

На правах рукописи



ШАМУКАЕВ ВАДИМ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2021

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

Научный руководитель: **Сафиуллин Рустам Лутфуллович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник, директор Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Зимин Юрий Степанович**
доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Плисс Евгений Моисеевич
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка

Защита диссертации состоится 26 ноября 2021 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69, (УФИХ УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/09/2021_10_shamukaevva-disser.pdf

Автореферат разослан 8 октября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Цыпышева И.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Замещенные нитрены, генерируемые при термолизе и фотолизе азидов или дезоксигенировании нитрогруппы – высокореакционноспособные 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 высокореакционных 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.

Хемилюминесцентным 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 хемилюминесценции и кинетической спектрофотометрии, подтвердила достоверность результатов кинетического анализа.

Впервые показана принципиальная возможность использования явления хемилюминесценции 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 хемилюминесценции в реакции нитрозобензолов с трифенилфосфином. Показана принципиальная возможность использования хемилюминесцентного 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 хемилюминесцентных 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 хемилюминесценции 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В **литературном обзоре** (глава 1) обобщены данные о взаимодействии нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора. Рассмотрена химия нитренов: описаны их электронные структуры, особенности спектроскопического обнаружения, кинетические исследования реакций расширения цикла.

В **экспериментальной части** (глава 2) описаны основные методы исследования: хемилюминесценция, флуоресцентный анализ и импульсный фотолиз. Методики синтеза и очистки реагентов, использованных в работе.

В **обсуждении результатов** (глава 3) приводятся результаты проведенных экспериментов, обосновывается предложенный механизм образования эмиттера хемилюминесценции. Приводятся значения констант скоростей взаимодействия триплетных фенилнитренов с нитрозосоединением и трифенилфосфином, полученные с помощью хемилюминесцентного метода.

1. Взаимодействие нитрозобензолов с трифенилфосфином в присутствии кислорода

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

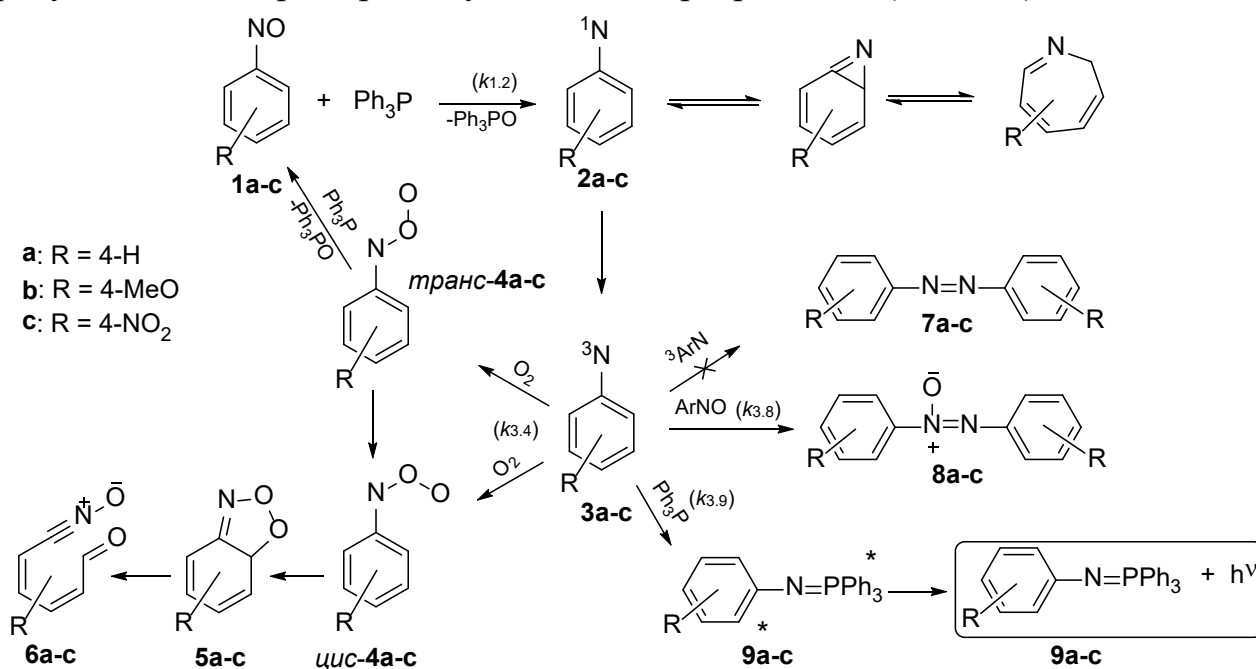


Схема 1

Синглетный нитрен (**2а-с**) либо переходит в основное триплетное состояние (**3а-с**), либо изомеризуется с расширением цикла. Триплетные нитрены способны рекомбинировать (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 (**4а-с**). *Транс*-нитрозооксиды вступают в реакцию с трифенилфосфином с регенерацией нитрозобензолов **1**, поэтому в системе имеет место цепной процесс.

2. Хемилюминесценция в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином

Нами обнаружено, что взаимодействие нитрозобензола, *n*-нитронитрозобензола или *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином (ТФФ) в атмосфере воздуха или аргона сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ), спектры которой для указанных соединений практически совпадают (Рисунок 1). Хемилюминесценция исчезает при замене деоксигенирующего агента – трифенилфосфина на трифенилфосфит.

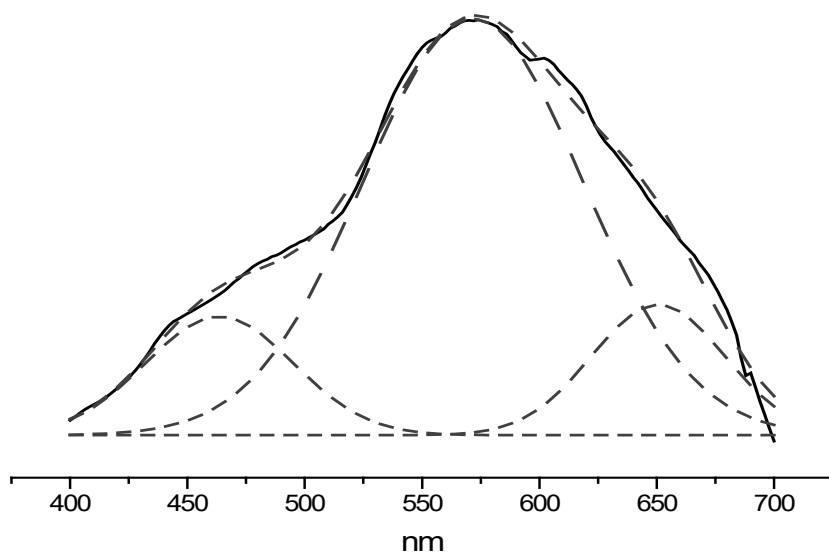


Рисунок 1 – Спектр ХЛ в реакции ТФФ (10^{-2} моль/л) и *n*-CH₃OPhNO (10^{-3} моль/л) в аргоне при 298 К. Разделение пиков произведено методом Гаусса.

При десятикратном и более избытке трифенилфосфина кривая затухания ХЛ в реакции ТФФ с нитрозобензолами **1а-с** с высокой точностью описывается в координатах уравнения реакции первого порядка (Рисунок 2).

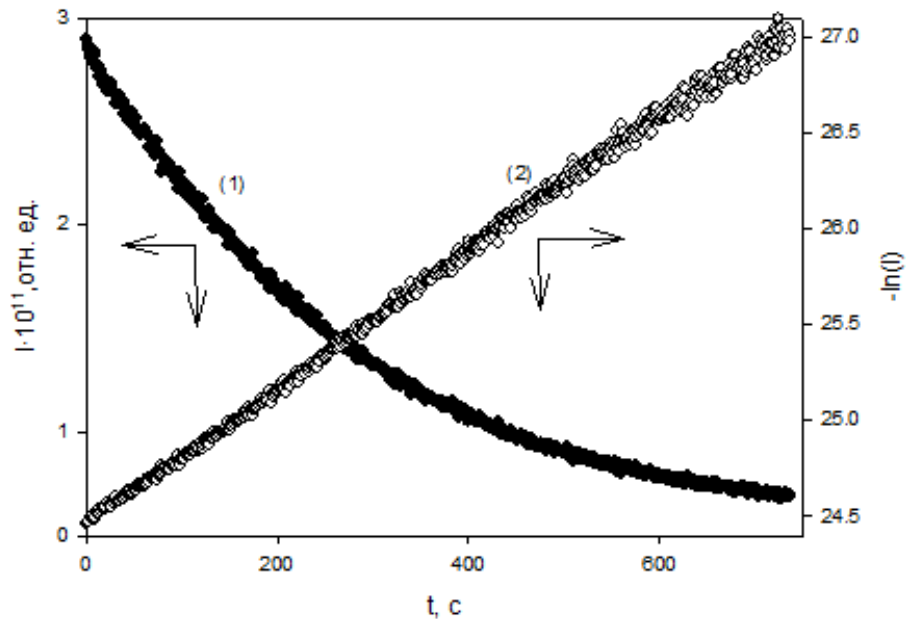


Рисунок 2 – Кривая затухания ХЛ (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) для реакции ТФФ (10^{-2} моль/л) и *n*-CH₃OPhNO (10^{-4} моль/л) на воздухе при 298 К

Наблюдаемая константа скорости затухания ХЛ линейно растет с увеличением концентрации ТФФ (Рисунок 3):

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

Величины эффективных констант скорости расщедования рассчитаны по тангенсу угла наклона зависимостей наблюдаемой константы от концентрации ТФФ.

Полученные значения максимальной интенсивности ХЛ (I_{max}), светосуммы ХЛ (S), наблюдаемых ($k_{\text{набл}}$) и эффективных ($k_{\text{эфф}}$) констант скорости расщедования *n*-X-PhNO представлены в Таблице 1. Константы скорости (k_{lum}) 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 уменьшается в ряду: *n*-нитронитрозобензол (**1c**), нитрозобензол (**1a**), *n*-метоксинитрозобензол (**1b**). Введение электроноакцепторного заместителя NO₂ в *para*-положение PhNO повышает реакционную способность нитрозосоединения, а электронодонорного заместителя MeO – снижает на два порядка.

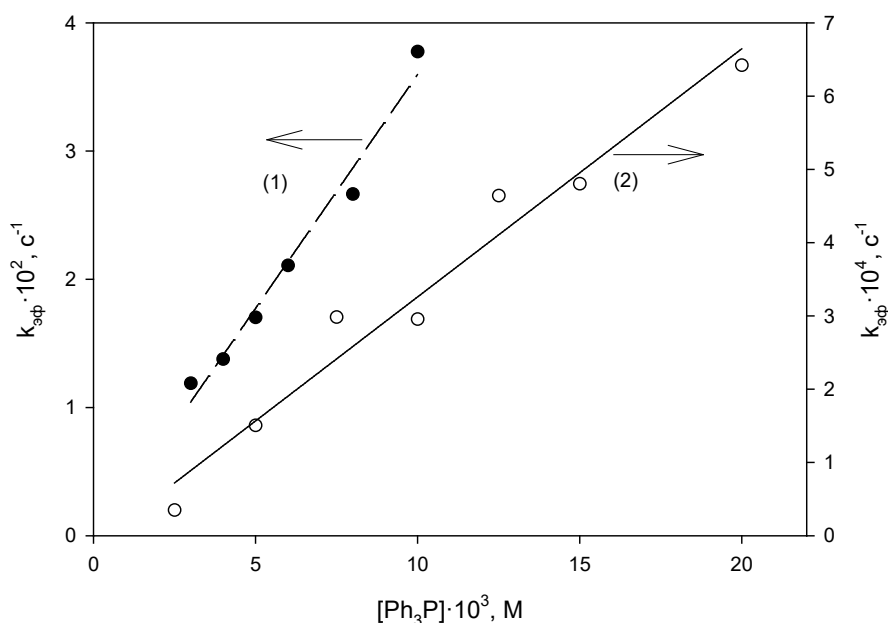


Рисунок 3 – Зависимость эффективной константы скорости затухания ХЛ от концентрации трифенилфосфина, PhNO (1); *n*-CH₃OPhNO (2) (10⁻⁴ моль/л) на воздухе при 298 К

Таблица 1 – Влияние *n*-заместителей в ароматических нитрозосоединениях (**1a-c**) на интенсивность хемилюминесценции в реакции с трифенилфосфином

[Ph ₃ P], моль/л	[<i>n</i> -X-PhNO], моль/л	Среда	I _{max} · 10 ¹¹ , отн. ед.	S · 10 ¹⁰ , отн. ед.	k _{набл} · 10 ² , с ⁻¹	k _{эфф} , (с · моль/л) ⁻¹	k _{лит} , (с · моль/л) ⁻¹
1 · 10 ⁻²	1a (X=H) 1 · 10 ⁻⁴	Воздух	3.2	6.8	3.8	3.8	3.2
		Аргон	13.4	9.6	1.6	1.6	
1 · 10 ⁻³	1c (X=NO ₂) 5 · 10 ⁻⁵	Воздух	20.5	7.9	41	414	—
		Аргон	37.3	12.6	46	463	
1 · 10 ⁻²	1b (X=CH ₃ O) 1 · 10 ⁻³	Воздух	10.2	2598	0.039	0.039	0.02
		Аргон	227.5	58100	0.043	0.043	

3. Зависимость начальной интенсивности хемилюминесценции от концентрации реагирующих веществ и кислорода в реакциях нитробензолов с трифенилфосфином

Изучена зависимость начальной максимальной (интенсивность максимальна в начале реакции) интенсивности ХЛ от концентрации реагирующих веществ и кислорода, присутствующего в реакционной среде, в реакциях нитробензола, *n*-нитронитробензола или *n*-метоксинитробензола с трифенилфосфином.

Найдено, что линейная зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации нитрозосоединения наблюдается только в области малых значений

концентраций: при увеличении концентрации нитрозосоединения величина I_{max} выходит на постоянный уровень (Рисунок 4).

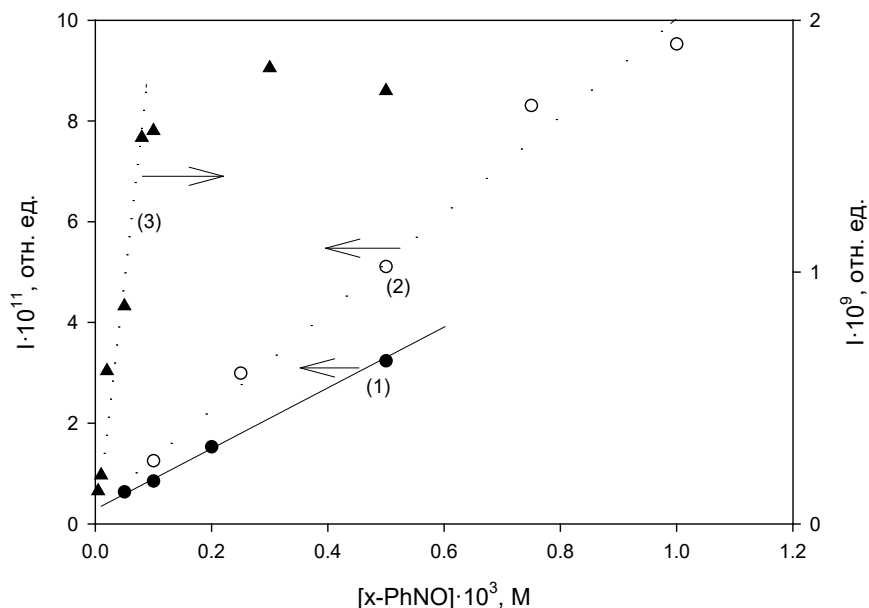


Рисунок 4 – Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации нитрозосоединения (1) PhNO (ТФФ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)), (2) *n*-CH₃OPhNO (ТФФ (10^{-2} моль/л)), (3) *n*-NO₂PhNO (ТФФ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)) на воздухе при 298 К

Обнаружено, что максимальная интенсивность хемилюминесценции пропорциональна квадрату концентрации трифенилфосфина (Рисунок 5) и обратно пропорциональна концентрации кислорода в реакционной среде (Рисунок 6).

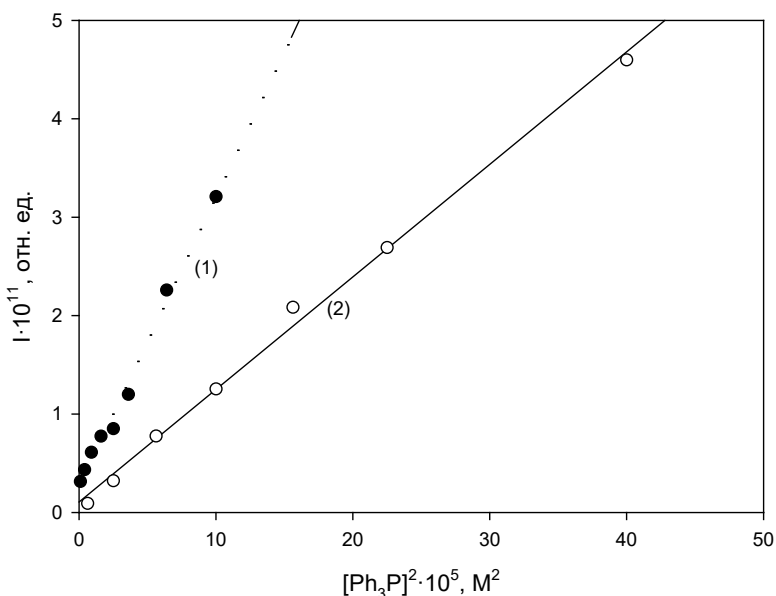


Рисунок 5 – Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от квадрата концентрации ТФФ (1) PhNO; (2) *n*-CH₃OPhNO (10^{-4} моль/л) на воздухе при 298 К

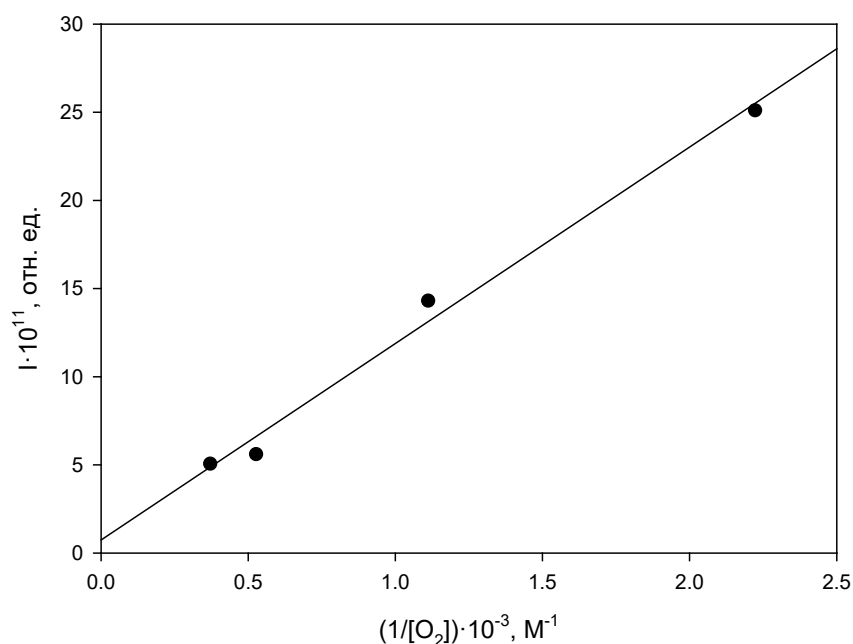


Рисунок 6 – Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от обратной концентрации кислорода в реакции *n*-(CH₃O)PhNO ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с ТФФ (10^{-2} моль/л) при 298 К

4. Флуоресцентный анализ продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином

Для выявления эмиттера ХЛ проведен флуоресцентный анализ продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином в атмосфере аргона. Реакция с *n*-метоксипроизводным была выбрана потому, что сочетает в себе высокую интенсивность и продолжительность затухания ХЛ. При этом деоксигенирование *n*-метоксинитрозобензола трифенилфосфином сопровождается незначительным выходом продуктов осмоления синглетного нитрена, мешающих адекватной интерпретации экспериментальных результатов.

Из Рисунка 1 видно, что максимум интенсивности ХЛ в реакции *n*-метоксинитрозобензола **1b** с трифенилфосфином находится при длине волны 570 нм (563 нм при разделении пиков метом Гаусса), 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 при длине волны 570 нм сохраняется, хотя и не является доминантным, поскольку присутствует полоса испускания с большей интенсивностью с максимумом при длине волны 500 нм. Данный факт свидетельствует о том, что эмиттер ХЛ присутствует в реакционной среде после окончания реакции в аргоне (Рисунок 7). В связи с этим были синтезированы *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилин **9b**, диазобензол

7b, фенилазоксибензол **8b** и записаны их спектры флуоресценции. Флуоресцентный анализ соединений **7b-9b** показал, что максимум флуоресценции в интересующей нас области (560-580 нм) имеется только в спектре *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилина **9b** – продукта взаимодействия триплетного *p*-метоксифенилнитрена с ТФФ (Рисунок 8). Таким образом, *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилины являются наиболее вероятными соединениями, отвечающими за свечение в изученной реакции.

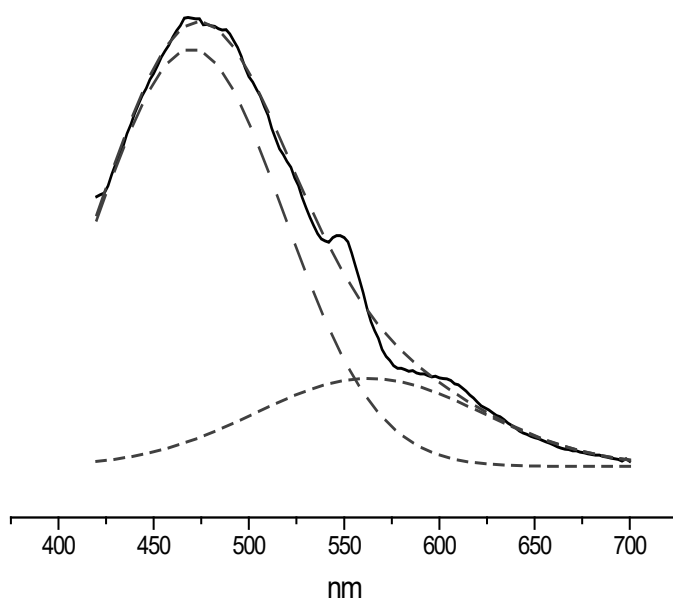


Рисунок 7 – Спектр флуоресценции продуктов реакции ТФФ (10^{-2} моль/л) с *p*- CH_3OPhNO (10^{-3} моль/л) в аргоне, возбуждение светом с $\lambda=260$ нм при 298 К. Разделение пиков произведено методом Гаусса

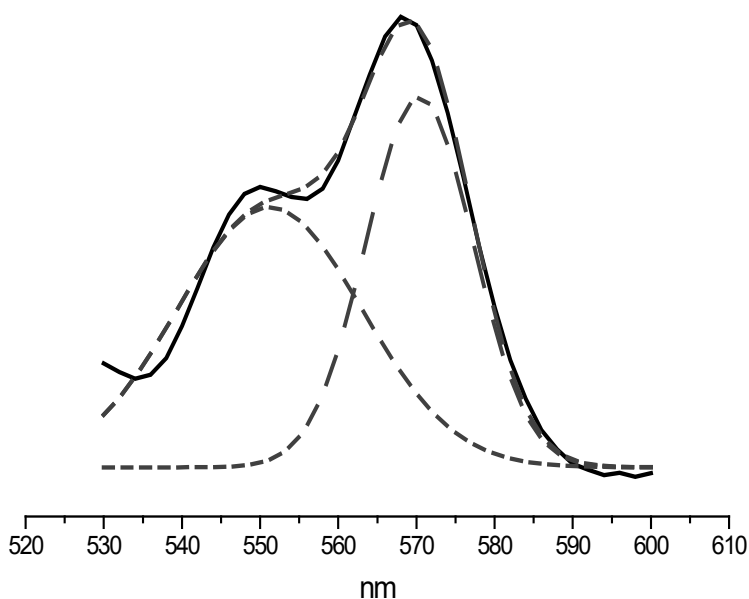


Рисунок 8 – Спектр флуоресценции *p*- $\text{CH}_3\text{OPhNPPPh}_3$ ($3.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л), возбуждение светом с $\lambda=486$ нм при 298 К. Разделение пиков произведено методом Гаусса

5. Механизм образования эмиттера ХЛ в реакциях нитробензолов с трифенилфосфином

Принимая во внимание, что максимальная интенсивность ХЛ пропорциональна скорости образования эмиттера (*N*-трифенилфосфоранилиден)анилина):

$$I_{\max} \sim W_{xl} = k_{3,9} [^3ArN : [Ph_3P]] \quad (1)$$

и, применив принцип квазистационарности для концентрации триплетного нитрена, получаем выражение:

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

Из литературы известна константа скорости перехода синглетной формы фенилнитрена в триплетную, равная $3.2 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$, которая значительно выше константы скорости изучаемой нами реакции. Поэтому можно утверждать, что концентрация триплетного нитрена лимитируется реакцией деоксигенирования нитрозосоединения и тогда:

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

Формула изменения интенсивности свечения ХЛ приобретает следующий вид:

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

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:

$$I_{\max} \sim W_{xl} = \frac{k_{1,2} k_{3,9} [Ph_3P]^2 [ArNO]}{k_{3,8} [ArNO] + k_{3,4} [O_2]} \quad (5)$$

Таким образом, максимальная интенсивность ХЛ в реакции пропорциональна квадрату концентрации ТФФ, обратно пропорциональна концентрации кислорода и при увеличении концентрации нитрозосоединений **1a** с достигает постоянного значения. Полученное уравнение (5) полностью описывает экспериментально полученные зависимости и подтверждает предположение о том, что эмиттером ХЛ в изученной реакции является *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилина с общей структурной формулой **9**.

6. Квантовохимическое обоснование эмиттера хемилюминесценции

Для выявления стадии, ведущей к образованию эмиттера хемилюминесценции, проведен расчет тепловых эффектов реакций ($1 \rightarrow 2$), ($3 \rightarrow 7$), ($3 \rightarrow 8$), ($3 \rightarrow 9$), представленных на схеме 1.

Интенсивность ХЛ возрастает при замене нитрозобензола **1a** на *n*-метокси- или *n*-нитронитрозобензола **1b**, **1c** (Рисунок 4), 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.

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 ($1 \rightarrow 2$), рекомбинация триплетного нитрена ($3 \rightarrow 7$), взаимодействие триплетного нитрена с нитрозосоединением ($3 \rightarrow 8$) или с трифенилфосфином ($3 \rightarrow 9$).

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 2 результатов расчета тепловых эффектов, наиболее энергетически близкой является реакция взаимодействия триплетного нитрена **3a** с трифенилфосфином с образованием *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилина **9a**.

Таблица 2 – 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 9).

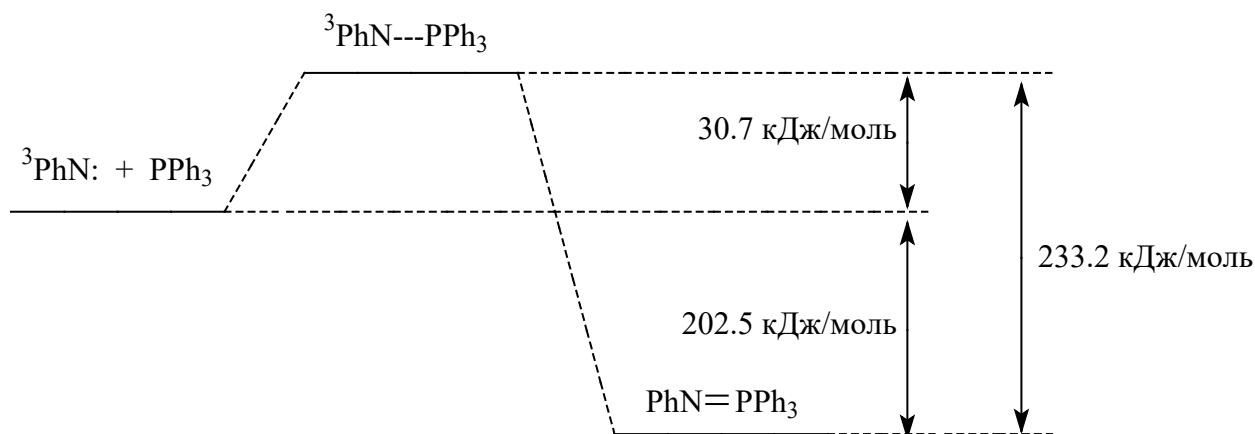


Рисунок 9 – Энергетическая диаграмма взаимодействия триплетного фенилнитрена с ТФФ

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

7. Анализ продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином методом ВЭЖХ

Методом ВЭЖХ среди продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола **1b** и трифенилфосфина в атмосфере аргона в ацетонитриле, предварительно освобожденном от кислорода продувкой аргоном, идентифицирован *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилин **9b** (Рисунок 10).

При проведении реакции в присутствии кислорода зафиксировать образование **9b** нам не удалось. Это объясняется возможным взаимодействием соединения **9b** с *транс*-формой нитрозооксида **4b**, эффективно образующегося в данной реакции в атмосфере кислорода (Рисунок 11).

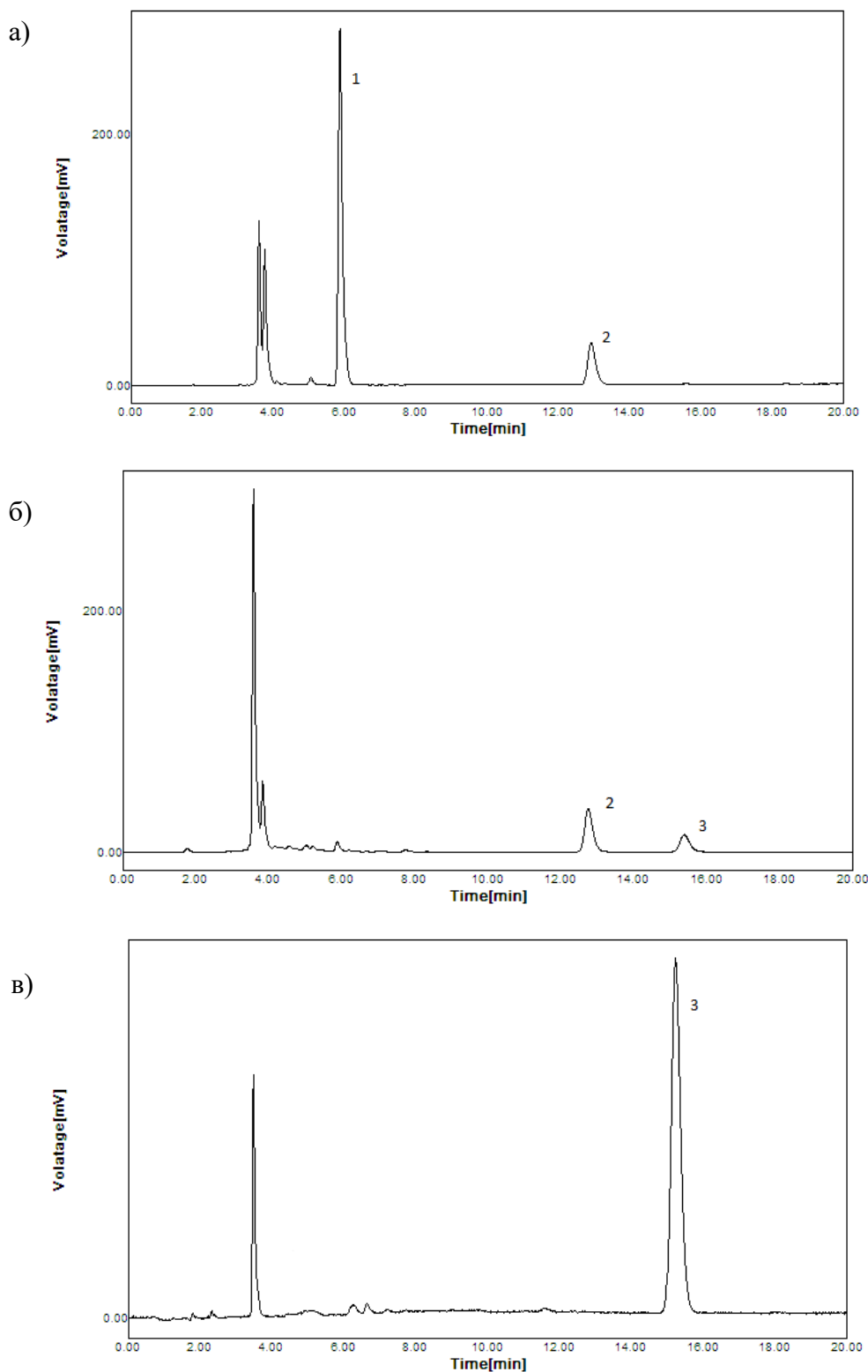


Рисунок 10 – Хроматограммы (а) продуктов реакции $n\text{-CH}_3\text{OPhNO}$ (10^{-3} моль/л) и Ph_3P (10^{-2} моль/л) на воздухе; (б) продуктов реакции $n\text{-CH}_3\text{OPhNO}$ (10^{-3} моль/л) и Ph_3P (10^{-2} моль/л) в атмосфере аргона (продувка 4 часа); (в) $n\text{-CH}_3\text{OPhNPPPh}_3$ (10^{-3} моль/л). 1 – продукт раскрытия цикла, 2 – азоксисоединение **8b**, 3 – N -(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилин **9b**. Подвижная фаза – ацетонитрил/вода – 70/30, длина волны детектирования – 300 нм. Температура 298 К

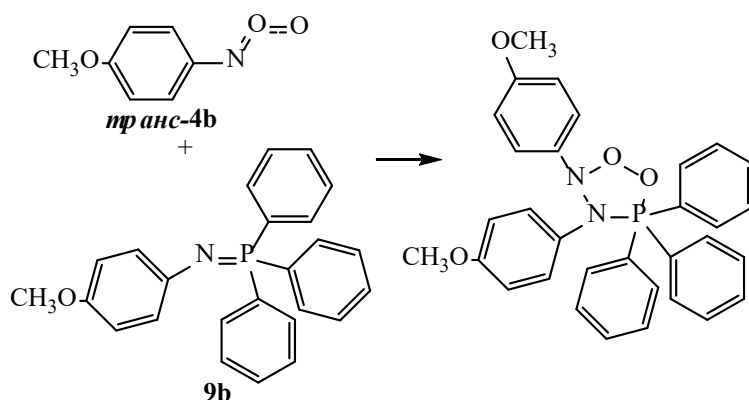


Рисунок 11 – Возможный механизм взаимодействия *n*-метоксифенилнитрозооксида с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b**

Методом импульсного фотолиза исследована зависимость константы скорости гибели *транс*-формы *n*-метоксифенилнитрозооксида **4b** в реакции с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b**. Установлено, что эффективная константа скорости гибели *транс*-нитрозооксида **4b** прямо пропорциональна концентрации **9b** (Рисунок 12). Бимолекулярная константа скорости взаимодействия *транс*-*n*-метоксифенилнитрозооксида **4b** с 4-метоксифенилиминотрифенилфосфином **9b**, рассчитанная из полученной зависимости, составляет $(8.7 \pm 0.7) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$.

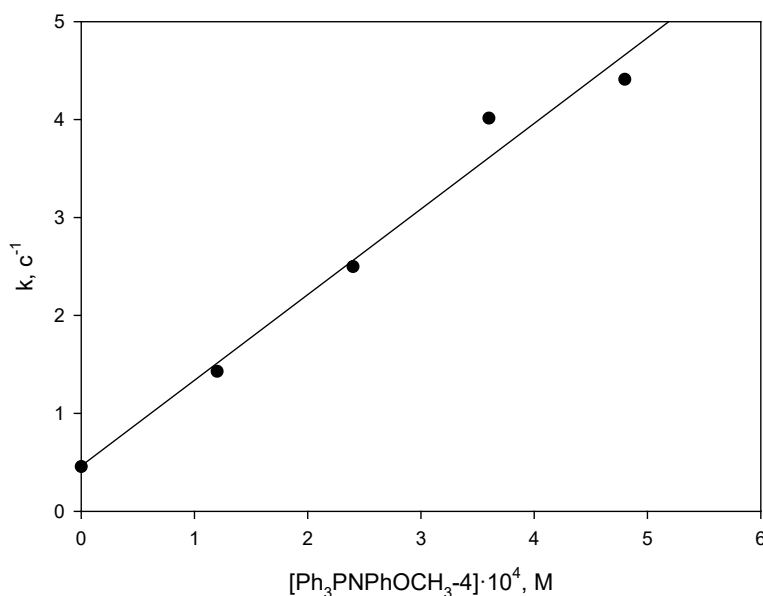


Рисунок 12 – Зависимость эффективной константы скорости взаимодействия *транс*-*n*-метоксифенилнитрозооксида **4b** с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином **9b** при 298 К

Таким образом, результаты анализа продуктов реакции *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином в атмосфере аргона и воздуха согласуются с экспериментальными данными, в которых показано, что эмиттерами свечения являются *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилины **9a-c**, а интенсивность ХЛ минимальна в кислороде.

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

Кинетический анализ схемы процесса (Схема 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-R-C₆H₄)₃P (где, R = MeO, Me, H, F) с *n*-метоксинитрозо- и нитрозобензолами **2b** и **2a**, в котором световая реакция выполняет функцию кинетического индикатора лимитирующей стадии процесса. Слежение за скоростью реакции проводили в условиях значительного избытка концентрации фосфина по сравнению с концентрацией PhNO. Затухание интенсивности ХЛ строго соответствовало экспоненциальному закону. Все измерения проводили в интервале температур 293-323 К. В Таблице 3 представлены результаты вычисления активационных параметров реакции.

Таблица 3 – Активационные параметры реакции нитрозобензолов с триарилфосфинами

Реакция	КСФ		ХЛ	
	log <i>A</i>	<i>E</i> _a , кДж/моль	log <i>A</i>	<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*	–	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
<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄ NO + Ph ₃ P	-1.36*	–	5.6 ± 0.2	40 ± 1

* log*k*, 293 К

Активационные параметры реакции нитрозобензолов с трифенилфосфинами увеличиваются в ряду: три(4-метилфенил)фосфин, трифенилфосфин, три(4-фторфенил)фосфин. Наблюдаемая воспроизводимость

результатов, полученных двумя методами, кинетической спектрофотометрией и ХЛ, подтверждает корректность кинетического анализа схемы ХЛ. Метод ХЛ позволил исследовать температурную зависимость константы скорости реакции для высокоактивных *n*-метоксизамещенных фосфина и нитрозобензола.

9. Определение констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов методом хемилюминесценции

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

$$W_{ХЛ} = \frac{k_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]^2[ArNO]}{k_{3,8}[ArNO] + k_{3,4}[O_2]}. \quad (6)$$

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

$$I_{max} = aW_{ХЛ}^0 = a \frac{k_{1,2}k_{3,9}[Ph_3P]_0^2[ArNO]_0}{k_{3,8}[ArNO]_0 + k_{3,4}[O_2]_0}. \quad (7)$$

Величина, обратная максимальной интенсивности свечения прямо пропорциональна обратной начальной концентрации нитрозосоединения в системе:

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

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

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

или

$$\frac{[ArNO]_0}{I_{max}} = \beta + \alpha[ArNO]_0, \quad (10)$$

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

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

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{k_{3,8}}{k_{3,4}[O_2]_0}. \quad (11)$$

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

9.1 Изучение кинетики реакции нитрена **3b** с кислородом

Активационные параметры реакции триплетного нитрена **3a** с кислородом в ацетонитриле в интервале температур 273-313 К известны из литературы ($\lg A = (9.6 \pm 0.4)$, $E_a = (18 \pm 2)$ 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** на длине волны 440 нм (Рисунок 13). Концентрацию кислорода в растворах рассчитывали исходя из литературных данных по растворимости O_2 в ацетонитриле (7.7×10^{-3} моль/л при 300 К), с учетом парциального давления паров ацетонитрила при каждой температуре.

Кинетические кривые роста оптической плотности, соответствующей нитрозооксиду **4b**, обрабатывали методом нелинейного регрессионного анализа по уравнению

$$A = A_\infty(1 - e^{-k_{эфф}t}) \quad (12)$$

и находили величины $k_{эфф}$, из которых, зная величину концентрации кислорода, рассчитывали константу скорости реакции **3b** + $O_2 \rightarrow$ **4b**. Полученная константа скорости реакции 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**.

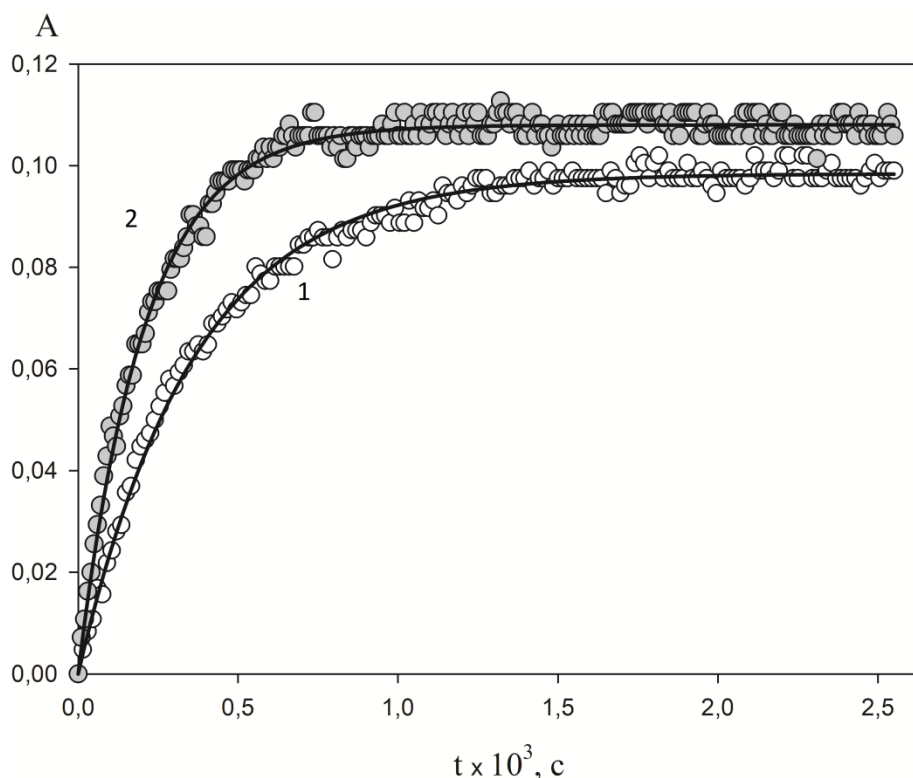


Рисунок 13 – Зависимость оптической плотности нитрозооксида **4b** в реакции **3b** с хлором от времени при 293 К в ацетонитриле (сплошные линии – описание методом нелинейного регрессионного анализа по уравнению 4), зарегистрированные на длине волны 440 нм. (1) – $[\text{O}_2] = 1.66 \times 10^{-3}$ моль/л (воздух); (2) – $[\text{O}_2] = 8.30 \times 10^{-4}$ моль/л (аргон:кислород = 9:1 по объему)

9.2 Изучение кинетических параметров реакции арилнитренов с нитрозобензолами

Проведена серия хемилюминесцентных экспериментов по изучению влияния начальной концентрации нитрозосоединений **1a,b** на максимальную интенсивность свечения. На Рисунке 14 приведены зависимости $[\mathbf{1}]_0/I_{max}$ от $[\mathbf{1}]_0$, 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 10). Используя эти параметры, по уравнению 5 рассчитывали константы скорости $k_{3,8}$ реакции нитренов **3a,b** с исходным нитрозосоединением **1** (схема 1). Полученные величины приведены в Таблице 2. 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.

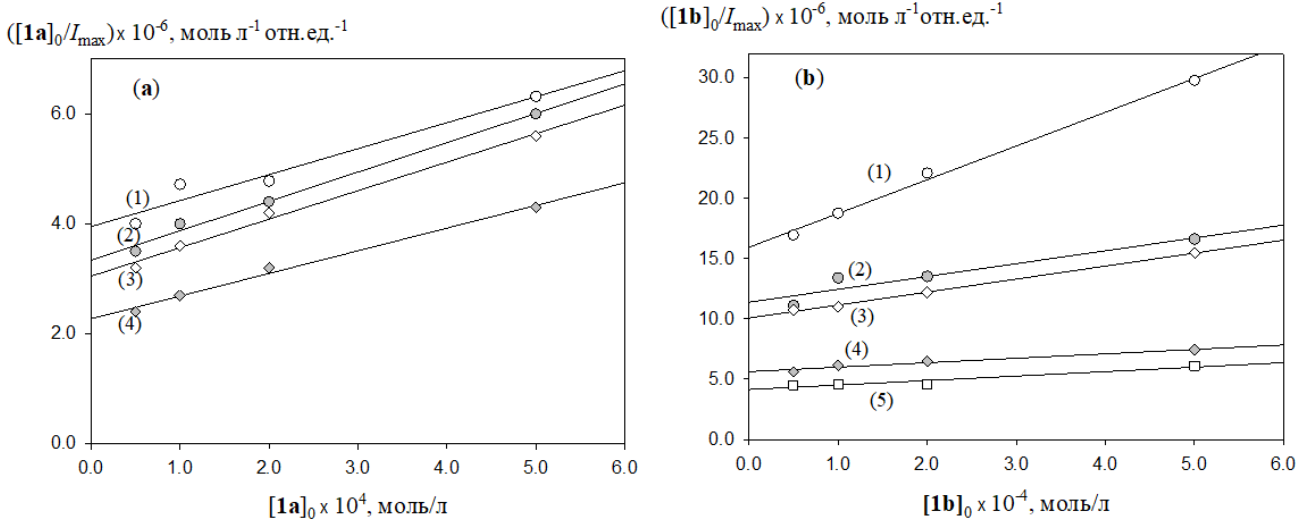


Рисунок 14 – Зависимости, полученные в соответствии с уравнением 10 для реакции $\mathbf{1} + [\text{Ph}_3\text{P}]$; (а) – для $\mathbf{1a}$ при 283 (1), 294 (2), 303 (3) и 313 К (4); (б) – для $\mathbf{1b}$ при 263 (1), 273 (2), 283 (3), 294 (4) и 303 К (5). $[\text{Ph}_3\text{P}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л

9.3 Оценка константы скорости реакции триплетного нитрена $\mathbf{3b}$ с трифенилфосфином ($k_{3.9}$)

Если проводить реакцию дезоксигенирования нитрозобензолов трифенилфосфином в отсутствие кислорода, уравнение 4 зависимости скорости затухания ХЛ от концентрации реагентов приобретает следующий вид:

$$W_{\text{ХЛ}} = \frac{k_{1.2}k_{3.9}[\text{Ph}_3\text{P}]^2[\text{ArNO}]}{k_{3.8}[\text{ArNO}] + k_{3.9}[\text{Ph}_3\text{P}]} \quad (7)$$

Преобразования этого уравнения, аналогичные приведенным выше, приводят к выражению для зависимости $[\text{Ph}_3\text{P}]_0/I_{\text{max}}$ от $1/[\text{Ph}_3\text{P}]_0$:

$$\frac{[\text{Ph}_3\text{P}]_0}{I_{\text{max}}} = \frac{1}{ak_{1.2}[\text{ArNO}]_0} + \frac{k_{3.8}}{ak_{1.2}k_{3.9}[\text{Ph}_3\text{P}]_0} = \gamma + \delta \frac{1}{[\text{Ph}_3\text{P}]_0}, \quad (8)$$

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

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 $\mathbf{1b} + \text{Ph}_3\text{P}$ при комнатной температуре, можно оценить константу скорости $k_{3.9}$, зная величину $k_{3.8}$

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

$k_{3.9}$ равна 1.2×10^4 л моль⁻¹ с⁻¹.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной диссертационной работы изучена хемиллюминесценция 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 хемиллюминесценции – *N*-(трифенилфосфоранилиден)анилин, механизм образования которого подтвержден с помощью квантовохимических расчетов в рамках гибридного приближения теории функционала плотности (UB3LYP6-31G(d)).

Методом хемиллюминесценции 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 хемиллюминесценция, 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 хемиллюминесценция, 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 (UB3LYP6-31G(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 *n*-метоксифенилнитрена с *n*-метоксинитрозобензолом.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Чайникова, Е.М. Хемилюминесценция при деоксигенировании нитрозобензола трифенилфосфином / Е.М. Чайникова, А.Н. Терегулова, **В.А. Шамукаев**, Р.Л. Сафиуллин // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – № 2. – С. 191-192.

2. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином / **В.А. Шамукаев**, А.Н. Терегулова, С.С. Остахов, Р.Л. Сафиуллин // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47 – № 1. – С. 66-70.

3. Хурсан, В.С. Кинетика и механизм дезоксигенирования нитрозобензолов соединениями трехвалентного фосфора / В.С. Хурсан, **В.А. Шамукаев**, Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // Известия АН. Серия Химическая. – 2013. – № 11. – С. 2477-2486.

4. **Шамукаев, В.А.** Квантово-химическое исследование механизма образования эмиттера хемилюминесценции в реакции нитрозобензола с трифинилфосфином / **В.А. Шамукаев**, А.Н. Терегулова, Р.Л. Сафиуллин // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20. – № 2. – С. 423-425.

5. **Шамукаев, В.А.** 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, Р.Л. Сафиуллин // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 3. – С. 666-668.

6. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесцентный метод определения констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов / **В.А. Шамукаев**, Е.М. Чайникова, А.М. Идрисова, Р.Л. Сафиуллин // Химия высоких энергий. – 2018. – Т. 52. – № 2. – С. 109-115.

7. **Шамукаев, В.А.** Поиск хемилюминесцирующей стадии в реакции трифенилфосфина с нитрозобензолом / **В.А. Шамукаев**, М.Р. Талипов, С.С. Остахов, Р.Л. Сафиуллин // Международная конференция по химии: сб. тезисов докладов. Санкт-Петербург, 2009. – С. 314.

8. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесценция азепиновых смол в системе трифенилфосфина с нитрозобензолом / **В.А. Шамукаев**, М.Р. Талипов, Р.Л. Сафиуллин // Всероссийская конференция «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2009. – С. 156.

9. **Шамукаев, В.А.** Экспериментальное исследование закономерностей хемилюминесценции в реакции дезоксигенирования нитрозосоединений ароматическими фосфинами / **В.А. Шамукаев**, Р.Л. Сафиуллин // Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире»: сб. тезисов докладов. Санкт-Петербург, 2011. – С. 478.

10. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесцентное и спектрофотометрическое исследование кинетики реакций ароматических фосфинов с нитрозобензолом / **В.А. Шамукаев**, В.С. Хурсан, А.Н. Терегулова, Р.Л. Сафиуллин // XXX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: сб. тезисов докладов. Московская область, Пансионат «Березки», 2012. – С.85.

11. **Шамукаев, В.А.** Изучение продуктов взаимодействия *пара*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином / **В.А. Шамукаев**, А.Н. Терегулова,

Р.Л. Сафиуллин // IX Всероссийская конференция «Химия и медицина»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2013. – С. 328.

12. **Шамукаев, В.А.** Предполагаемый механизм образования эмиттера хемилюминесценции в реакции нитрозобензола и его *пара*-производных с трифенилфосфином / **В.А. Шамукаев**, А.Н. Терегулова, Р.Л. Сафиуллин // XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: сб. тезисов докладов. Московская область, Пансионат «Березки», 2014. – С. 55.

13. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесцентный метод определения отношений констант скоростей взаимодействия триплетного *n*-метоксифенилнитрена с кислородом, трифенилфосфином и *n*-метоксинитрозобензолом / **В.А. Шамукаев**, Р.Л. Сафиуллин // XXXIII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: сб. тезисов докладов. Московская область, Пансионат «Березки», 2015. – С. 54.

14. **Шамукаев, В.А.** Измерение констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов методом хемилюминесценции / Е.М. Чайникова, Р.Л. Сафиуллин // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: сб. тезисов докладов. Москва, 2018. – С. 151.