

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)

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

*На правах рукописи*

**Юсупова Альфия Равиловна**

Конформационные превращения в ароматических нитрозооксидах

04.06.01 – Химические науки

02.00.04 – Физическая химия

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Уфа – 2019

**Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук**

**Научный руководитель:**

**– Хурсан Сергей Леонидович**

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

**Рецензенты:**

**– Борисов Иван Михайлович,**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии  
Башкирского государственного  
педагогического университета им.  
М. Акмуллы

**– Сабиров Денис Шамилевич,**  
доктор химических наук, доцент,  
заведующий лабораторией  
математической химии Института  
нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Нитрозооксиды - высокореакционные интермедиаты фотоокисления ароматических азидов, образующиеся при взаимодействии нитренов с кислородом. Ароматические нитрозооксиды обладают настолько значительным химическим потенциалом, что способны претерпевать уникальную внутримолекулярную трансформацию, сопровождающуюся разрушением стабильной ароматической системы. В результате данного превращения образуется сопряженный диен, содержащий нитрилоксидную и альдегидную группы на концах молекулы. Нитрилоксиды, представляющие обширную группу 1,3-диполярных соединений, достаточно широко применяются в тонком органическом синтезе для получения гетероциклических соединений. С помощью нитрилоксидов есть возможность построения углеродного скелета органических соединений различных классов. В связи с этим, исследование внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов является актуальной задачей. Также следует отметить, что конформационные превращения  $ArNOO$ , предшествующие описанным выше необратимым химическим трансформациям арилнитрозооксидов, практически не изучены. Конформационные переходы в арилнитрозооксидах могут влиять на экспериментально определяемые кинетические закономерности необратимых реакций. В связи с этим, в выпускной квалификационной работе мы представляем результаты систематического теоретического исследования конформационных превращений ароматических нитрозооксидов. Большое внимание в настоящей работе уделено выбору метода исследования с целью адекватного описания как структурных, так и электронных свойств ароматических нитрозооксидов.

**Цель работы:** провести исследование конформационных превращений ароматических нитрозооксидов.

### **Задачи исследования:**

1. Анализ существующих квантово-химических методов расчета с целью выбора наиболее оптимального для исследования строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов.
2. Исследование конформационных превращений ряда *орто*- и *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов.
3. Исследование влияния растворителя на реакции конформационных превращений

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое теоретическое исследование конформационных превращений ароматических нитрозооксидов. На основании результатов квантово-химического моделирования показано, что характерное время взаимных переходов

между изомерными состояниями ArNOO и времена их жизни сопоставимы. Следовательно, конформационные переходы в арилнитрозооксидах влияют на экспериментально определяемые кинетические закономерности необратимых реакций ArNOO и, при определенных условиях, определяют наблюдаемые константы скорости расщепления арилнитрозооксидов.

**Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.** Результаты, полученные в выпускной квалификационной работе, могут быть использованы при изучении химических свойств нитрозооксидов и нитрилоксидов различного строения.

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

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. DFT методы градиентной коррекции являются оптимальными для точности расчета структурных, энергетических и спектральных свойств нитрозооксидов; кроме того, они экономичны с точки зрения затрат компьютерных и временных ресурсов.

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

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

Основные результаты выпускной квалификационной работы докладывались на II Всероссийской конференции «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах» (Уфа, 2014), VII Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2015), II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2016), IX международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в

естествознании» (Уфа, 2016), XXXIV всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2016).

**Публикации.** По теме выпускной квалификационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в сборниках трудов конференций и тезисы 7 докладов на конференциях.

**Объем и структура работы.** Выпускная квалификационная работа изложена на 84 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 7 рисунков и 19 схем. Состоит из введения, литературного обзора, описания теоретических методик, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (93 наименования).

**Расчеты выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН**

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

### 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Обобщены экспериментальные и теоретические данные об особенностях строения, генерации и идентификации нитрозооксидов. Описаны механизм и кинетика образования и гибели ароматических нитрозооксидов.

### 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проведены на кластерном суперкомпьютере УФИХ УФИЦ РАН в пакете программ Gaussian 09 revision C01, FireflyV.7.1 и CFOURV1.2. Визуализация результатов была выполнена в программе ChemCraft 18. Анализ электронного распределения в рамках теории атомов и молекулах, а также поиск и анализ критических точек лапласиана зарядовой плотности проводили с использованием программного пакета AIMALL 10.05.04.

Расчеты проводились в приближении изолированных молекул методами теории функционала плотности M06-L, mPWPW91, HCTH, OLYP, а также методом объединенных кластеров CCSD(T). Для конструирования волновой функции использованы поляризационные наборы тройного валентного расщепления Даннинга – cc-pVTZ и Попла – 6-311+G(d, p). Проведена полная оптимизация структур *цис*- и *транс*-изомерных форм пероксинитрена и моно-замещенных ароматических нитрозооксидов; оптимизированы структуры переходных состояний конформационных переходов. Все структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи. Соответствие найденных структур минимумам на ППЭ устанавливали по отсутствию отрицательных элементов в диагонализированной матрице Гессе, переходным состояниям – по единственному отрицательному элементу. Поиск переходных состояний (ПС) реакции проводили методом релаксированного сканирования ППЭ по координате реакции. Локализация ПС осуществлялась по алгоритму Берни. Тепловые эффекты реакций и энтальпии активации вычисляли в виде разности абсолютных энтальпий конечного или переходного и начального состояний исследуемого превращения. Абсолютные энтальпии находили в виде суммы полной энергии, энергии нулевых колебаний и термической поправки на изменение энтальпии от нуля до 298 К, последние величины получали из расчетов частот по известным уравнениям

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

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Среди изученных DFT методов функционалы M06-L, mPWPW91, OLYP, HCTH наиболее надежно описывают строение и ИК-спектр *транс*- и *цис*-HNOO (Таблица 1).

Таблица 1 - Геометрические параметры и частоты валентных колебаний пероксинитрена

Метод	$r_{N-O}$	$r_{O-O}$	$r_{N-O} - r_{O-O}$	$\nu_{N-O}$	$\nu_{O-O}$	$\nu_{N-O} - \nu_{O-O}$
	Å			см <sup>-1</sup>		
<i>транс</i> -HNOO						
CCSDT-3(Q <sub>f</sub> ) [4]	1.306	1.286	0.020	1126	1071	55
MR-AQCC(8;7) [82]	1.309	1.297	0.012	–	–	–
CCSD(T)/6-311+G(d,p)	1.304	1.293	0.011	1200	1063	137
CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p) [82]	1.317	1.297	0.020	1118	1044	72
Эксперимент [4]	–	–	–	1092.3	1054.5	38
HCTH	1.282	1.272	0.009	1191	1134	57
mPWPW91	1.297	1.294	0.003	1139	1086	53
OLYP	1.294	1.285	0.009	1156	1115	41
M06-L	1.282	1.278	0.004	1211	1136	75
<i>цис</i> -HNOO						
MR-AQCC(8;7) [82]	1.288	1.318	-0.030			
CCSD(T)/6-311+G(d,p)	1.287	1.306	-0.019	1224	1057	167
CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p) [82]	1.296	1.312	-0.016	1131	1049	82
M06-L	1.262	1.296	-0.034	1267	1096	171
mPWPW91	1.277	1.313	-0.036	1291	1048	243
OLYP	1.275	1.303	-0.028	1209	1081	128
HCTH	1.263	1.290	-0.027	1249	1095	154

Межатомные расстояния  $r$  выражены в Ангстремах, частоты валентных колебаний  $\nu$  – в см<sup>-1</sup>. Во всех случаях, кроме оговоренных, использован базисный набор cc-pVTZ.

Выбранные нами методы адекватно воспроизводят энергии нитрозооксидов и переходных состояний при их переходах друг в друга (Таблица 2).

Таблица 2 - Относительная стабильность изомеров  $\Delta H^\circ$  и энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$  *транс*-*цис* конформационного перехода в пероксинитрене (кДж/моль)

Метод	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger$
	cc-pVTZ		6-311+G(d,p)	
MR-CISD(18;13)+Q [15]	-9.5	109.9	-9.0	106.8
M06-L	-14.4	106.5	-12.7	108.4

mPWPW91	-14.3	109.5	-11.3	108.8
OLYP	-13.9	114.7	-10.2	114.1
НСТН	-13.8	110.8	-10.3	112.9

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{cis} - H^\circ_{trans}; \Delta H^\ddagger = H^\circ_{TS} - H^\circ_{trans}$$

### 3.2 Конформационные переходы в *para*-замещенных фенилнитрозооксидах

Для исследования влияния природы заместителя на соответствующие конформационные превращения в качестве R<sub>1</sub> или R<sub>2</sub> (Схема 1) использован ряд атомов и групп с различной электронодонорной и электроноакцепторной способностью, а именно: -NMe<sub>2</sub>, -MeO, -Me, -Br, -H, -NO<sub>2</sub>.

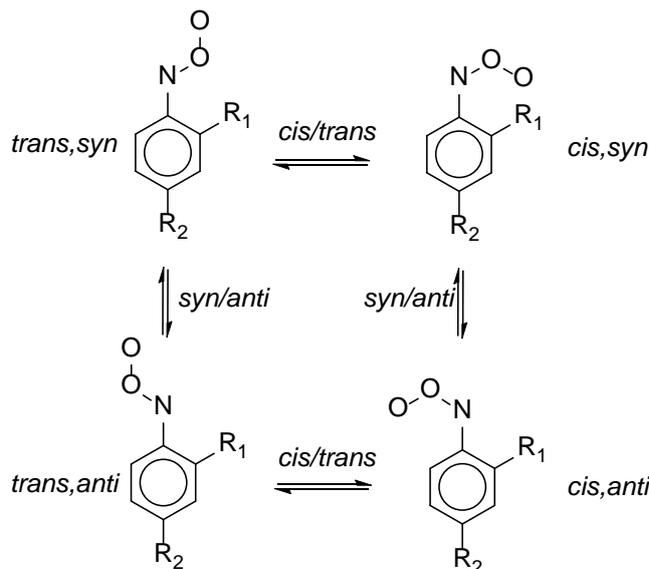


Схема 1 - Конформационные переходы в ароматических нитрозооксидах

Характерной особенностью является слабый, практически незаметный рост энтальпии активации *цис-транс* перехода в ряду от *para*-Me<sub>2</sub>N- до *para*-NO<sub>2</sub>-замещенного фенилнитрозооксида и сильное падение  $\Delta H^\ddagger$  обоих *син-анти* переходов (Рисунок 1).

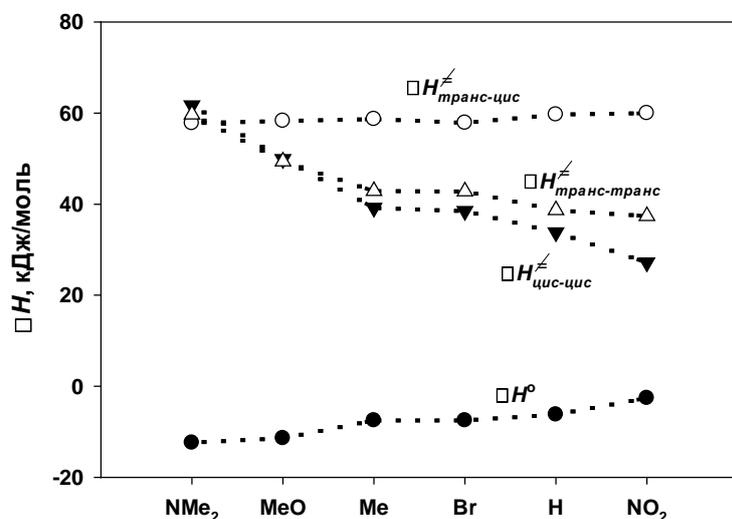


Рисунок 1 - Эффект заместителя на относительные энергии конформационных состояний *para*-замещенных фенилнитрозооксидов. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p)

Значительный рост  $\Delta H^\ddagger_{syn \rightarrow anti}$  в ArNOO, содержащих электронодонорный заместитель, может быть объяснен усилением  $\pi$ -характера связи C-NOO вследствие проявления цвиттер-ионной резонансной структуры (Схема 2), показанной на примере *цис*-изомера *пара*-диметиламинофенилнитрозооксида.

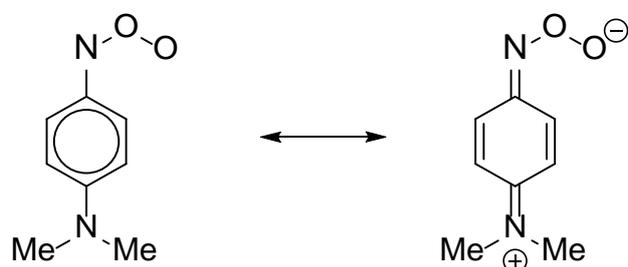


Схема 2 - Цвиттер-ионная резонансная структура в *цис*-изомере *пара*-диметиламинофенилнитрозооксида

### 3.3 Влияние растворителя

Установлено, что рост диэлектрической проницаемости растворителя приводит к сближению энтальпий *цис*- и *транс*-форм и к росту энтальпий конформационных переходов. Причина заключается более эффективной стабилизацией *транс*-изомера растворителем. Наиболее выраженный эффект растворитель оказывает на *пара*-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO, строение которого предполагает наибольший вклад цвиттер-ионных резонансных состояний в изученном ряду нитрозооксидов.

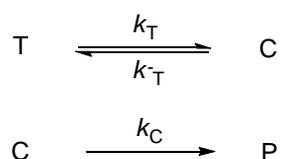
Таблица 3 - Влияние растворителя на относительную стабильность изомеров  $\Delta H^\circ$  и энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  (кДж/моль) конформационных переходов в *пара*-фенилнитрозооксидах. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM. \*

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

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

### 3.4 Кинетический анализ и активационный барьер *транс-цис* конформационного превращения

С целью установления соответствия результатов наших расчетов с экспериментом проведен формально-кинетический анализ схемы, описывающей необратимое расхождение арилнитрозооксидов в реальных экспериментальных условиях. В отсутствие третьего компонента оба изомера находятся в конформационном равновесии, но необратимо расходуется только *цис*-ArNOO:



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

Экспериментально для описания кинетики этого процесса было адаптировано пятипараметровое биэкспоненциальное уравнение

$$A = A_{\infty} + A_0^I \exp(-k_I t) + A_0^{II} \exp(-k_{II} t), \quad (1)$$

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

Аналитическое решение системы уравнений в терминах оптической плотности получено с помощью программы Maple 12.0. Форма аналитического решения совпадает с уравнением (1). Параметры данного уравнения определяются выражениями:

$$A_{\infty} = (C_0 + T_0) \varepsilon_P l,$$

где  $C_0$  и  $T_0$  – начальные концентрации **C** и **T**;  $\varepsilon_P$  – коэффициент экстинкции продукта,  $l$  – длина оптического пути;

$$k_I = 0.5(\sigma - \delta), \quad k_{II} = 0.5(\sigma + \delta)$$

$$\sigma = k_T + k_{-T} + k_C, \quad \delta = [(k_C + k_{-T} - k_T)^2 - 4k_T k_{-T}]^{1/2}$$

Начальные оптические плотности  $A_0^I$ ,  $A_0^{II}$  имеют сложный вид.

Наши расчетные данные свидетельствуют, что *цис*-ArNOO в большинстве случаев стабильнее *транс*-ArNOO ( $\Delta H^\circ < 0$ ) или, по крайней мере, стабильность изомеров сопоставима. Предполагая, что  $A$ -факторы обоих направлений *цис-транс* перехода сопоставимы, получим очевидное соотношение  $k_T \geq k_{-T}$ . С другой стороны, поскольку скорость гибели *цис*-ArNOO заметно превышает скорость гибели *транс*-формы  $k_C > k_T$ , можно предположить, что

$k_C \gg k_T$ . С таким допущением аналитическое решение для Уравнения 1 существенно упрощается, сохраняя при этом биэкспоненциальный вид:

$$k_I = k_T, \quad k_{II} = k_C$$

$$A_0^I = \frac{T_0 l (k_T \varepsilon_T - k_C \varepsilon_T - k_T \varepsilon_C + k_C \varepsilon_P)}{k_T - k_C}$$

$$A_0^{II} = \frac{C_0 l (\varepsilon_C - \varepsilon_P) (k_T - k_C) + T_0 l (\varepsilon_C - \varepsilon_P) k_T}{k_T - k_C}$$

где  $\varepsilon_T$  и  $\varepsilon_C$  – коэффициенты экстинкции изомерных форм ArNOO. Из вида уравнения для  $A_0^I$  и  $A_0^{II}$  следует, что при увеличении отношения  $k_C/k_T$  данные параметры стремятся к

$$\lim_{k_C/k_T \rightarrow \infty} A_0^I = T_0 \varepsilon_T l = A_0^T,$$

$$\lim_{k_C/k_T \rightarrow \infty} A_0^{II} = C_0 \varepsilon_C l = A_0^C,$$

Таким образом, скорость гибели *транс*-ArNOO определяется скоростью *транс-цис* конформационного перехода. Следовательно, экспериментально определяемая энергия активации константы скорости  $k_T$  соответствует активационному барьеру этого перехода. Единственным, но очень показательным исключением является  $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ . В полярном ацетонитриле при комнатной температуре гибель ArNOO протекает совершенно по бимолекулярному механизму, что объясняется низкой величиной энергии активации.

### 3.5 Конформационные переходы в *орто*-замещенных фенилнитрозооксидах

Для таких ArNOO набор конформационных переходов (Схема 1) является полным и требует расчета четырех устойчивых состояний и четырех седловых точек конформационных превращений. Показано (Таблица 4), что для ArNOO с *син*-ориентированными заместителями наблюдается предпочтительное образования *цис*-конформера в нитрозооксидах с самыми сильными электронодонорным ( $\text{NMe}_2$ ) и электроноакцепторным ( $\text{NO}_2$ ) заместителями. Причина данного эффекта состоит в том, что объемные заместители, сохраняющие в *пара*-замещенных ArNOO планарность молекулы, вынуждены разворачиваться по связи C-N в *орто*-замещенных арилнитрозооксидах, снижая стерическое отталкивание. Дополнительным фактором стабилизации *син-цис*-изомера является взаимодействие терминального атома кислорода нитрозооксидной группы и атома азота диметиламинного и нитро-заместителя. В частности, AIM анализ распределения электронной плотности свидетельствует о существовании связевой критической точки КТ(3, -1) между указанными атомами. Для остальных ArNOO *транс*-изомер несколько более стабилен. В *анти*-формах нитрозооксидов *цис*- и *транс*-изомеры примерно одинаковы по стабильности. Эффект растворителя и в *син*-, и в *анти*-форме такой же, как в *пара*-ArNOO.

Вследствие стерического взаимодействия величина  $\Delta H^\ddagger_{trans \rightarrow cis}$  для нитрозооксидов с *син*-ориентированными заместителями возрастает (на 4.0 ÷ 9.0 кДж/моль) и незначительно снижается для *анти*-формы. Электронный эффект заместителя для данного конформационного перехода незначителен, как это наблюдалось и для *пара*-ArNOO (Рисунок 1). Активационный барьер *син-анти*-переходов для обоих изомеров при наличии заместителя в *орто*-положении существенно ниже, чем для 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO, вследствие нарушения планарности нитрозооксида.

Таблица 4 - Влияние растворителя на относительную стабильность изомеров  $\Delta H^\circ$  и энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  (кДж/моль) конформационных переходов в *орто*-фенилнитрозооксидах. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEFPCM \*

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

\*  $\Delta H^\circ_{cis} = H^\circ_{cis-syn} - H^\circ_{cis-anti}$ , \*\*  $\Delta H^\circ_{trans} = H^\circ_{trans-syn} - H^\circ_{trans-anti}$ ,

Исследование конформационного потенциала монозамещенных арилнитрозооксидов прежде всего позволяет нам предсказать доминирующие направления дальнейшего их превращения. Для оценки заселенности конформационных форм арилнитрозооксидов в зависимости от природы заместителя и условий проведения реакции проведена оценка констант скоростей всех конформационных превращений. По величинам  $k$  было определено время, за которое происходит достижение конформационного равновесия по  $\tau = (k_+ + k_-)^{-1}$ , где  $k_+$  и  $k_-$  – константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно. Обратная величина константы скорости соответствует времени  $t$ , по истечении которого данные конформационные формы претерпевают дальнейшие превращения (Таблица 5).

Таблица 5 - Сравнение времен релаксации  $\tau$  \* конформационных переходов и времен жизни  $t$  *транс*- и *цис*-изомеров *пара*-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO (растворитель – *n*-гексан).

$\tau$  или  $t$ , \_\_\_\_\_ R \_\_\_\_\_

c	-NMe <sub>2</sub>	-OMe	-Me	-Br	-H	-NO <sub>2</sub>
$\tau_{trans-cis}$	0.03	0.02	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.016	$5.8 \cdot 10^{-3}$
$\tau_{cis-cis}$	0.29	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-8}$
$\tau_{trans-trans}$	0.25	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$
$t_{trans}$	0.1	1.0	3.8 **	3.6 **	3.3 **	–
$t_{cis}$	0.5	0.2				

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

Сравнив данные  $\tau$  и  $t$  обоих изомеров можно сделать следующий вывод: концентрации *транс*- и *цис*-форм исследуемых 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO достигают своих равновесных значений прежде чем произойдет их гибель.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое теоретическое исследование конформационных превращений ароматических нитрозооксидов, предшествующих необратимым химическим трансформациям арилнитрозооксидов. Тестирование различных методов теории функционала плотности позволило выбрать функционалы M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH, которые наиболее надежно описывают строение, спектральные и энергетические свойства как простейшего нитрозооксида – пероксинитрена, так и ароматических нитрозооксидов ArNOO.

2. Локализованы все устойчивые состояния изученных *орто*- и *пара*-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO (R = NMe<sub>2</sub>, MeO, Me, Br, H, NO<sub>2</sub>), а также седловые точки (переходные состояния) всех конформационных превращений. В обеих связях, определяющих конформационный потенциал арилнитрозооксидов, присутствует заметный вклад  $\pi$ -связывания вследствие наличия трехцентровой 4 $\pi$ -электронной системы нитрозооксида (-NOO) и ее сопряжения с  $\pi$ -ароматической системой. В результате этого  $\pi$ -связывания вращение вокруг связей C-N и N-O ограничено значительными конформационными барьерами. В частности, найдено, что энтальпия активации *транс-цис* конформационного перехода малочувствительна к природе заместителя в бензольном кольце и для *пара*-ArNOO находится в интервале 58 – 60 кДж/моль.

3. *Орто*-заместитель оказывает незначительное влияние на величину  $\Delta H^\ddagger_{trans \rightarrow cis}$ , повышая его на ~5 кДж/моль в *син*-изомерах и понижая на ~3 кДж/моль в *анти*-изомерах *орто*-ArNOO. Учет влияния растворителя в рамках модели IEFPCM показывает рост  $\Delta H^\ddagger_{trans \rightarrow cis}$  на 5 – 15 кДж/моль при переходе от газовой фазы к растворителям различной полярности (*n*-гексан, бензол, ацетонитрил). Максимальные значения активационного барьера *транс-цис* конформационного перехода в наиболее полярном растворителе (ацетонитрил) объясняются более эффективной сольватацией исходного конформера, распределение электронной плотности в котором проявляет частично цвиттер-ионный характер, по сравнению со стабилизацией растворителем менее полярного бирадикального переходного состояния. В

противоположность *транс-цис* переходу, величина конформационного *син-анти* барьера испытывает значительное влияние заместителя в ароматическом кольце, причем усиление электроноакцепторных свойств заместителя снижает  $\Delta H^\ddagger_{syn \rightarrow anti}$ . Масштаб эффекта – от 62 и 44 кДж/моль (газовая фаза, R = NMe<sub>2</sub>, *пара*- и *орто*-изомеры соответственно) до 27 и 10 кДж/моль (R = NO<sub>2</sub>). С ростом полярности растворителя *син-анти* барьер увеличивается. Растворитель оказывает схожий с *транс-цис* барьером эффект на  $\Delta H^\ddagger_{syn \rightarrow anti}$  как по величине, так и по механизму проявления эффекта.

4. Наиболее благоприятными условиями образования *цис*-формы 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO являются: проведение реакции в неполярной среде и наличие электронодонорного заместителя. В случае R<sub>2</sub>=OMe образованию *цис*-формы способствует проведение реакции в растворителях как с высокой, так и низкой диэлектрической проницаемостью. В остальных случаях в сильно полярной среде образуются как *цис*-, так и *транс*-изомеры. С усилением электроноакцепторной способности заместителя количество *транс*-формы увеличивается. А сильнополярный растворитель только усиливает этот эффект.

5. В *орто*-замещенных арилнитрозооксидах ввиду существенно различного стерического и электронного влияния заместителей на активационные барьеры *транс-цис* и *син-анти* конформационных переходов для большинства арилнитрозооксидов справедливо соотношение  $\Delta H^\ddagger_{trans \rightarrow cis} \gg \Delta H^\ddagger_{syn \rightarrow anti}$  (кроме сильных электронодоноров). Это означает, что во временной шкале реакции гибели нитрозооксидов будет устанавливаться *син-анти* равновесие. Следовательно, при анализе кинетики и продуктов превращения ArNOO необходимо учитывать конкуренцию реакций *орто*-циклизации *цис*-ArNOO по двум направлениям, приводящим к различным продуктам.

**Основное содержание выпускной квалификационной работы изложено в следующих публикациях:**

1. **Yusupova A.R.**, Safiullin R.L., Khursan S.L. Conformational Transformations in Aromatic Nitroso Oxides. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120 (28), 5693–5705.
2. **Юсупова А.Р.**, Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Изучение строения, энергии и спектральных свойств арилнитрозооксидов методами теории функционала плотности. *Бутлеровские сообщения*. **2016**. Т.47. №8. С.14-22.
3. Chainikova E. M., **Yusupova A.R.**, Khursan S.L., Teregulova A.N., Lobov A.N., Abdullin M.F., Enikeeva L.V., Gubaydullin I.M., Safiullin R.L. Interplay of Conformational and Chemical Transformations of ortho-Substituted Aromatic Nitroso Oxides: Experimental and Theoretical Study. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82 (15), 7750–7763

4. Chainikova E. M., Khursan S.L., **Yusupova A.R.**, Lobov A.N., Abdullin M.F., Safiullin R.L. On the mechanism for the photooxidation of aromatic azides containing a secondary N–H bond: A sequence of intramolecular transformations with the formation of heterocyclic oximes. *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59(34), 3267-3271
5. **Юсупова А.Р.**, Панкратьев Е.Ю., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Влияние заместителей на активационный барьер орто-циклизации ароматических нитрозооксидов // Сборник статей и тезисов II всероссийской конференции «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах», ИФМК УНЦ РАН. Уфа. – 2014. – С.
6. **Юсупова А.Р.**, Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Выбор метода расчета для исследования структур и реакций с участием нитрозооксидов // Сборник статей и тезисов VII всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново. – 2015. - С.386
7. Бурцева Е.С., **Юсупова А.Р.**, Хурсан С.Л. *Орто*-циклизация фенилнитрозооксида // Сборник статей и тезисов II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа.- 2016. - С.228.
8. Еникеева Л.В., **Юсупова А.Р.**, Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений 2,4-диметоксифенилнитрозооксида // Сборник статей и тезисов IX международной школы- конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании. Уфа. – 2016. - С.168.
9. **Юсупова А.Р.**, Еникеева Л.В., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Кинетическое моделирование внутримолекулярных превращений *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов // Сборник статей и тезисов XXXIV всероссийской школа-симпозиума молодых ученых по химической кинетики. Москва. – 2016. - С. 59.
10. **Юсупова А.Р.**, Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Исследование внутримолекулярных трансформаций пара-пирролфенилнитрозооксида // Сборник тезисов научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова. Казань. - 2018. – С.192.
11. Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан, **А. Р. Юсупова**, А. Н. Лобов, М. Ф. Абдуллин, Р. Л. Сафиуллин. О механизме фотоокисления ароматических азидов, содержащих вторичную N-H-связь: последовательность внутримолекулярных превращений с образованием гетероциклических оксимов // Сборник тезисов открытого конкурса-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров. Москва. – 2018. - С.117.