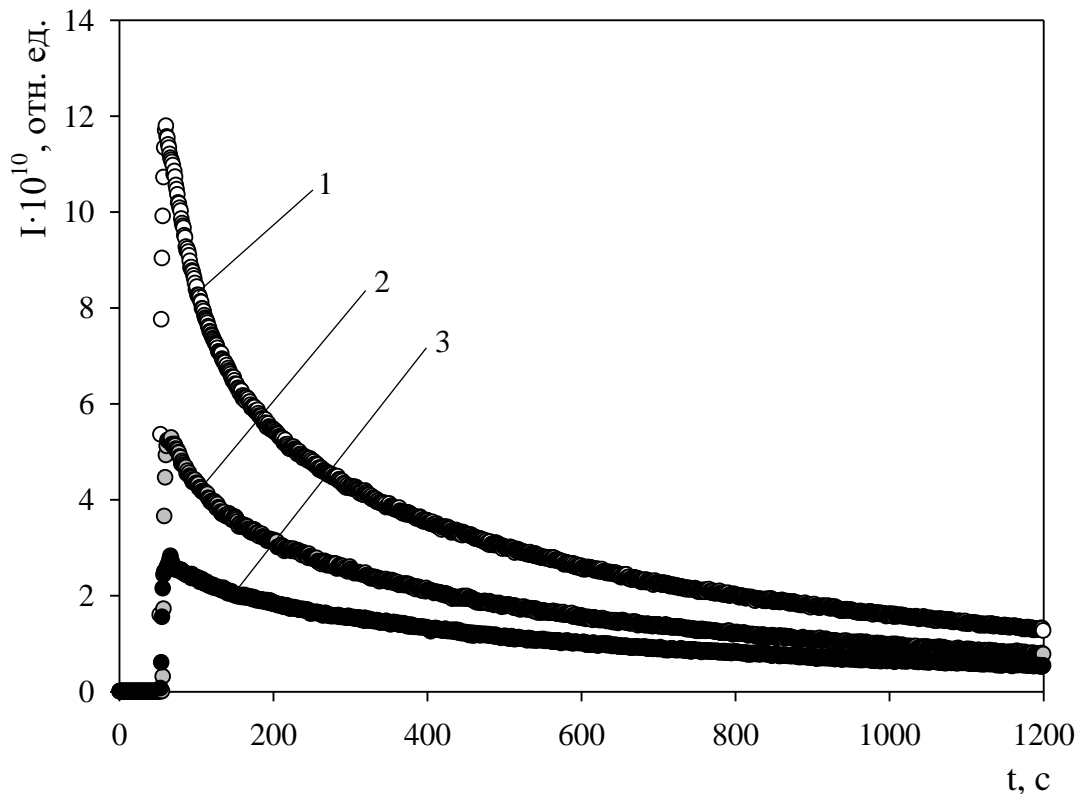


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые ХЛ в реакции Ph_3P ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с нитробензолом **1a** ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в бензоле (1 – аргон, 2 – воздух, 3 – смесь аргона 50% и кислорода 50%)

Обнаружено, что интенсивность свечения реакции ХЛ трифенилфосфина с нитрозобензолом **1a** в бензоле (Рисунок 3.19) при одинаковых условиях выше, чем в ацетонитриле (Рисунок 3.17). Независимо от природы растворителя, уменьшение концентрации кислорода приводит к возрастанию величины интенсивности ХЛ (Рисунки 3.17 и 3.19).

В таблице 3.15 и на рисунках 3.20, 3.21 показаны зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентрации кислорода в реакционной среде. Уменьшение максимальной интенсивности ХЛ при увеличении концентрации кислорода наблюдается при проведении экспериментов, как и в бензоле, так и в ацетонитриле.

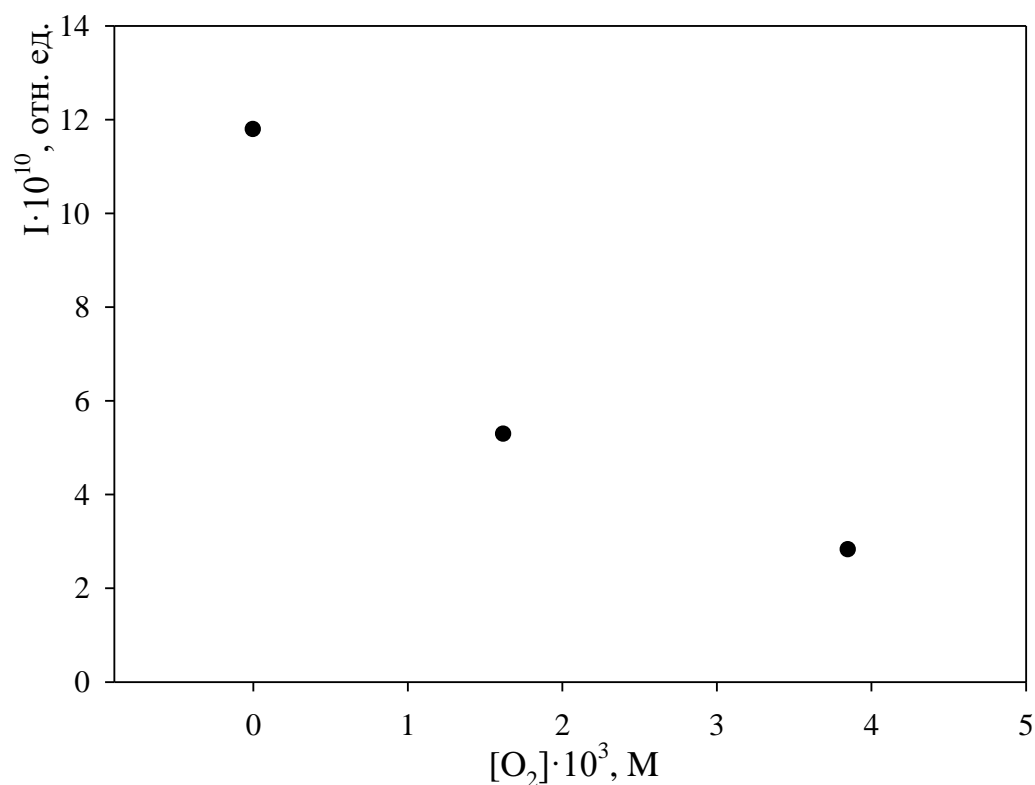


Рисунок 3.20 – Зависимость величины максимальной интенсивности ХЛ от концентрации кислорода в реакции Ph₃P (5 · 10⁻³ моль/л) с нитрозобензолом **1a** (2.5 · 10⁻³ моль/л) в бензоле

Таблица 3.15 – Влияние концентрации кислорода на интенсивность ХЛ в реакции Ph_3P (10^{-2} моль/л) с *n*-метоксинитрозобензолом **1b** ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

$[\text{O}_2]$, моль/л	$I_{\max} \cdot 10^{11}$, отн. ед.	$S \cdot 10^7$, отн. ед.
0	111.57	27.79
$4.5 \cdot 10^{-4}$	25.11	5.21
$9 \cdot 10^{-4}$	14.31	0.61
$1.9 \cdot 10^{-3}$	5.61	2.03
$2.7 \cdot 10^{-3}$	5.07	1.99

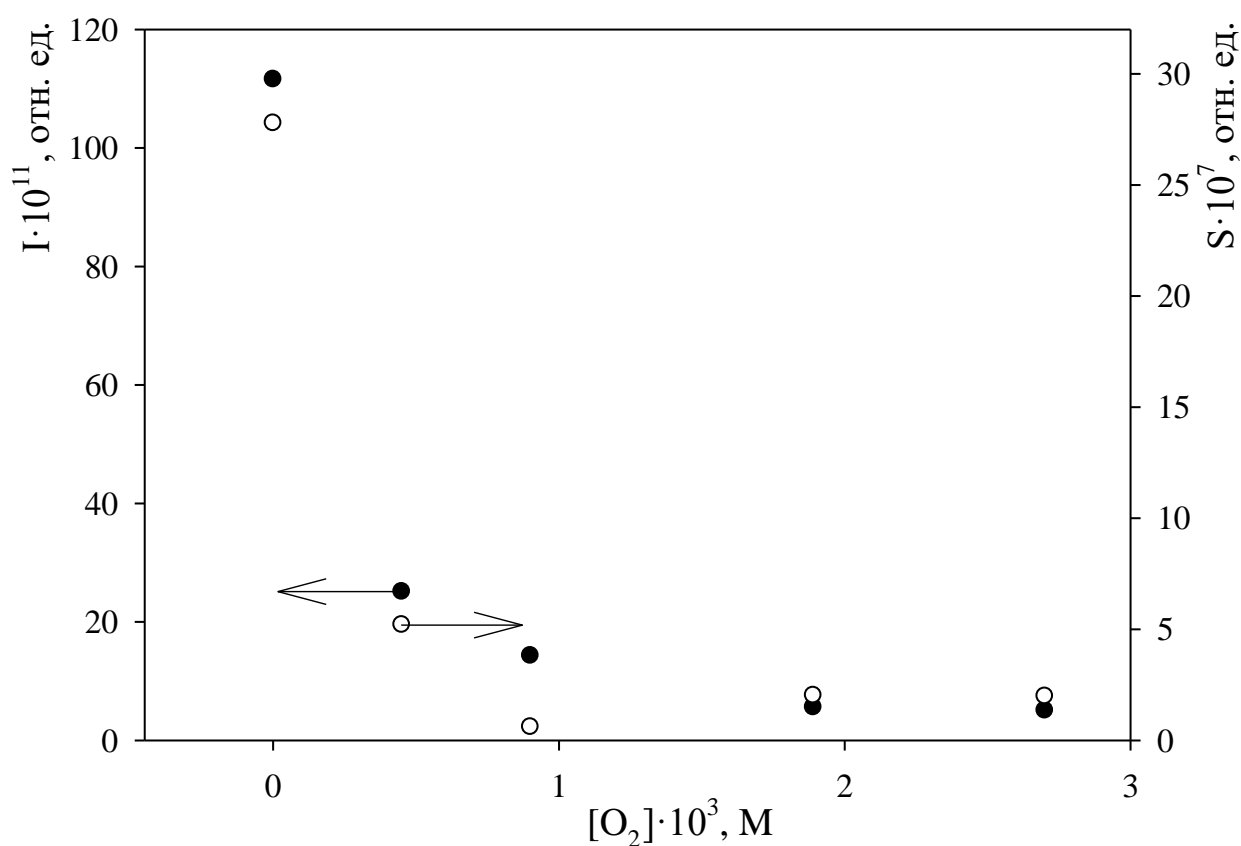


Рисунок 3.21 – Зависимость интенсивности ХЛ от концентрации кислорода в реакции Ph_3P (10^{-2} моль/л) с *n*-метоксинитрозобензолом **1b** ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Из представленных выше результатов были отобраны зависимости начальной интенсивности ХЛ от концентрации реагирующих веществ, которые могли бы каким-то образом помочь определить механизм образования эмиттера

ХЛ. Как было показано, линейная зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации нитрозосоединения **1a-c** для взаимодействия трифенилфосфина с *n*-метоксинитрозобензолом **1b** (Рисунок 3.22, линия 1), нитрозобензолом **1a** (Рисунок 3.22, линия 2), и *n*-нитронитрозобензолом **1c** (Рисунок 3.22, линия 3) наблюдается только в области малых значений концентрации: при росте последней максимальная интенсивность ХЛ перестаёт от нее зависеть, и выходит на постоянный уровень.

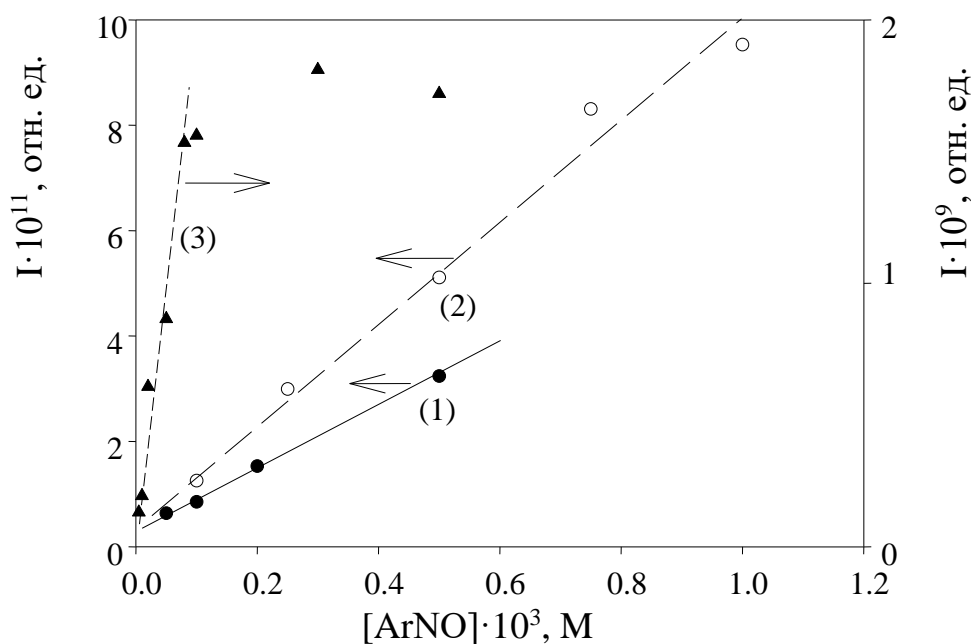


Рисунок 3.22 – Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации нитрозосоединения (1) PhNO **1a** ($[\text{Ph}_3\text{P}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), (2) *n*-CH₃OPhNO **1b** ($[\text{Ph}_3\text{P}] = 10^{-2}$ моль/л), (3) *n*-NO₂PhNO **1c** ($[\text{Ph}_3\text{P}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на воздухе

Максимальная интенсивность ХЛ оказалась пропорциональна квадрату концентрации трифенилфосфина, взятой в широком диапазоне (Рисунок 3.23, интенсивность ХЛ взаимодействия трифенилфосфина с PhNO (1) и *n*-NO₂PhNO (2)) и обратно пропорциональна концентрации кислорода в реакционной среде (Рисунок 3.24, интенсивность ХЛ взаимодействия трифенилфосфина с PhNO).

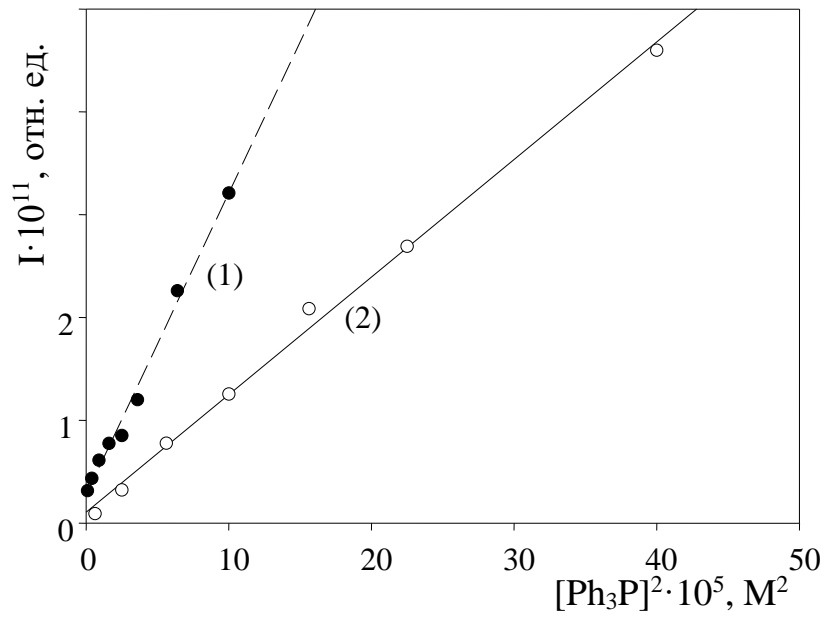


Рисунок 3.23 – Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от квадрата концентрации трифенилфосфина в реакциях с (1) PhNO **1a** (10^{-4} моль/л); (2) *n*-CH₃OPhNO **1b** (10^{-4} моль/л) на воздухе

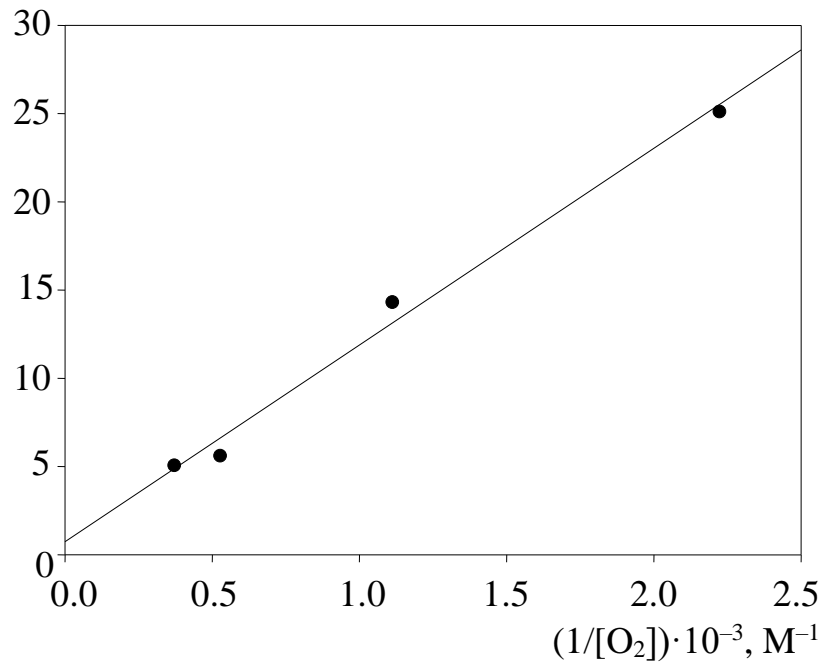


Рисунок 3.24 – Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от обратной концентрации кислорода в реакции Ph₃P (10^{-2} моль/л) с *n*-метоксинитрозобензолом **1b** ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

3.4 Флуоресцентный анализ продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином

Результаты флуоресцентного анализа продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Химия высоких энергий [91].

Для выявления эмиттера ХЛ, проведен флуоресцентный анализ продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином в атмосфере аргона (в отсутствие кислорода). Деоксигенирование *n*-метоксинитрозобензола ТФФ сопровождается незначительным выходом продуктов осмоления синглетного нитрена, мешающих адекватной интерпретации экспериментальных результатов. Кроме того, данная система сочетает в себе высокую интенсивность и продолжительность затухания ХЛ.

Из рисунка 1 видно, что максимум интенсивности ХЛ в реакции *n*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином находится в области 570 нм (563 нм при разделении пиков), в этой же области обнаружен максимум ХЛ в реакции незамещенного нитрозобензола **1a** с ТФФ.

В спектре флуоресценции продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола **1b** с ТФФ максимум в области 570 нм сохраняется, хотя и не является доминантным. Данный факт свидетельствует о том, что эмиттер ХЛ присутствует в реакционной среде после окончания реакции в аргоне (Рисунок 3.25). В связи с этим были синтезированы *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилин **9b**, диазобензол **7b**, фенилазоксибензол **8b** и получены их спектры флуоресценции.

Флуоресцентный анализ соединений **7b-9b** показал, что максимум флуоресценции в интересующей нас области имеется только в спектре *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилина **9b** – продукта взаимодействия триплетного *n*-метоксифенилнитрена **1b** и ТФФ (Рисунок 3.26).

Таким образом, *N*-(триарилфосфоранилиден)анилины, являются наиболее вероятными соединениями, отвечающими за свечение в изученной реакции.

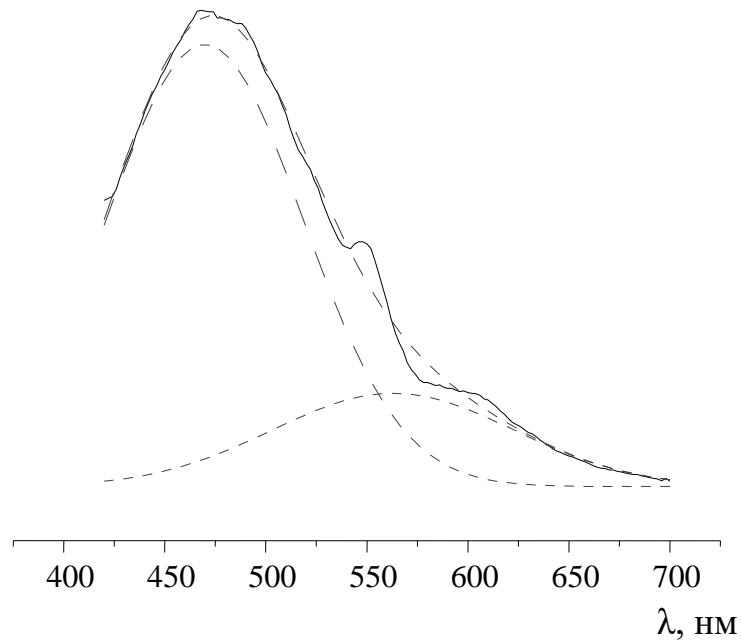


Рисунок 3.25 – Спектр флуоресценции продуктов реакции Ph_3P (10^{-2} моль/л) с *p*-метоксинитрозобензолом **1b** (10^{-3} моль/л) в аргоне, возбуждение светом с $\lambda=260$ нм. Разделение пиков произведено методом Гаусса

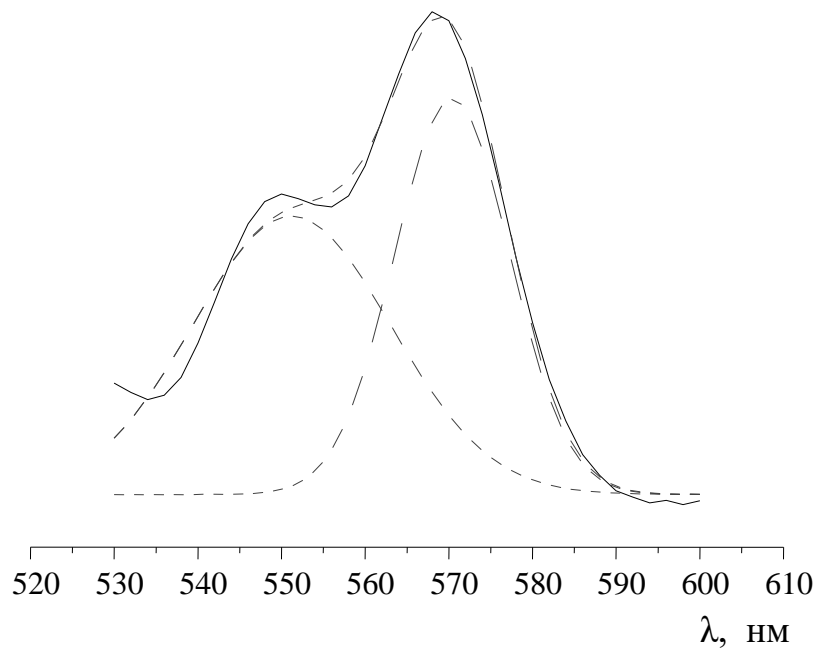


Рисунок 3.26 – Спектр флуоресценции *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилина ($3.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л), возбуждение светом с $\lambda=486$ нм. Разделение пиков произведено методом Гаусса

3.5 Предполагаемый механизм образования эмиттера

Принимая во внимание, что максимальная интенсивность ХЛ пропорциональна скорости образования эмиттера *N*- (триарилфосфоранилиден)анилина (с общей структурной формулой **9**):

$$I_{\max} \sim W_{xl} = k_{3,9} \times [{}^3ArN:] \times [Ph_3P] \quad (3.1)$$

и, применив принцип квазистационарности для концентрации триплетного нитрена (с общей структурной формулой **3**), получаем выражение:

$$\begin{aligned} k_{2,3} \times [{}^1ArN:] &= k_{3,8} \times [{}^3ArN:] \times [ArNO] + \\ &+ k_{3,4} \times [{}^3ArN:] \times [O_2] + k_{3,9} \times [{}^3ArN:] \times [Ph_3P] \end{aligned} \quad (3.2)$$

Из литературных данных [92] известна константа скорости перехода синглетной формы фенилнитрена **2** в триплетную **3**, равная $3.2 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$, которая значительно выше константы изучаемой нами реакции. Поэтому можно утверждать, что концентрация триплетного нитрена **3** лимитируется реакцией деоксигенирования нитрозосоединения и тогда

$$\begin{aligned} k_{1,2} \times [Ph_3P] \times [ArNO] &= k_{3,8} \times [{}^3ArN:] \times [ArNO] + \\ &+ k_{3,4} \times [{}^3ArN:] \times [O_2] + k_{3,9} \times [{}^3ArN:] \times [Ph_3P] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Формула изменения свечения ХЛ приобретает следующий вид:

$$I_{\max} \sim W_{xl} = \frac{k_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]^2[ArNO]}{k_{3,8}[ArNO] + k_{3,4}[O_2] + k_{3,9}[Ph_3P]} \quad (3.4)$$

Полагая, что $k_{3,9}[Ph_3P] \ll k_{3,8}[ArNO] + k_{3,4}[O_2]$, получаем окончательное уравнение, описывающее зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации реагирующих веществ и кислорода:

$$I_{\max} \sim W_{xl} = \frac{k_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]^2[ArNO]}{k_{3,8}[ArNO] + k_{3,4}[O_2]} \quad (3.5)$$

Таким образом, максимальная интенсивность ХЛ в реакции пропорциональна квадрату концентрации арилфосфина, обратно

пропорциональна концентрации кислорода и при увеличении концентрации нитрозосоединения **1** выходит на постоянный уровень. Полученное уравнение (3.5) полностью описывает экспериментально полученные зависимости и подтверждает предположение о том, что эмиттером ХЛ в изученной реакции является *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилин **9**.

Определение эмиттера ХЛ в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином, поиск уравнения, описывающего зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентраций арилфосфина, нитрозосоединения и кислорода опубликованы в журнале Химия высоких энергий [92].

3.6 Квантовохимическое обоснование эмиттера хемилюминесценции

Результаты квантовохимического моделирования взаимодействия нитрозобензола **1a** с трифенилфосфином, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Вестник Башкирского университета [94].

Для выявления стадии, ведущей к появлению эмиттера ХЛ, проведен расчет тепловых выходов реакций: (**1**→**2**), (**3**→**7**), (**3**→**8**), (**3**→**9**), представленных на схеме 3.1.

Интенсивность ХЛ возрастает при замене нитрозобензола **1a** на *n*-метокси- или *n*-нитронитрозобензолы **1b**, **1c** (Рисунок 3.22), а константы скорости перехода синглетной формы *n*-нитро- и *n*-метоксинитренов в триплетную высоки. Эти факты свидетельствуют о том, что свечение не связано с превращениями синглетного нитрена **2**. Интенсивность ХЛ минимальна в кислороде, следовательно эмиттер свечения не образуется в стадиях с участием кислорода.

Таким образом, эмиттер ХЛ может образоваться в следующих стадиях: деоксигенирование нитрозосоединения трифенилфосфином (**1**→**2**), рекомбинация триплетного нитрена (**3**→**7**), взаимодействие триплетного нитрена с нитрозосоединением (**3**→**8**) или с трифенилфосфином (**3**→**9**).

Максимум интенсивности спектра ХЛ при длине волны 570 нм соответствует сумме энтальпии реакции и энергии активации в 210 кДж/моль. Как

видно из представленных в таблице 3.16 результатов расчета тепловых эффектов, наиболее энергетически близкой является реакция взаимодействия триплетного нитрена **3a** с трифенилфосфином с образованием *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилина **9a**.

Таблица 3.16 – Тепловые эффекты стадий процесса, рассчитанные в приближении UB3LYP6-31G(d) Firefly

Реакция	ΔH , кДж/моль
$\text{PhN}=\text{O} + \text{Ph}_3\text{P} \rightarrow {}^1\text{PhN:} + \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	-26.05
${}^3\text{PhN:} + {}^3\text{PhN:} \rightarrow \text{PhN}=\text{NPh}$	-363.0
${}^3\text{PhN:} + \text{PhN}=\text{O} \rightarrow \text{PhN}=\text{N}(\text{O})\text{Ph}$	-236.94
$\text{Ph}_3\text{P} + {}^3\text{PhN:} \rightarrow \text{PhN}=\text{PPh}_3$	-202.46

Энергия, необходимая для возбуждения хемилюминесценции, является суммой теплового эффекта и энергии активации реакции. Для реакции триплетного фенилнитрена **3a** с трифенилфосфином рассчитано переходное состояние с энергией активации, равной $E_a = 30.7$ кДж/моль (Рисунок 3.27).

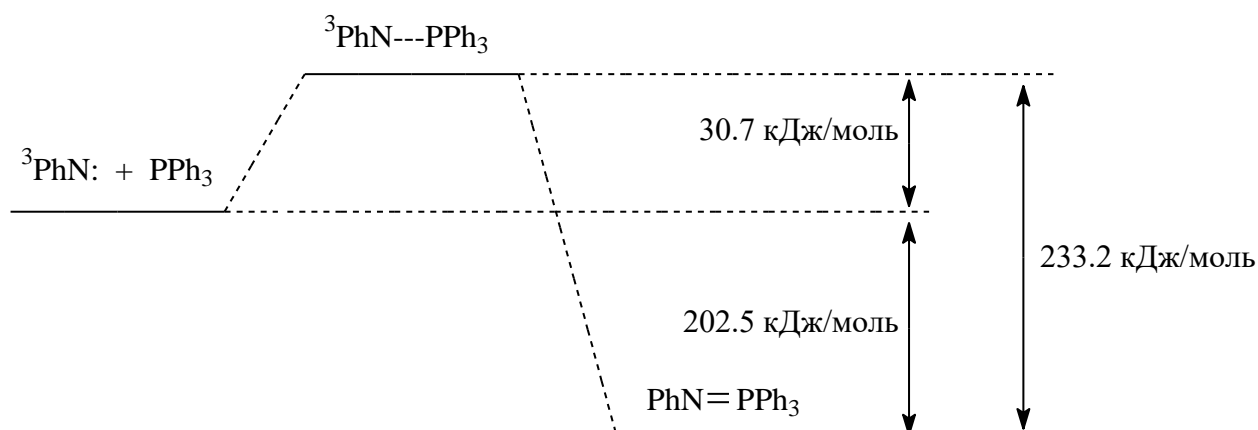


Рисунок 3.27 – Энергетическая диаграмма взаимодействия триплетного фенилнитрена с ТФФ

Таким образом, суммарная величина энергии активации и теплового эффекта реакции триплетного фенилнитрена **3a** с трифенилфосфином, приводящей к *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилину **9a**, составляет 233.2 кДж/моль и достаточна для возникновения хемилюминесценции с максимумом в области 570 нм.

3.7 Анализ продуктов взаимодействия *p*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином методом ВЭЖХ

Методом ВЭЖХ среди продуктов взаимодействия *p*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином в атмосфере аргона в ацетонитриле, предварительно освобожденном от кислорода продувкой аргоном, идентифицирован *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилин **9b** (Рисунок 3.28).

При проведении реакции в присутствии кислорода зафиксировать образование *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилина **9b** нам не удалось. Это объясняется возможным взаимодействием соединения **9b** с *транс*-формой нитрозооксида *транс*-**4b** [95], эффективно образующегося в данной реакции в атмосфере кислорода (Рисунок 3.29).

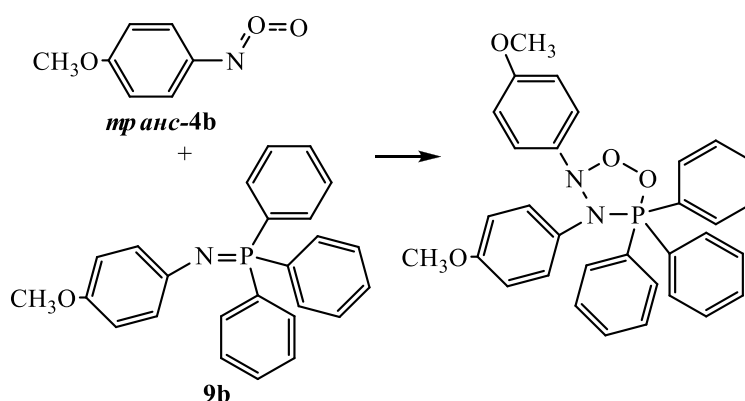


Рисунок 3.29 – Предположительный механизм взаимодействия *p*-метоксифенилнитрозооксида *транс*-**4b** с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b**

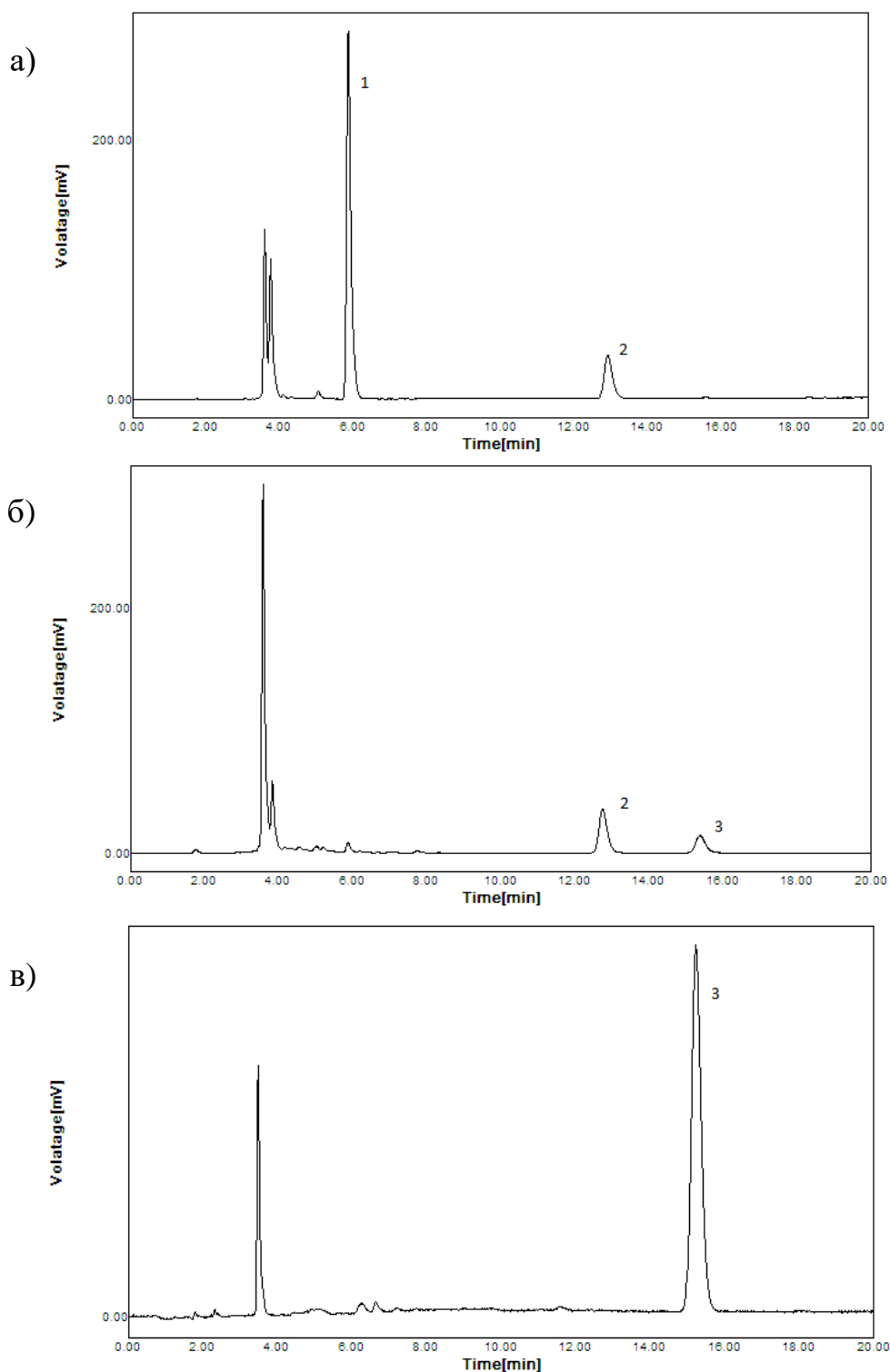


Рисунок 3.28 – Хроматограммы: продуктов реакций Ph_3P (10^{-2} моль/л) с (а) *n*- CH_3OPhNO **1b** (10^{-3} моль/л) на воздухе; (б) *n*- CH_3OPhNO **1b** (10^{-3} моль/л) в атмосфере аргона (продувка 4 часа), и (в) *n*- $\text{CH}_3\text{OPhNPPh}_3$ **9b** (10^{-3} моль/л). 1 – продукт раскрытия цикла, 2 – азоксисоединение, 3 – *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилин. Подвижная фаза – ацетонитрил/вода – 70/30, λ детектирования – 300 нм

Методом импульсного фотолиза исследована зависимость константы скорости расщедования *транс*-формы *n*-метоксифенилнитрозооксида **4b** при взаимодействии с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b**. Установлено, что эффективная константа скорости расщедования *транс*-нитрозооксида **4b** прямо пропорциональна концентрации фенилиминотрифенилфосфина **9b** (Рисунок 3.30). Бимолекулярная константа скорости взаимодействия *транс*-*n*-метоксифенилнитрозооксида **4b** с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b**, найденная из полученной зависимости, составляет $(8.7 \pm 0.7) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$.

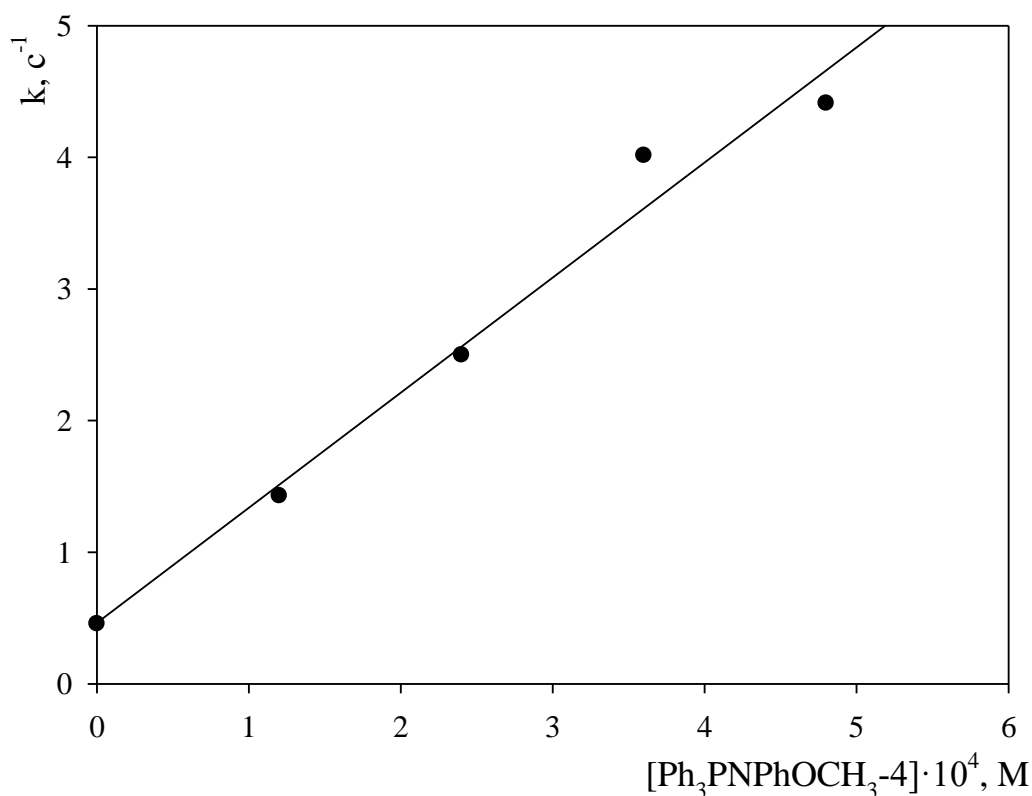


Рисунок 3.30 – Зависимость эффективной константы скорости взаимодействия *транс*-*n*-метоксифенилнитрозооксида **4b** с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b**

Таким образом, результаты анализа продуктов реакции *n*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином в атмосфере аргона и воздуха согласуются с экспериментальными данными, в которых показано, что

эмиттерами свечения являются *N*-(триарилфосфоранилиден)анилины, а интенсивность ХЛ минимальна в кислороде.

3.8 Исследование кинетики реакции нитрозобензолов **1a** и **1b** с триарилфосфинами методом хемилюминесценции

Кинетический анализ схемы процесса (схема 3.1) свидетельствует о том, что скорость затухания ХЛ лимитируется скоростью взаимодействия реагирующих веществ. Это позволяет использовать метод ХЛ для кинетических измерений взаимодействия производных трифенилфосфина (4-RC₆H₄)₃P (где, R = MeO, Me, H, F) с *n*-метоксинитрозо- и нитрозобензолами **1b** и **1a**, в котором световая реакция выполняет функцию кинетического индикатора лимитирующей стадии процесса. Слежение за скоростью реакции проводили в условиях значительного избытка триарилфосфина относительно нитрозосоединения. Затухание интенсивности ХЛ строго соответствовало экспоненциальному закону. Все измерения проводили в интервале температур 293-323 К. В таблице 3.17 представлены результаты вычисления активационных параметров реакции.

Таблица 3.17 – Активационные параметры реакции нитрозобензолов **1a** и **1b** с триарилфосфинами

Реакция	КСФ		ХЛ	
	logA (log <i>k</i>)	<i>E</i> _a , кДж/моль	logA	<i>E</i> _a , кДж/моль
PhNO + Ph ₃ P	5.9 ± 0.4	29 ± 3	5.4 ± 0.1	28 ± 1
PhNO + (4-MeOC ₆ H ₄) ₃ P	(~ 1.28, 293K)	–	3.1 ± 0.1	11 ± 1
PhNO + (4-MeC ₆ H ₄) ₃ P	3.6 ± 0.1	13 ± 1	3.2 ± 0.2	12 ± 1
PhNO + (4-FC ₆ H ₄) ₃ P	6.5 ± 0.7	33 ± 1	6.0 ± 0.5	31 ± 3
4-MeOC ₆ H ₄ NO + Ph ₃ P	(-1.36, 293K)	–	5.6 ± 0.2	40 ± 1

Активационные параметры реакции нитрозобензола **1a** с триарилфосфинами увеличиваются в ряду: трис(4-метилфенил)фосфин, трифенилфосфин, трис(4-фторфенил)фосфин. Наблюдаемая воспроизводимость результатов, полученных двумя методами (кинетическая спектрофотометрия [96] и ХЛ), подтверждает корректность кинетического анализа схемы ХЛ. Кроме того, метод ХЛ позволил исследовать температурную зависимость константы скорости реакции для высокоактивных *m*-метоксизамещенных фосфина и нитрозобензола.

Результаты, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Известия АН. Серия Химическая [96].

3.9 Определение констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов методом хемилюминесценции

Результаты исследований по определению констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов методом хемилюминесценции, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Химия высоких энергий [97].

Известно, что интенсивность свечения пропорциональна скорости образования эмиттера излучения $I_{max} = aW_{ХЛ}^0$, где a – коэффициент пропорциональности.

Нами найдено, что зависимость величины I_{max} от квадрата начальной концентрации трифенилфосфина линейна во всем исследованном диапазоне $[Ph_3P]_0$. Поэтому можно принять, что в знаменателе уравнения **4** $k_{3,9}[Ph_3P] \ll k_{3,8}[ArNO] + k_{3,4}[O_2]$, тогда

$$W_{ХЛ} = \frac{k_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]^2[ArNO]}{k_{3,8}[ArNO] + k_{3,4}[O_2]} \quad (3.6)$$

Таким образом, выражение для зависимости максимальной интенсивности свечения от концентраций реагентов имеет следующий вид:

$$I_{max} = aW_{XII}^0 = a \frac{k_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2[ArNO]_0}{k_{3,8}[ArNO]_0 + k_{3,4}[O_2]_0}. \quad (3.7)$$

Величина, обратная максимальной интенсивности свечения прямо пропорциональна обратной начальной концентрации нитрозосоединения (с общей структурной формулой **1**) в системе:

$$\frac{1}{I_{max}} = \frac{k_{3,8}}{ak_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2} + \frac{k_{3,4}[O_2]_0}{ak_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2} \cdot \frac{1}{[ArNO]_0}. \quad (3.8)$$

Умножив обе части этого уравнения на $[ArNO]_0$, получим

$$\frac{[ArNO]_0}{I_{max}} = \frac{k_{3,4}[O_2]_0}{ak_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2} + \frac{k_{3,8}}{ak_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2}[ArNO]_0 \quad (3.9)$$

или

$$\frac{[ArNO]_0}{I_{max}} = \beta + \alpha[ArNO]_0, \quad (3.10)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{k_{3,8}}{ak_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2}, \quad \beta = \frac{k_{3,4}[O_2]_0}{ak_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2}.$$

Отношение α/β равно отношению констант скорости реакции триплетного нитрена **3** с нитрозосоединением **1** ($k_{3,8}$) и кислородом ($k_{3,4}$) (схема 3.1), деленному на концентрацию кислорода:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{k_{3,8}}{k_{3,4}[O_2]_0}. \quad (3.11)$$

Таким образом, располагая величиной константы скорости реакции триплетного нитрена **3** с кислородом, по уравнению 6 можно определить константу скорости его взаимодействия с исходным нитрозобензолом **1**.

3.9.1 Изучение кинетики реакции *n*-метоксифенилнитрена с кислородом

Активационные параметры реакции триплетного нитрена **3a** с кислородом в ацетонитриле в интервале температур 273-313 К известны из литературных данных [98] $\lg A = (9.6 \pm 0.4)$, $E_a = (18 \pm 2)$ кДж/моль. В данной работе дополнительно исследованы кинетические закономерности этой реакции для

нитрена **3b** в интервале температур 273-303 К. Кинетику взаимодействия нитрена **3b** с кислородом изучали по накоплению нитрозооксида **4b** при длине волны 440 нм (Рисунок 3.31). Концентрацию кислорода в растворах рассчитывали исходя из литературных данных по растворимости O_2 в ацетонитриле (7.7×10^{-3} моль/л при 300 К) [99], с учетом парциального давления паров ацетонитрила при каждой температуре диапазона [100]. Зависимость оптической плотности нитрозооксида **4b** от времени обрабатывали методом нелинейного регрессионного анализа по уравнению:

$$A = A_{\infty}(1 - e^{-k_{эфф} \cdot t}) \quad (3.12)$$

и находили величины $k_{эфф}$, из которых, зная величину концентрации кислорода, рассчитывали константу скорости реакции **3b** + O_2 → **4b**. Полученная константа скорости при 293 К и активационные параметры ($\lg A = (10.2 \pm 0.1)$, $E_a = (21.1 \pm 0.6)$ кДж/моль несколько выше аналогичных величин, найденных для нитрена **3a**.

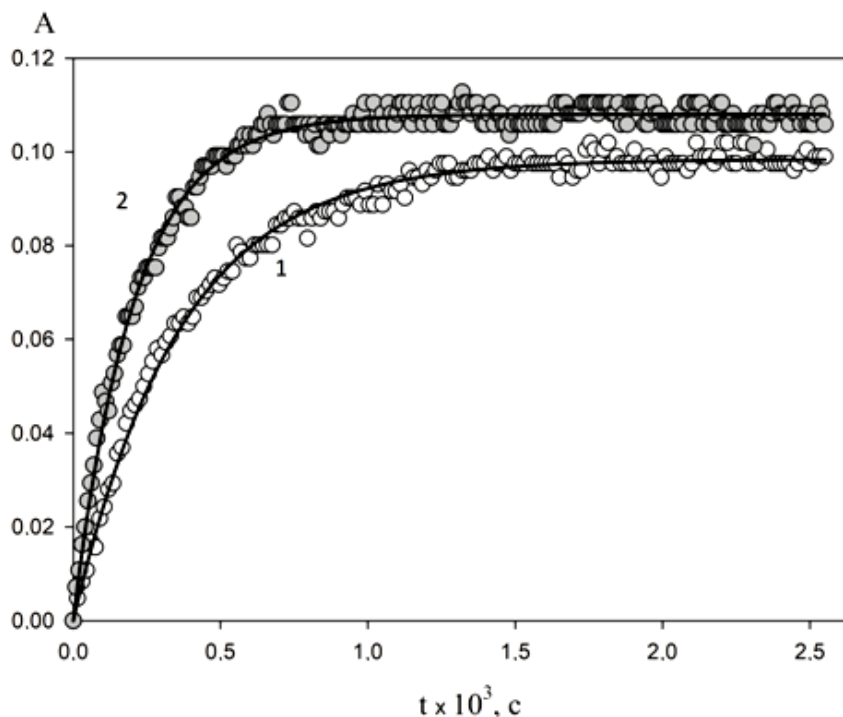


Рисунок 3.31 – Зависимость оптической плотности нитрозооксида **4b** от времени при 293 К в ацетонитриле (сплошные линии – описание методом нелинейного регрессионного анализа по уравнению 3.12), зарегистрированные на длине волны 440 нм. (1) – $[O_2] = 1.66 \times 10^{-3}$ моль/л (воздух); (2) – $[O_2] = 8.30 \times 10^{-4}$ моль/л (аргон:кислород = 9:1 по объему)

3.9.2 Изучение кинетических параметров реакции арилнитренов с нитрозобензолами

Была проведена серия хемилюминесцентных экспериментов по изучению влияния начальной концентрации нитрозосоединений **1a,b** на максимальную интенсивность свечения, результаты которых опубликованы в работе [97]. На рисунке 3.32 приведены зависимости $[1]_0/I_{max}$ от $[1]_0$, полученные в температурном интервале 283-313 К в случае **1a** и 263-303 К – в случае **1b**. Из угловых коэффициентов и отсечений на оси ординат этих зависимостей были определены параметры α и β соответственно (уравнение 3.10). Используя эти параметры, по уравнению 5 рассчитывали константы скорости реакции нитренов **3 a,b** с исходным нитрозосоединением **1** $k_{3,8}$ (схема 3.1). Полученные величины приведены в таблицах 3.18 и 3.19. Для нитрена **3a** зависимость константы скорости реакции подчиняется закону Аррениуса $\lg A = (9.8 \pm 0.6)$, $E_a = (20 \pm 3)$ кДж/моль. В случае нитрена **3b** можно говорить о нулевой энергии активации его взаимодействия с нитрозосоединением, поскольку величина $k_{3,8} = (9 \pm 2) \cdot 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹ в исследованном температурном интервале не зависит от температуры.

Таким образом, впервые были экспериментальной установлены Аррениусовские параметры реакции взаимодействия триплетных фенилнитренов **3a** и **3b** соответствующими нитрозосоединениями **1a** и **1b**.

Таблица 3.18 – Влияние концентрации **1a** на максимальную интенсивность хемилюминесценции в реакции с Ph₃P (5·10⁻³ моль/л) газовая атмосфера аргон:кислород=95:5

[PhNO], моль/л	$I_{max} \cdot 10^{11}$, отн. ед.			
	283 К	294 К	303 К	313 К
5·10 ⁻⁵	1.25	1.42	1.58	2.10
1·10 ⁻⁴	2.12	2.51	2.77	3.75
2·10 ⁻⁴	4.18	4.52	4.74	6.27
5·10 ⁻⁴	7.91	8.28	8.98	11.67

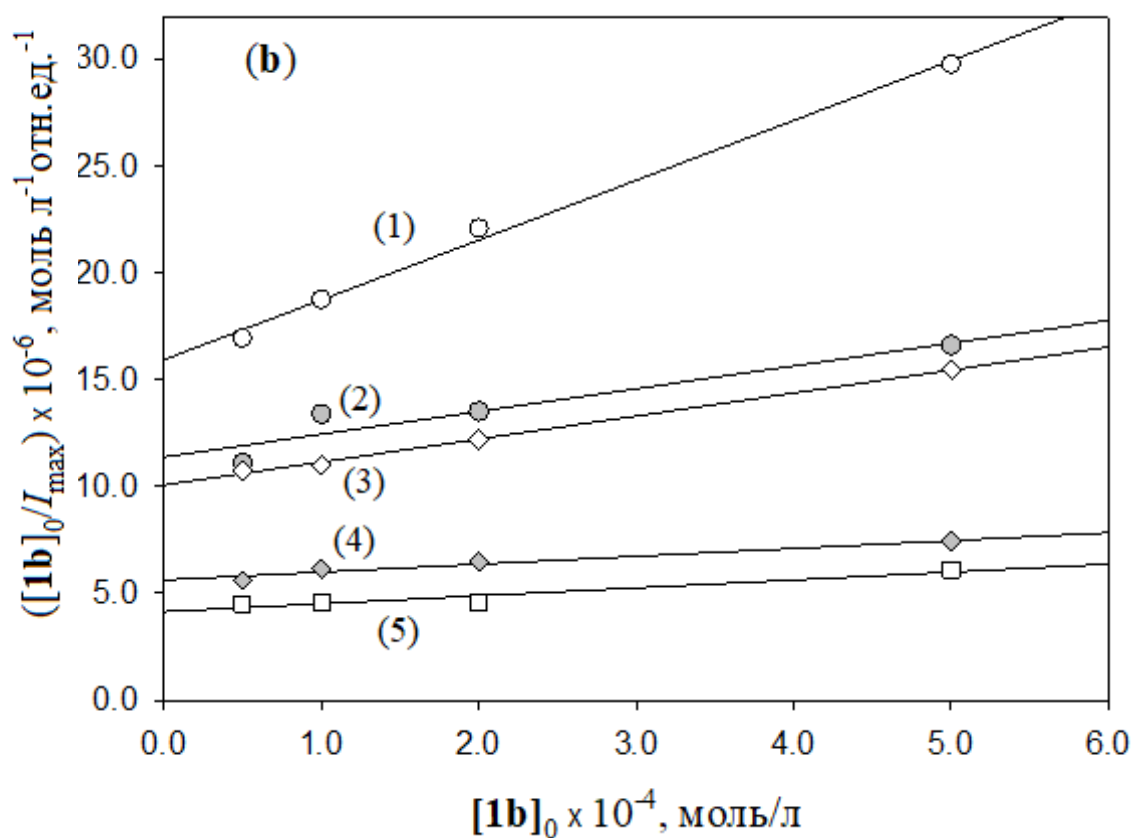
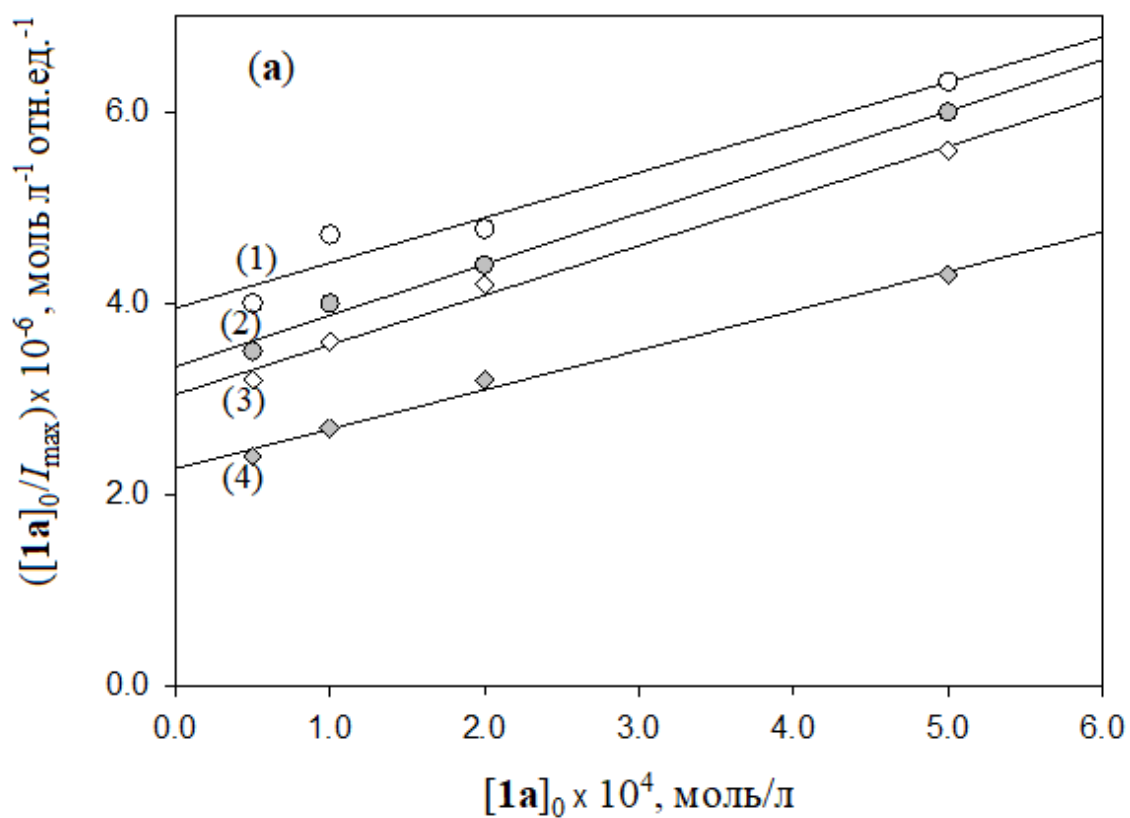


Рисунок 3.32 – Зависимости, полученные в соответствии с уравнением 3.10 для реакции **1 a,b** с $[\text{Ph}_3\text{P}]$; (a) – для **1a** при 283 (1), 294 (2), 303 (3) и 313 К (4); (b) – для **1b** при 263 (1), 273 (2), 283 (3), 294 (4) и 303 К (5). $[\text{Ph}_3\text{P}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л

Таблица 3.19 – Влияние концентрации **1b** на максимальную интенсивность хемилюминесценции в реакции с Ph₃P (5·10⁻³ моль/л) на воздухе

[<i>n</i> CH ₃ O-PhNO], моль/л	I _{max} · 10 ¹² , отн. ед.			
	283 К	294 К	303 К	313 К
5·10 ⁻⁵	0.48	0.86	1.32	2.43
1·10 ⁻⁴	0.91	1.65	2.36	5.21
2·10 ⁻⁴	1.92	3.35	5.49	8.83
5·10 ⁻⁴	4.53	8.15	12.56	20.61

3.9.3 Оценка константы скорости реакции триплетного нитрена **3b** с трифенилфосфином (к_{3.9})

Если проводить реакцию дезоксигенирования нитрозобензолов **1** трифенилфосфином в отсутствие кислорода, уравнение 3.4 зависимости скорости затухания ХЛ от концентрации реагентов приобретает следующий вид:

$$W_{ХЛ} = \frac{k_{1.2}k_{3.9}[Ph_3P]^2[ArNO]}{k_{3.8}[ArNO] + k_{3.9}[Ph_3P]} \quad (3.7)$$

Преобразования этого уравнения, аналогичные приведенным выше, приводят к выражению для зависимости [Ph₃P]₀/I_{max} от 1/[Ph₃P]₀:

$$\frac{[Ph_3P]_0}{I_{max}} = \frac{1}{ak_{1.2}[ArNO]_0} + \frac{k_{3.8}}{ak_{1.2}k_{3.9}[Ph_3P]_0} = \gamma + \delta \frac{1}{[Ph_3P]_0}, \quad (3.8)$$

$$\text{где } \gamma = \frac{1}{ak_{1.2}[ArNO]_0}, \quad \delta = \frac{k_{3.8}}{ak_{1.2}k_{3.9}}.$$

Из отношения углового коэффициента ($\delta = 1.1 \times 10^5$ моль·с·л⁻¹) и отсечения на оси ординат ($\gamma = 1.6 \times 10^7$ с) зависимости, полученной для реакции **1b** с ТФФ при комнатной температуре, можно оценить константу скорости $k_{3.9}$, зная величину $k_{3.8}$

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{k_{3.8}}{k_{3.9}}[ArNO]_0, \quad k_{3.9} = \frac{\gamma}{\delta} k_{3.8}[ArNO]_0, \quad (3.9)$$

Она равна 1.2×10^4 л·моль⁻¹·с⁻¹.

Таким образом, хемилюминесценция, наблюдаемая в реакции ароматических нитрозосоединений с триарилфосфинами, может быть использована для оценки кинетических параметров взаимодействия арилнитренов с органическими субстратами.

3.10 Использование нового метода для оптимизации условий органического синтеза

Результаты исследований по использованию нового хемилюминесцентного метода для оптимизации условий органического синтеза, представленные в данном подразделе, опубликованы в журнале Вестник Башкирского университета [101].

Известно, что расхождение *цис*-формы ароматических нитрозооксидов протекает по реакции раскрытия ароматического кольца с образованием диенового нитрилоксида, который подвергается дальнейшим внутримолекулярным трансформациям [102-104]. В работе показано [103], что основным продуктом фотоокисления 4-азидоацетанилида в ацетонитриле является (2E)-[(5E)-1-ацетил-5-(гидроксиимино)-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]этаналь, который образуется в виде двух изомеров соответствующего нитрозооксида. Данная схема превращений показана на схеме 3.2.

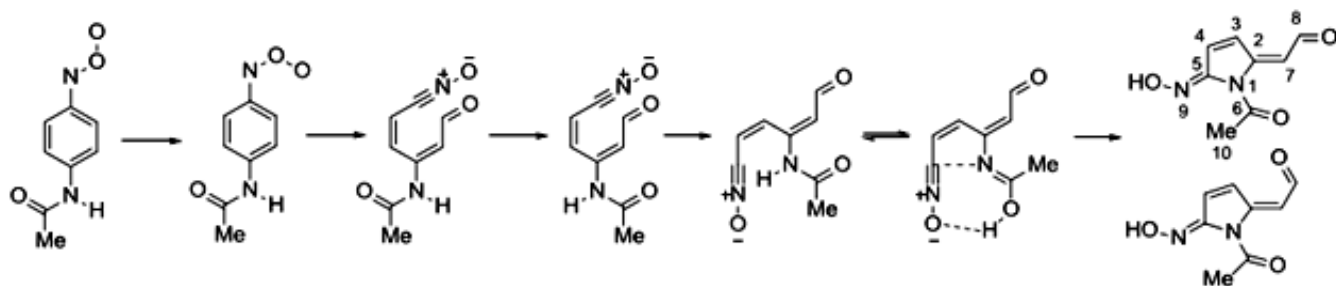


Схема 3.2

Полученные знания об отношении констант скоростей реакций ароматических нитренов с ТФФ, нитрозосоединением и кислородом позволило

подобрать оптимальные условия синтеза аналогичного альдегида из 4-нитрозоацетанилида [101]. Синтез проводили с трифенилфосфином в ацетонитриле в атмосфере воздуха при 60 °С. К раствору 6.8 мг (0.041 ммоль) нитрозосоединения в 200 мл ацетонитрила в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, с интервалом в 1 ч. добавляли ТФФ порциями по 4.1 мг (0.016 ммоль). Реакцию проводили 10 часов, суммарное количество фосфина составило 0.160 ммоль. Четырехкратный избыток восстанавливающего агента нужен, поскольку часть его реагирует с *транс*-формой нитрозооксида с образованием исходного нитрозосоединения, что обуславливает наличие цепных процессов в данной системе. По окончании реакции полученную реакцию смесь сконцентрировали до ~1 мл и делили методом препаративной ВЭЖХ на двух последовательно соединенных колонках ZORBAX ODS 21.5x250 мм (элюент: ацетонитрил/вода =75/25; скорость потока: 8 мл/мин; длины волн детектирования: 230 и 350 нм). Основными продуктами были трифенилфосфиноксид и оксим в виде двух изомеров (2.3:1). Он был выделен в количестве 5.4 мг (0.030 ммоль), что составляет 73% на исходное нитрозосоединение. Идентификация продукта была осуществлена методами ЯМР спектроскопии и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД). Ниже приведены отнесения сигналов спектров ЯМР ¹H и ¹³C и масспектр ХИАД.

Изомер **1a**: ¹H ЯМР (500 MHz, CD₃CN, TMS): δ (ppm) = 2.17 (s, 3H, H(10)); 5.70 (ddd, ³J₇₋₈ = 8.1 Hz, ⁴J₇₋₃ = 0.9 Hz, ⁵J₇₋₄ = 1.5 Hz, 1H, H(7)); 6.86 (dt, ³J₄₋₃ = 6.0 Hz, ⁵J₄₋₇ = 1.5 Hz, ⁵J_{4-OH} = 1.5 Hz, 1H, H(4)); 7.56 (ddd, ³J₃₋₄ = 6.0 Hz, ⁴J₇₋₃ = 0.9 Hz, ⁶J_{3-OH} = 1.5 Hz, 1H, H(3)); 9.22 (br s, 1H, OH); 9.88 (d, ³J₈₋₇ = 8.1, 1H, H(8)). ¹³C ЯМР (125 MHz, CD₃CN, TMS): δ (ppm) = 19.81 (C(10)); 107.16 (C(7)); 129.88 (C(4)); 131.49 (C(3)); 157.30 (C(5)); 157.44 (C(2)); 168.66 (C(6)); 192.36 (C(8)).

Изомер **1b**: ¹H ЯМР (500 MHz, CD₃CN, TMS): δ (ppm) = 2.21 (s, 3H, H(10)); 5.77 (d, ³J₇₋₈ = 2.7 Hz, 1H, H(7)); 6.82 (dd, ³J₄₋₃ = 5.8 Hz, ⁵J_{4-OH} = 1.5 Hz, 1H, H(4)); 6.94 (dd, ³J₃₋₄ = 5.8 Hz, ⁶J_{3-OH} = 1.5 Hz, 1H, H(3)); 9.66 (d, ³J₈₋₇ = 2.7 Hz, 1H, H(8)); 9.95 (br s, 1H, OH). ¹³C ЯМР (125 MHz, CD₃CN, TMS): δ (ppm) = 19.81 (C(10)); 102.43 (C(7)); 129.52

(C(4)); 136.34 (C(3)); 152.77 (C(2)); 158.61 (C(5)); 168.68 (C(6)); 190.28 (C(8)).
ХИАД-МС, m/z (относительные интенсивности, %): M^+ 180 (100), $[M+H]^+$ 181 (67), $[M+MeCN]^+$ 221 (58), $[M+H+MeCN]^+$ 222 (58), $[M-H]^-$ 179 (100), $[M-H+MeCN]^-$ 220 (40).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной диссертационной работы изучена хемилюминесценция в реакции нитрозобензола, *n*-нитронитрозобензола и *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином, включая зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации нитрозосоединения и трифенилфосфина. Найдено, что интенсивность ХЛ зависит от концентрации кислорода в системе и максимальна при проведении экспериментов в атмосфере аргона. Методами флуоресцентного анализа и ВЭЖХ выявлен эмиттер хемилюминесценции – *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилин, механизм образования которого подтвержден с помощью квантовохимических расчетов в рамках гибридного приближения теории функционала плотности (UB3LYP6-31G(d)).

Методом хемилюминесценции впервые определены константы скорости и активационные параметры реакций нитрозобензола с три(4-метоксифенил)фосфином, а также *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином в ацетонитриле; показано, что активационные параметры константы скорости реакции нитрозобензола с трифенилфосфином, трис(4-метилфенил)- или трис(4-фторфенил)фосфином, найденные методом ХЛ, близки к значениям, полученным методом кинетической спектрофотометрии.

Установлено, что хемилюминесценция, наблюдаемая при дезоксигенировании нитрозобензолов трифенилфосфином, может быть использована для определения констант скорости взаимодействия интермедиатов реакции – триплетных фенилнитрена и его *n*-метоксипроизводного – с компонентами системы – соответствующими нитрозосоединениями и трифенилфосфином. Данный метод открывает возможности для изучения реакционной способности триплетных фенилнитренов с другими субстратами.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружена и изучена хемилюминесценция, возникающая при взаимодействии трифенилфосфина с нитрозобензолом, *n*-нитро- и *n*-метоксибнитрозобензолами, в видимой области спектра с максимумом интенсивности при длине волны равной 570 нм. Установлены зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентрации реагирующих веществ и кислорода, присутствующего в реакционной среде.
2. Эмиттерами хемилюминесценции являются *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилины, образующиеся при взаимодействии трифенилфосфина и триплетных арилнитренов. Механизм образования эмиттеров согласуется с полученными зависимостями максимальной интенсивности ХЛ от концентрации реагирующих веществ.
3. В рамках гибридного приближения теории функционала плотности (UB3LYP/6-31G(d)) показано, что суммарная величина энергии активации и теплового эффекта реакции триплетного фенилнитрена с трифенилфосфином, приводящей к *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилину, составляет 233.2 кДж/моль и достаточна для возникновения хемилюминесценции с максимумом в области 570 нм. Показано, что максимум в спектре ХЛ (~570 нм), наблюдаемый при взаимодействии *n*-метоксинитрозобензола и трифенилфосфина, совпадает с максимумом флуоресценции соответствующего *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилина.
4. Активационные параметры скорости реакций трифенилфосфина, *n*-метил- и *n*-фторзамещенных фосфинов с нитрозобензолом, полученные хемилюминесцентным методом, хорошо согласуются с результатами, полученными методом кинетической спектрофотометрии. С использованием хемилюминесцентного метода впервые определены активационные параметры реакций нитрозобензола с три(4-метоксифенил)фосфином, а также *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином в ацетонитриле.

5. Методом хемилюминесценции впервые измерены константы скорости и активационные параметры взаимодействия триплетного фенилнитрена с нитрозобензолом а также триплетного *m*-метоксифенилнитрена с *m*-метоксинитрозобензолом.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ХЛ – хемилюминесценция

ТФФ – трифенилфосфин

ЛФФ –лазерный импульсный (флеш) фотолиз

УФ – ультрафиолет

DEA – диэтиламин

THF – тетрагидрофуран

ТМЭ – тетраметилэтилен

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская Энциклопедия, 1983.
2. Hoffman, H. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. Präparative und analytische Bedeutung tertiärer Phosphine und verwandter Verbindungen. Phosphor-organische Verbindungen VI / H. Hoffman, L. Horner // *Angewandte Chemie*. – 1956. – V. 68. – P. 473-485.
3. Bunyan, P. J. Deoxygenation of Aromatic C-Nitroso Compounds: A New Cyclisation Reaction / P. J. Bunyan, J. I. G. Cadogan // *Proceedings of the Chemical Society*. – 1962. – Issue February. – P. 78.
4. Thermochemical properties of phosphorus compounds / S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques [et al.] // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. – 1963. – V. 17. – Iss. 2. – P. 204-223.
5. Cottrell, T. L. The Strength of Chemical Bonds. / T. L. Cottrell. – 2d Ed. – London: Butterworths publications Ltd., 1958. – 317 p.
6. Bunyan, P. J. The reactivity of organophosphorus compounds. Part XIV. Deoxygenation of aromatic C-nitroso-compounds by triethyl phosphite and triphenylphosphine: a new cyclisation reaction / P. J. Bunyan, J. I. G. Cadogan // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1963. – P. 42-49.
7. D. Seyferth, A new preparation of triphenylphosphinemethylenes by the reaction of carbenes with triphenylphosphine / D. Seyferth, S. O. Grim, T. O. Read // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – V. 82. – Iss. 6. – P. 1510-1511.
8. Boyer, J. H. Deoxygenation of Aromatic o-Dinitroso Derivatives by Phosphines¹ / J. H. Boyer, S. E. Ellzey // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – V. 26. – Iss. 11. – P. 4684-4685.
9. The reactivity of organophosphorus compounds. Part XIX. Reduction of nitro-compounds by triethyl phosphite: a convenient new route to carbazoles, indoles, indazoles, triazoles, and related compounds / J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R.

- K. Mackie [et al.] // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965. – P. 4831-4837.
10. Burdon, J. Aromatic polyfluoro-compounds. Part XXIII. Polyfluoroazo, -azoxy-, and -hydrazo-benzenes / J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965. – P. 2621-2627.
11. Abramovitch, R. A. Tryptamines, carbolines, and related compounds: part ix. the cyclization of some nitro- and azido-phenylpyridines. pyrido[1,2-b]indazole / R. A. Abramovitch, K. A. H. Adams // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1961. – V. 39. – Iss. 12. – P. 2516-2528.
12. Smith, P. A. S. the synthesis of heterocyclic compounds from aryl azides. i. bromo and nitro carbazoles¹ / P. A. S. Smith, J. H. Boyer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – V. 73. – Iss. 6. – P. 2435-2437.
13. Smolinsky, G. Electrophilic substitution at a saturated carbon by electron deficient nitrogen / G. Smolinsky // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – V. 82. – Iss. 17. – P. 4717-4719.
14. Wasserman, E. Electron spin resonance of alkyl nitrenes / E. Wasserman, G. Smolinsky, W. A. Yager // *Journal of the American Chemical Society*. – 1964. – V. 86. – Iss. 15. – P. 3166-3167.
15. Doering, W. von E. Ring enlargement in the photolysis of phenyl azide / W. von E. Doering, R. A. Odum // *Tetrahedron*. – 1966. – V. 22. – Iss. 1. – P. 81-93.
16. Huisgen, R. Die Thermolyse des Phenylazids in primären Aminen; die Konstitution des Dibenzamils / R. Huisgen, D. Vossins, M. Appl // *Chemische berichte*. – 1958. – V. 91. – Iss. 6. – P. 1-12.
17. Sundberg, R. J. A study of the deoxygenation of some o-alkylnitro- and o-alkylnitrosobenzenes in triethyl phosphite¹ / R. J. Sundberg // *Journal of the American Chemical Society*. – 1966. – V. 88. – Iss. 16. – P. 3781-3789.
18. Lwowski, W. Nitrenes / W. Lwowski. – New York: John Wiley & Sons. Incorporated, 1970. – 457 p.

19. Breslow, D. S. *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility* / D. S. Breslow; Ed. by E. F. V. Scriven. – New York: Academic Press, 1984. – 491 p.
20. Meijer, E. M. Poly-1,2-azepines by the photopolymerization of phenyl azides. precursors for conducting polymer film / E. M. Meijer, S. Nijhuis, F. C. B. M. Van Vroonhoven // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – V. 110. – Iss. 21. – P. 7209-7210.
21. Smith, P. A. S. // *Nitrenes* / Ed. By W. Lwowski. – New York: John Wiley & Sons. Incorporated, 1970. – p. 99.
22. Bayley, H. *Photogenerated Reagents in Biochemistry and Molecular Biology* / H. Bayley; Ed. By T. S. Work, R. H. Burdon. – New York: Elsevier Science Publishing, 1983. – 186 p.
23. Cai, S. X. Toward the development of radiolabeled fluorophenyl azide-based photolabeling reagents: synthesis and photolysis of iodinated 4-azidoperfluorobenzoates and 4-azido-3,5,6-trifluorobenzoates / S. X. Cai, D. R. Glenn, J. F. W. Keana // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1992. – V. 57. – Iss. 1. – P. 1299-1304.
24. Scriven, E. F. V. *Current Aspects of the Solution Chemistry of Arylnitrenes // Reactive Intermediates* / Ed. by R. A. Abramovitch. – New York: Plenum, 1982. – P. 1-49.
25. Wentrup, C. *Reactive Molecules* / C. Wentrup. – New York: Wiley-Interscience, 1984. – 1 p.
26. Smith, P. A. S. 3-Aryl and Heteroaryl Azides and Nitrenes // *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility* / Ed. by E. F. V. Scriven. – Orlando: Academic Press, Inc., 1984. – P. 95-204.
27. Platz, M. S.; Maloney, V. M. *Laser Flash Photolysis Studies of Triplet Carbenes // Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals* / Ed. by M. S. Platz. – New York: Plenum, 1990. – P. 239-352.
28. Schuster, G. B.; Platz, M. S. *Photochemistry of Phenyl Azide // Advances in Photochemistry, Volume 17* / Ed. by D. H. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers. – New York: John Wiley & Sons. Incorporated, 1992. – P. 69-143.

29. Грицан, Н. П. Механизм фотолиза ароматических азидов / Н. П. Грицан, Е. А. Притчина // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – № 5. – P. 910-939.
30. Platz, M. S. Comparison of Phenylcarbene and Phenylnitrene / M. S. Platz // Accounts of Chemical Research. – 1995. – V. 28. – Iss. 12. – P. 487-492.
31. The Interplay of Theory and Experiment in the Study of Phenylnitrene / W. T. Borden, N. P. Gritsan, C. M. Hadad [et. al] // Accounts of Chemical Research. – 2000. – V. 33. – Iss. 11. – P. 765-771.
32. A laser flash photolysis and quantum chemical study of the fluorinated derivatives of singlet phenylnitrene / N. P. Gristan, A. D. Gudmundsdóttir, D. Tigelaar [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – V. 123. – Iss. 9. – P. 1951-1962.
33. Gritsan, N. P. Kinetics and spectroscopy of substituted phenylnitrenes / N. P. Gritsan, M. S. Platz // Advances in Physical Organic Chemistry. – 2001. – V. 36. – P. 255-304.
34. Gritsan, N. P. *Computational Methods in Photochemistry* / N. P. Gritsan, M. S. Platz, W. T. Borden; Ed. by A. G. Kutateladze. – Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. – 517 p.
35. Huisgen, R. Altes und Neues über aliphatische Diazoverbindungen / R. Huisgen // Angewandte Chemie. – 1955. – V. 67. – Iss. 17-18. – P. 439-463.
36. Schrock, A.K. Photochemistry of phenyl azide: chemical properties of the transient intermediates / A. K. Schrock, G. B. Schuster // Journal of the American Chemical Society. – 1984. – V. 106. – Iss. 18. – P. 5228-5234.
37. Liang, T. Y. Photochemistry of *p*-nitrophenyl azide: single-electron-transfer reaction of the triplet nitrene / T. Y. Liang, G. B. Schuster // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – V. 108. – Iss. 3. – P. 546-548.
38. Photochemistry of phenyl azide: the role of singlet and triplet phenylnitrene as transient intermediates/ E. Leyva, M. S. Platz, G. Persy [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – V. 108. – Iss. 13. – P. 3783-3790.

39. Photolysis of aromatic azides. Part 4.—Lifetimes of aromatic nitrenes and absolute rates of some of their reactions / A. Reiser, F.W. Willets, G.C. Terry [et. al] // Transactions of the Faraday Society. – 1968. – V. 64. – P. 3265-3275.
40. 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**. – P. 361-365.
41. Wentrup, C. Thermochemistry of carbene and nitrene rearrangements / C. Wentrup // Tetrahedron. 1974. – V. 30. – Iss. 10. – P. 1301-1311.
42. DeGraff, B.A. Phenyl nitrene. Flash photolytic investigation of the reaction with secondary amines / B. A. DeGraff, D. W. Gillespie, R. J. Sundberg // Journal of the American Chemical Society. – 1974. – V. 96. – Iss. 24. – P. 7491-7496.
43. Shillady, D.D. Semiempirical description of the C₆H₅N reactive intermediate in phenyl azide photolysis / D.D. Shillady, C. Trindle // Theoretica chimica acta. – 1976. – V. **43**. – P. 137-144.
44. Donnelly, T. Didehydroazepines from the photolysis of phenyl azide and 3- and 4-substituted phenyl azides isolated in low-temperature matrices / T/ Donnelly, I.R. Dunkin, D.S.D. Norwood // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1985. – P. 307-310.
45. Photochemistry of aryl azides: detection and characterization of a dehydroazepine by time-resolved infrared spectroscopy and flash photolysis at room temperature / C. J. Shields, D. R. Chrisope, G. B. Schuster [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 109. – Iss. 15. – P. 4723-4726.
46. 1,2-Didehydroazepines from the photolysis of substituted aryl azides: analysis of their chemical and physical properties by time-resolved spectroscopic methods / Y. Z. Li, J. P. Kirby, M. W. George [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110. – Iss. 24. – P. 8092-8098.
47. Warmuth, R. The phenylnitrene rearrangement in the inner phase of a hemicarcerand / R. Warmuth, S. Makowiec // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – Iss. 4. – P. 1084-1085.

48. Carroll, S.E. Decomposition of aromatic azides in ethanethiol / S.E. Carroll, B. Nay, E.F.V. Scriven [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 1977. – V. 18. – Iss. 36. – P. 3175-3178.
49. Smolinsky, G. The E.P.R. of ground state triplet nitrenes / G. Smolinsky, E. Wasserman, W. A. Yager // *Journal of the American Chemical Society*. – 1962. – V. 84. – Iss. 16. – P. 3220.
50. Reiser, A. Photolysis of aromatic azides. Part 1.—Electronic spectra of aromatic nitrenes and their parent azides / A. Reiser, G. Bowes, R. Horne // *Transactions of the Faraday Society*. – 1966. – V. 62. – P. 3162-3169.
51. Laser flash photolysis and computational study of singlet phenylnitrene / N. P. Gritsan, Z. Zhu, C. M. Hadad [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121. – Iss. 6. – P. 1202.
52. Waddel, W. H. Photoinitiated chain decomposition of phenyl isocyanate via its reaction with phenylnitrene / W. H. Waddel, N. B. Feilchenfeld // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – V. 105. – Iss. 16. – P. 5499-5500.
53. Sundberg, R.J. Reactions of aryl nitrenes. Bond reorganizations in *o*-biphenylnitrene and phenylnitrene / R.J. Sundberg, M. Brenner, S.R. Suter [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 1970. – V. 11. – Iss. 36. – P. 2715-2718.
54. Chapman, O. L. 1-Aza-1,2,4,6-cycloheptatetraene / O. L. Chapman, J. P. LeRoux // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100. – Iss. 1. – P. 282-285.
55. Hayes, J. C. The IR spectrum of triplet phenylnitrene. On the origin of didehydroazepine in low temperature matrices / J. C. Hayes, R. S. Sheridan // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – V. 112. – Iss. 15. – P. 5879-5881.
56. Будыка, М.Ф. Фотохимия фенилазида / М.Ф. Будыка, М.М. Кантор, М.В. Алфимов // *Успехи химии*. – 1992. – Т. 61. – № 1. – С. 48-74.
57. Karney, W. L. *Ab initio* study of the ring expansion of phenylnitrene and comparison with the ring expansion of phenylcarbene / W. L. Karney, W. T. Borden // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 119. – Iss. 6. – P. 1378-1387.

58. Evidence for stepwise nitrogen extrusion and ring expansion upon photolysis of phenyl azide / A. Marcinek, E. Leyva, D. Whitt [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115. – Iss. 19. – P. 8609-8612.
59. Gritsan, N. P. Direct observation of singlet phenylnitrene and measurement of its rate of rearrangement / N. P. Gritsan, T. Yuzawa, M. S. Platz // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – V. 119. – Iss. 21. – P. 5059-5060.
60. Transient absorption spectra and reaction kinetics of singlet phenylnitrene and its 2,4,6-tribromo derivative in solution / R. Born, C. Burda, P. Senn [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – V. 119. – Iss. 21. – P. 5061-5062.
61. Study of the chemistry of ortho- and para-biphenylnitrenes by laser flash photolysis and time-resolved ir experiments and by b3lyp and caspt2 calculations / M.-L. Tsao, N. Gritsan, T. R. James [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – V. 125. – Iss. 31. – P. 9343-9358.
62. Kim, S. J. Phenylnitrene: energetics, vibrational frequencies, and molecular structures / S. J. Kim, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – V. 114. – Iss. 13. – P. 5349-5355.
63. Hrovat, D. *Ab initio* calculations of the singlet-triplet energy difference in phenylnitrene / D. Hrovat, E.E. Wail, W.T. Borden // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – V. 114. – Iss. 22. – P. 8698-8699.
64. Castel, O. Relative stability of the 3A2, 1A2, and 1A1 states of phenylnitrene: a difference – dedicated configuration interaction calculation / Garcia, V. M.; Bo, C.; Caballol, R. // Journal of Computational Chemistry – 1996. – V. 17. – Iss. 1. – P. 42-8.
65. Smith, B. A. How do different fluorine substitution patterns affect the electronic state energies of phenylnitrene? / B. A. Smith, C. J. Cramer // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – Iss. 23. – P. 5490-5491.
66. Johnson, W.T.G. meta and para substitution effects on the electronic state energies and ring-expansion reactivities of phenylnitrenes / W.T.G. Johnson, M.B. Sullivan, C.J. Cramer // International Journal of Quantum Chemistry. – 2001. – V. 85. – Iss. 4-5. – P. 492-508.

67. Photoelectron spectroscopy of the phenylnitrene anion / M.J. Travers, D.C. Cowles, E.P. Clifford [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – V. 114. – Iss. 22. – P. 8699-8701.
68. McDonnald, R.N. Electron photodetachment of the phenylnitrene anion radical: EA, ΔH , and the singlet-triplet splitting for phenylnitrene / R.N. McDonnald, S.J. Davidson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 115. – Iss. 23. – P.10857-10862.
69. Ziegler, T. On the calculation of multiplet energies by the hartree-fock-slater method / T. Ziegler, A. Rauk, E. Baerends // *Theoretica chimica acta*. – 1977. – V. 43. – Iss. 3. – P. 261-271.
70. Spectroscopy and Kinetics of Singlet Perfluoro-4-biphenylnitrene and Singlet Perfluorophenylnitrene / N.P. Gristan, H.B. Zhai, T. Yuzawa [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – V. 101. – Iss. 15. – P. 2833-2840.
71. Gritsan, N.P. Mechanism of photochemical transformations of aromatic azides / N.P. Gritsan, E.A. Pritchina // *J.Inf.Rec.Mater*. – 1989. – V. 17. – Iss. 5-6. – P. 391-404.
72. Glaiter, R. On the Ring-Expansion in Aromatic Nitrenes and Carbenes / R. Glaiter, W. Retting, C. Wentrup // *Helvetica Chimica Acta*. – 1974. – V. 57. – Iss. 7. – P. 2111-2124.
73. Andersson, K. Different forms of the zeroth-order Hamiltonian in second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function / K. Andersson // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 1995. – V. 91. – Iss. 1-2. – P. 31.
74. Parasuk, V. Multireference configuration interaction and second-order perturbation theory calculations for the $1^3A''$, $1^1A''$, and $1^1A'$ electronic states of vinylnitrene and vinylphosphinidene / V. Parasuk, C. J. Cramer // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – V. 260. – Iss. 1-2. – P. 7-14.
75. Laser Flash Photolysis Study of Methyl Derivatives of Phenyl Azide / N. P. Gristan, A. D. Gudmundsdóttir, D. Tigelaar [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – V. 103. – Iss. 15. – P. 3458-3461.

76. A Matrix Isolation Spectroscopy and Laser Flash Photolysis Study of 2-Pyrimidinyl nitrene / M. Cerro-Lopez, N.P. Gritsan, Z. Zhu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – V. 104. – Iss. 43. – P. 9681-9686.
77. Picosecond and nanosecond laser photolyses of p-(dimethylamino)phenyl azide in solution / T. Kobayashi, H. Ohtani, K. Suzuki [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – V. 89. – Iss. 5. – P. 776-779.
78. 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.
79. Чайникова, Е. М. Цепные процессы при восстановлении ароматических нитрозосоединений трифенилфосфином в присутствии кислорода / Е. М. Чайникова, Р. Л. Сафиуллин // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2009. – Т. 58. – № 5. – С. 906-908.
80. Triplet States of Tetrazoles, Nitrenes, and Carbenes from Matrix Photolysis of Tetrazoles, and Phenylcyanamide as a Source of Phenyl nitrene / M. Abe, D. Bégué, H. S. Silva [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – V. 122. – Iss. 37. – P. 7276-7283.
81. Switching the Spin State of Pentafluorophenyl nitrene: Isolation of a Singlet Aryl nitrene Complex / J. Mieres-Perez, P. Costa, E. Mendez-Vega [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – V. 140. – Iss. 49. – P. 17271-17277.
82. Evidence of a Nitrene Tunneling Reaction: Spontaneous Rearrangement of 2-Formyl Phenyl nitrene to an Imino Ketene in Low-Temperature Matrixes / Nunes, C. M., S. N. Knezz, I. Reva [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138. – Iss. 47. – P. 15287-15290.
83. Ribblett, A. Q. A Laser Flash Photolysis Study of Azo-Compound Formation from Aryl Nitrenes at Room Temperature / A. Q. Ribblett, J. S. Poole // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 120. – Iss. 25. – P. 4267-4276.

84. Shoaf, A. L. The effect of nitro groups on N₂ extrusion from aromatic azide-based energetic materials / A. L. Shoaf, C. A. Bayse // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 43. – Iss. 38. – P. 15326-15334.
85. EPR spectroscopy of multicomponent, multispin molecular system obtained by the photolysis of 2,4,6-triazido-3-cyano-5-fluoropyridine in solid argon / S. V. Chapyshev, D. V. Korchagin, D. Grote [et al.] // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2019. – V. 57. – Iss. 8. – P. 472-478.
86. Влияние растворителя на кинетику реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами / А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, П. В. Крупин [и др.] // *Журнал Физической Химии*. – 2000. – Т. 74. – № 11. – С. 2043-2049.
87. Кинетика гибели бензофеноноксида в жидкой фазе / А. М. Назаров, Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан [и др.] // *Известия Академии наук. Серия Химическая*. – 1998. – Т. 47. – № 7. – С. 1329-1332.
88. Губен, И. *Методы органической химии* / И. Губен. – М.: Госхимиздат, 1949. – Т. 4. – 547 с.
89. Granovsky, A. A. Firefly version 7.1.G [электронный ресурс]. – Режим доступа: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
90. CHEMCRAFT.COM Graphical program for visualization of quantum chemistry computations [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemcraftprog.com>.
91. Хемоллюминесценция при деоксигенировании нитрозобензола трифенилфосфином / Е. М. Чайникова, А. Н. Терегулова, В. А. Шамукаев // *Химия высоких энергий*. – 2009. – Т. 43. – № 2. – С. 191-192.
92. Хемиллюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином / В. А. Шамукаев, А. Н. Терегулова, С. С. Остахов [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2013. – Т. 41. – № 1. – С. 66-70.
93. CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Volumes 1 & 2 / Ed. by W. M. Horspool, F. Lenci. – 2nd Edition. – Boca Raton: CRC Press, 2004. – 2904 p.

94. Шамукаев, В. А. Квантово-химическое исследование механизма образования эмиттера хемилюминесценции в реакции нитрозобензола с трифенилфосфином / В. А. Шамукаев, А. Н. Терегулова, Р. Л. Сафиуллин // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20. – № 2. – С. 423-425.
95. Чайникова, Е. М. Изомерные формы нитрозооксидов: электронные спектры и реакционная способность / Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан, Р. Л. Сафиуллин // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 566-571.
96. Кинетика и механизм дезоксигенирования нитрозобензолов соединениями трехвалентного фосфора / В. С. Хурсан, В. А. Шамукаев, Е. М. Чайникова [и др.] // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2013. – № 11. – С. 2477-2486.
97. Хемилюминесцентный метод определения констант скорости реакции триплетных ароматических нитренов / В. А. Шамукаев, Е. М. Чайникова, А. М. Идрисова [и др.] // Химия высоких энергий. – 2018. – Т. 52. – № 2. – С. 109-115.
98. Образование нитрозооксидов при фотоокислении ароматических азидов: анализ продуктов, механизм и кинетические закономерности процесса / Р. Л. Сафиуллин, С. Л. Хурсан, Е. М. Чайникова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – № 4. – С. 680-688.
99. Casal, H. L. Study of Carbonyl Oxide Formation in the Reaction of Singlet Oxygen with Diphenyldiazomethane / H. L. Casal, S. E. Sugamori, J. C. Scaiano // Journal of American Chemical Society. – 1984. – V. 106. – Iss. 24. – P. 7623-7624.
100. Gordon, A. J. The Chemist's Companion / A. J. Gordon, R. A. Ford. – New York: John Wiley & Sons. Incorporated, 1972. – 560 p.
101. Синтез (2E)-[(5E)-1-ацетил-5-(гидроскиимино)-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден]этаноля дезоксигенированием 4-нитрозоацетанилида трифенилфосфином в присутствии кислорода / В. А. Шамукаев, Е. М. Чайникова, А. Н. Терегулова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 3. – С. 666-668.
102. Chainikova, E. Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds by photooxidation of aromatic azides / E. Chainikova, R. Safiullin, L. Spirikhin [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2013. – V. 54. – Iss. 17. – P. 2140-2142.

103. Chainikova, E. 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. Khursan, A. Lobov [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – V. 56. – Iss. 32. – P. 4661-4665.
104. Interplay of Conformational and Chemical Transformations of Ortho-Substituted Aromatic Nitroso Oxides: Experimental and Theoretical Study / E. M. Chainikova, A. R. Yusupova, S. L. Khursan [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 82. – Iss. 15. – P. 7750-7763.