

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

Яруллин Айдар Римович

**БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ С УЧАСТИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ
НИТРОЗООКСИДОВ**

04.06.01 – Химические науки

Физическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа – 2023

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,
главный научный сотрудник, заместитель
директора по науке Уфимского Института
химии - обособленного структурного
подразделения Федерального
государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской
академии наук

Рецензенты:

Анисимова Виктория Ивановна
Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Общей химической технологии»,
Федерального государственного
бюджетного научного учреждения высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Якупова Люция Рифгатовна
кандидат химических наук, доцент, старший
научный сотрудник лаборатории
химической кинетики Уфимского
Института химии - обособленного
структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской
академии наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ароматические нитрозооксиды (ArNOO) являются важными промежуточными соединениями, которые претерпевают каскад превращений, в результате которого образуется широкий спектр различных соединений. Это связано с высокой реакционной способностью ароматических нитрозооксидов, которые могут подвергаться различным внутримолекулярным трансформациям через *орто*-циклизацию с раскрытием цикла и образованием непредельных нитрилоксидов, а также взаимодействовать с непредельными соединениями, образуя соединения различной структуры. В то время как механизм *орто*-циклизации был подробно изучен во множестве экспериментальных и теоретических исследованиях, бимолекулярные трансформации требуют дальнейшего изучения. Хотя в литературе имеется несколько экспериментальных работ по изучению кинетики реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями, механизм их взаимодействия с ArNOO требует более подробного изучения. Исследование реакционной способности арилнитрозооксидов в бимолекулярных реакциях представляет интерес для сравнения с реакционной способностью их изоэлектронных аналогов - озона OOO и карбонилксидов R₂COO. Эти соединения, также являющиеся представителями 1,3-перокси-диполей, обладают высокой химической активностью по отношению к непредельным соединениям.

Изучение механизма бимолекулярных реакций ароматических нитрозооксидов необходимо для понимания закономерностей образования продуктов реакции и позволит в будущем изменять условия проведения реакции для получения нужных соединений с потенциально полезными свойствами, включая биоактивность. Кроме того, эта информация имеет фундаментальное научное значение для более глубокого понимания механизма 1,3-диполярного циклоприсоединения в других реакционных системах.

Цель работы. Исследование реакционной способности ароматических нитрозооксидов и их производных в бимолекулярных трансформациях.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Квантовохимическим композитным методом G4 провести оценку стандартных газофазных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) ряда *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов.
2. Оценить реакционную способность *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов через энтальпию изомеризации в соответствующее нитросоединение.
3. Анализ реакционной способности ароматических нитрозооксидов в реакциях с непредельными соединениями в приближении M06L/6-311+G(d,p).

4. Установить наиболее вероятный механизм образования продуктов реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами.
5. Исследовать механизм реакции непредельных нитрилоксидов, генерируемых фотоокислением ароматических нитрозооксидов, с ацетонитрилом методом M06L/6-311+G(d,p).
6. Проследить взаимосвязь «структура-реакционная способность» в реакции [3+2]-циклизации нитрилоксида с ацетонитрилом.

Степень разработанности темы:

Ароматические нитрозооксиды (ArNOO) являются важными промежуточными соединениями в каскаде превращений, которые приводят к образованию разнообразных соединений. Арилнитрозооксиды обладают высокой реакционной способностью и могут претерпевать различные внутримолекулярные трансформации, включая *орто*-циклизацию с образованием непредельных нитрилоксидов, а также взаимодействие с непредельными соединениями, что приводит к образованию соединений различной структуры. Механизм *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов хорошо изучен, однако бимолекулярные трансформации требуют дальнейшего исследования. Несмотря на то, что в литературе имеется несколько работ, посвященных изучению кинетики реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями, механизм их взаимодействия с ArNOO требует более подробного изучения. Реакционная способность арилнитрозооксидов в бимолекулярных реакциях представляет интерес для сравнения с реакционной способностью озона OOO и карбонилоксидов R₂COO, которые являются изоэлектронными аналогами нитрозооксидов.

Изучение механизма бимолекулярных реакций ароматических нитрозооксидов необходимо для понимания образования продуктов реакции и позволит оптимизировать условия проведения реакции для получения нужных соединений с потенциально полезными свойствами, включая биоактивность. Кроме того, эта информация имеет фундаментальное научное значение для более глубокого понимания механизма 1,3-диполярного циклоприсоединения в других реакционных системах.

Научная новизна. Методами квантовой химии проведена оценка энтальпий образования 13 *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов. Получено соотношение для экспресс-оценки энтальпии образования *мета*-замещенных арилнитрозооксидов с использованием гамметовских констант заместителей.

Установлен детальный механизм реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами, который в зависимости от строения олефина и, в меньшей степени, арилнитрозооксида

представляет собой (3+2)-циклизацию реагентов или моноцентровую нуклеофильную атаку терминального атома кислорода арилнитрозооксида на электрон-дефицитный олефин. Выявлены факторы смены механизма, впервые обнаружено, что поляризация С=C связи олефина резко ускоряет его реакцию с ArNOO.

Выявлены факторы, влияющие на реакционную способность нитрилоксидов, генерируемых из ароматических нитрозооксидов, в реакции с ацетонитрилом. Определен активационный барьер этой реакции, испытывающий значительный мезомерный эффект заместителя в зависимости от его положения в нитрилоксиде.

Объекты исследования.

Для оценки стандартных газофазных энтальпий образования были выбраны 13 *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов во всех возможных изомерных формах.

Механизм бимолекулярной реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами изучалось на примере двух двух модельных ArNOO – 4-R-C₆H₄NOO, с *пара*-заместителем, проявляющим сильные электронодонорные (R = Me₂N) или электроноакцепторные свойства (R = -NO₂). В качестве сорреагентов выбран исчерпывающий модельный ряд олефинов – этилен и его производные с заместителями донорной (-Me) и акцепторной (-CN) природы. При изучении механизма реакции ацетонитрила с нитрилоксидами, структуру последних брали на основе ранее 18 изученных ароматических нитрозооксидов, а также модельные нитрилоксиды, содержащие заместители с сильно выраженными электронодонорными ЭД (-NMe₂, -OMe) и электроноакцепторными ЭА (-CN, -NO₂) свойствами во всех возможных положениях.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы для выбора оптимальных условий реакции с целью получения разнообразных гетероциклических структур в ходе трансформаций ароматических нитрозооксидов. Результаты работы имеют фундаментальное значение для понимания закономерностей 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием 1,3-перокси-диполей.

Методология и методы исследования. Для оценки энтальпий образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов был использован композитный метод G4. Расчеты были выполнены через переход от абсолютных энтальпий соединений к их энтальпиям образования с использованием референсных реакций. Результаты расчетов позволяют оценить энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов и их термодинамическую нестабильность. При изучении бимолекулярных трансформаций использован метод Миннесотского функционала M06L в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления. Расчеты проведены для условий газовой фазы, за исключением некоторых случаев.

Контрольные расчеты подтвердили стабильность волновой функции исследуемых соединений. Величина ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE) была незначительной. Для расчета энергии комплексообразования включена дисперсионная поправка Гримми GD3. Локализованные переходные состояния реакции арилнитрозооксидов с непредельными соединениями подтверждены наличием единственной мнимой частоты. Расчеты также включали определение стандартных энтальпий и свободных энергий Гиббса, а также сродства к электрону и потенциала ионизации олефинов. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными позволило оценить погрешность расчета. Результаты исследования свидетельствуют о высокой надежности используемого метода расчета для описания реакционной способности нитрозооксидов при их взаимодействии с олефинами. Все расчеты проведены с использованием программного обеспечения Gaussian 09 Revision C.01.

Положения, выносимые на защиту

Экспресс-оценка определения энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов через константу Гаммета.

Двойственная природа механизма бимолекулярной реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями либо как (3+2)-согласованное циклоприсоединение, либо как одноцентровая нуклеофильная атака терминального атома ArNOO на атом углерода олефина при выполнении совокупности факторов: ArNOO с сильным электронодонорным заместителем в ароматическом кольце, непредельное соединение со значительно обедненной электронной плотностью на C=C связи, полярный растворитель.

Поляризация C=C связи олефина значительно снижает энергию активации реакции арилнитрозооксидов с непредельными соединениями.

Энтальпия активации реакции [3+2]-циклизации нитрилоксидов с ацетонитрилом напрямую зависит от строения исходного нитрооксида, из которого сгенерирован нитрилоксид. Показано, что электронодонорный заместитель в *para*-положении и/или электроноакцепторный в *meta*-положении способны снижать энергию активации.

Степень достоверности. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме расчетных данных, полученных с использованием высокоточных квантово-химических методов, подтверждена корреляцией с экспериментальными литературными данными.

Апробация работы.

Результаты работы представлены на 3 конференциях:

1. Всероссийская молодежная конференция «Современные достижения химии в работах молодых ученых», 5-7 ноября 2019 года, г.Уфа.

2. XVI Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» 28-29 ноября 2022 года, г. Уфа, с. 61.

3. III Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых». 31 мая – 2 июля 2023 года, г. Уфа, с. 67

Личный вклад автора состоит в выполнении квантово-химических расчетов, анализе данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации. По материалам НКР опубликованы 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ, тезисы 3 докладов на всероссийских конференциях.

Объем и структура диссертации. НКР состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Объем составляет 86 страниц компьютерного набора, которая включает 8 схем, 22 рисунков. Список цитируемой литературы состоит из 72 наименований.

Работа выполнена в лаборатории химической физики УфИХ УФИЦ РАН в соответствии с планом научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН по теме госзадания на 2022-24г.г. «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (регистрационный № 0197-2022-0021) и госзадания на 2019-21г.г. «Экспериментальное изучение и теоретическое моделирование закономерностей образования, трансформации и проявления биологической активности N,O гетероциклических интермедиатов в фото- и биохимических процессах» (регистрационный № 0246-2019-0020).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность Сергею Леонидовичу Хурсану за наставления и помощь на всем протяжении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава (литературный обзор) посвящена обзору теоретических методов исследования молекулярной энергетики органических соединений.

Во второй главе представлены используемые методы расчетов, методология определения энергетики циклических соединений.

В третьей главе представлены результаты выполненного исследования. В пункте 3.1 главы представлены результаты оценки энтальпии образования 13 *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов, их сравнение с *пара*-замещенными, а также соотношение для экспресс-оценки энтальпии образования через константу Гаммета. В пункте 3.2 представлены результаты исследования механизма ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями, а также механизм образования продуктов данной реакции. В пункте 3.3. представлены результаты моделирования реакции непредельных нитрилоксидов, генерируемых из соответствующих ароматических нитрозооксидов с ацетонитилом.

1. Энтальпия образования как оценка реакционной способности *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов

Оценку $\Delta_f H^\circ$ *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов осуществляли композитным методом G4. Расчет энтальпии образования 13 *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов (рис. 1) выполняли по методике работы для *пара*-замещенных арилнитрозооксидов через переход от абсолютных G4 энтальпий соединений к их энтальпиям образования с использованием вспомогательных референсных реакций: *цис-транс* изомеризации ArNOO

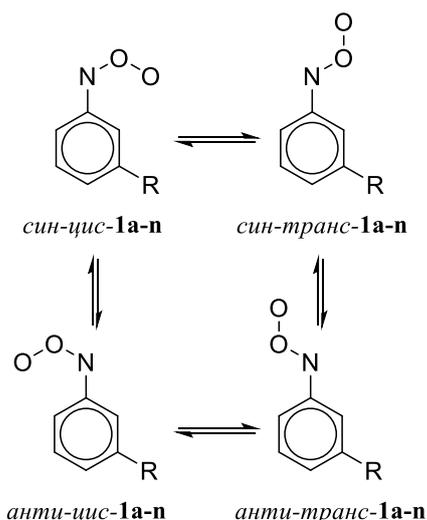


изомеризации нитрооксида **1a-n** в соответствующее нитро-соединение **2a-n**



а также гомодесмотической реакции (ГДР) с референсными соединениями C₆H₅R **4a-n**





R = H (**a**), NO₂ (**b**), (CH₃)₂N (**c**), F (**d**), Cl (**e**), CH₃ (**f**), C₂H₅ (**g**), CH₃O (**h**), CH₂=CH (**i**), NO (**j**), CH₃C(O) (**k**), CN (**l**), C₆H₅ (**m**), CH₂C₆H₅ (**n**).

Рисунок 1. Изомерные формы изученных ароматических нитрозооксидов.

Близкие значения энтальпий гомодесмотической реакции (3) в табл. 1 указывают на сходство строения исходных и конечных соединений, что важно для надежности сравнительного метода оценки энтальпий органических соединений. Кроме того, заметно, что $\Delta_r H^\circ(3)$ практически одинакова для всех четырех изомеров мета-замещенного ароматического нитрозооксида, независимо от заместителя в ароматическом кольце. Это указывает на близость энтальпий образования изомеров и на то, что стерическое отталкивание нитрооксидной группы и заместителя R незначительно, даже для объемных заместителей в **1c**, **1m** и **1n**.

	R в ArNOO	<i>син-цис</i>	<i>син-транс</i>	<i>анти-цис</i>	<i>анти-транс</i>	σ_m
1a	H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00
1b	NO ₂	-13.0	-12.5	-12.6	-12.7	0.71
1c	(CH ₃) ₂ N	4.2	5.2	3.2	4.7	-0.16
1d	F	-6.1	-5.4	-7.0	-6.4	0.34
1e	Cl	-5.8	-5.3	-6.1	-5.7	0.37
1f	CH ₃	1.6	2.0	2.1	1.7	-0.07
1g	C ₂ H ₅	-1.4	-1.0	-0.9	-1.6	-0.04*
1h	CH ₃ O	2.3	2.8	1.2	1.0	0.05*
1i	CH ₂ =CH	-0.4	0.1	0.2	-0.2	0.06
1j	NO	-8.9	-8.8	-8.5	-9.3	0.62
1k	CH ₃ C(O)	-1.6	-3.6	-2.7	-3.4	0.28*
1l	CN	-11.2	-11.2	-11.3	-11.1	0.56
1m	C ₆ H ₅	0.2	0.4	0.3	0.4	0.06
1n	C ₆ H ₅ CH ₂	2.3	2.3	2.4	1.8	-0.08

*Величина σ_m , приведенная в литературе, по-видимому, ненадежна. Использовано значение, оцененное по уравнению: $\sigma_m = 0.971 \times \sigma_F(\text{FNMR}) + 0.473 \times \sigma_R(\text{FNMR}) - 0.036$.

Значения энтальпий гомодесмотической реакции указывают на сходство строения исходных и конечных соединений. Близость энтальпий образования изомеров *мета*-замещенного ароматического нитрозооксида свидетельствует о незначительном стерическом отталкивании заместителей. Разница энтальпий *цис*- и *транс*-изомеров и *син*- и *анти*-форм *мета*-замещенных соединений мала. Зависимость энтальпий от гамметовских констант заместителей наблюдается как для *пара*-, так и для *мета*-замещенных соединений.

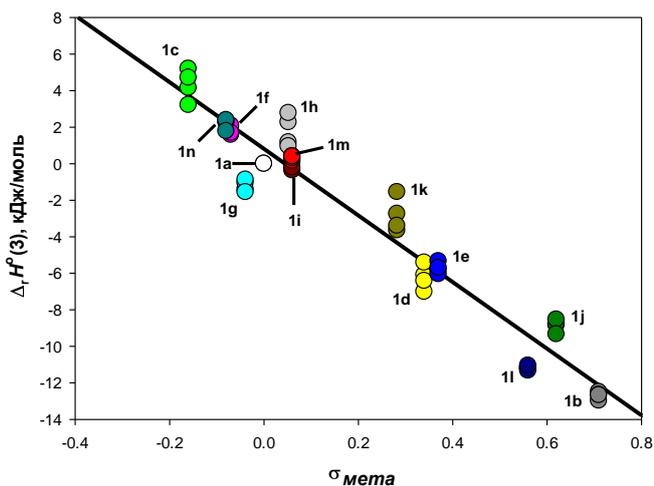


Рисунок 2. Корреляция энтальпий гомодесмотической реакции (3) и констант Гаммета для *мета*-заместителей в бензольном кольце арилнитрозооксидов **1a-n**.

Если известен тепловой эффект формального процесса (3), то можно использовать закон Гесса и известные энтальпии образования C_6H_6 , C_6H_5NOO и замещенного бензола C_6H_5R , чтобы рассчитать стандартные газофазные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов $\Delta_f H^\circ(1b-n)$ (табл. 2). Все найденные величины велики и положительны, что показывает нестабильность и высокую реакционную способность $ArNOO$. Однако, поскольку величина $\Delta_f H^\circ$ (зависит от молекулярного состава органического соединения, целесообразно выразить энтальпию образования $m-RC_6H_4NOO$ через энтальпию образования родственной структуры, а именно – соответствующего ароматического соединения C_6H_5R . В уравнении (3) энтальпии образования бензола и фенилнитрозооксида являются постоянными величинами. Тогда, используя отсечение и угловой коэффициент зависимости, представленной на рис. 2, можно получить уравнение, связывающее искомые величины:

$$\Delta_f H^\circ(m-RC_6H_4NOO) = \Delta_f H^\circ(C_6H_5R) + (252.9 \pm 4.3) + (18.3 \pm 0.7) \times \sigma_m \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Видно, что $m-RC_6H_4NOO$ примерно на $253 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ термодинамически менее стабилен, чем соответствующий C_6H_5R . Последнее слагаемое можно рассматривать как поправку на электронные свойства заместителя R, в изученном ряду оно изменяется от +13 (NO_2) до -3 ($(CH_3)_2N$) $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Приведенное уравнение охватывает широкий диапазон σ_m констант Гаммета

(-0.15 - +0.71), что позволяет рекомендовать его для экспресс-оценки $\Delta_f H^\circ$ *m*-RC₆H₄NOO различного строения, исходя из более доступной $\Delta_f H^\circ$ (производного бензола).

Таблица 4. Энтальпии реакции изомеризации (2), энтальпии образования референсных соединений C₆H₅R и *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов, кДж·моль⁻¹, расчет методом G4.

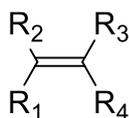
	R	$\Delta_f H^\circ(2)$	$\Delta_f H^\circ(C_6H_5R)^a$	$\Delta_f H^\circ(1)^b$				Δ^c
				<i>c-ц</i>	<i>c-т</i>	<i>a-ц</i>	<i>a-т</i>	
a	H ^a	-278.5 ± 0.6	83.23 ± 0.22	336.9	337.5	336.9	337.5	4.3
b	NO ₂	-277.8 ± 0.6	62.1 ± 1.4	328.7	328.9	328.4	329.0	4.5
c	(CH ₃) ₂ N	-277.6 ± 0.2	100.5 ± 3.4	350.0	349.6	350.9	350.1	5.5
d	F	-277.7 ± 0.4	-115.09 ± 0.88	144.6	144.6	145.6	145.6	4.4
e	Cl	-277.8 ± 0.5	52.32 ± 0.61	311.8	311.9	312.0	312.3	4.3
f	CH ₃	-278.0 ± 0.9	50.08 ± 0.32	302.1	302.3	301.6	302.7	4.3
g	C ₂ H ₅	-278.2 ± 0.5	29.91 ± 0.54	285.0	285.2	284.4	285.7	4.3
h	CH ₃ O	-277.6 ± 0.6	-72.54 ± 0.79	178.8	178.9	179.9	180.8	4.4
i	CH ₂ =CH	-277.8 ± 1.3	148.5 ± 0.54	402.5	402.7	401.9	403.0	4.3
j	NO	-277.3 ± 0.3	199.7 ± 1.2	462.2	462.7	461.9	463.3	4.5
k	CH ₃ C(O)	-277.8 ± 0.3	-84.7 ± 1.0	170.5	173.2	171.7	173.0	4.4
l	CN	-277.3 ± 0.6	215.87 ± 0.93	480.7	481.3	480.8	481.2	4.4
m	C ₆ H ₅	-278.5 ± 0.6	178.9 ± 1.1	432.4	432.7	432.2	432.8	4.4
n	C ₆ H ₅ CH ₂	-277.8 ± 0.6	165 ± 2.2	416.3	417.0	416.2	417.5	4.8

^a взято из литературы; ^b *c* – *син*, *a* – *анти*, *ц* – *цис*, *т* – *транс*; ^c Δ – погрешность определения $\Delta_f H^\circ(1)$.

Энтальпии гомодесмотической реакции свидетельствуют о сходстве строения исходных и конечных соединений. Близость энтальпий образования изомеров *мета*-замещенного ароматического нитрозооксида указывает на незначительное стерическое отталкивание заместителей. Разница энтальпий *цис*- и *транс*-изомеров и *син*- и *анти*-форм *мета*-замещенных соединений незначительна. Зависимость энтальпий от гамметовских констант заместителей наблюдается как для *пара*-, так и для *мета*-замещенных соединений.

2. 1,3-Диполярное циклоприсоединение ароматических нитрозооксидов к олефинам

Детальное исследование механизма взаимодействия ароматических нитрозооксидов с олефинами было изучено на примере двух модельных *пара*-замещенных нитрозооксидов *p*-R-C₆H₄NOO (где R = -NMe₂(**1o**) или -NO₂(**1p**)). В качестве сореагентов выбраны 11 модельных метил- и циан-замещенных олефинов:



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
-CN	-CN	-CN	-CN	4a
-CN	-CN	-CN	-H	4b
-CN	-H	-CN	-H	4c
-CN	-CN	-H	-H	4d
-CN	-H	-H	-H	4e
-H	-H	-H	-H	4f
-Me	-H	-H	-H	4g
-Me	-Me	-H	-H	4h
-Me	-H	-Me	-H	4i
-Me	-Me	-Me	-H	4j
-Me	-Me	-Me	-Me	4k

С помощью DFT-сканирования ППЭ были найдены ключевые стационарные точки поверхности реакции - переходные состояния и межмолекулярные комплексы $ArNOO \cdots Ol$, где Ol - олефин. Исследованы все возможные направления реакции для несимметричных олефинов, а также способы ориентации $ArNOO$ по $C=C$ связи в комплексе и переходных состояниях. Основной структурный мотив комплексов - координация $ArNOO$ и Ol в параллельных плоскостях. Взаимодействие 4π электронной системы нитрозооксида с π связью олефина обуславливает стэкинг-конформацию комплексов. В ряду CN-замещенных олефинов также наблюдается стэкинг-контакт между π системами нитрильной группы олефина и ароматического кольца нитрозооксида, что увеличивает энергию связывания реагентов.

Исследование комплексов, образующихся при взаимодействии олефинов с нитрозооксидом, показало, что энергии образования комплексов зависят от электронных свойств реагентов. Наименее стабильный комплекс образуется с незамещенным этиленом, а с ростом числа метильных и нитрильных заместителей энергия образования комплексов уменьшается. Электрондефицитные алкены образуют более прочные комплексы с нитрозооксидом, чем электроннасыщенные этилены. Структура комплексов благоприятна для дальнейшего взаимодействия нитрозооксида с олефином. Обнаруженная структурная закономерность свидетельствует о важности электронных эффектов в этом взаимодействии. Расчет активационных барьеров реакции также подтвердил влияние электронных эффектов на реакционную способность.

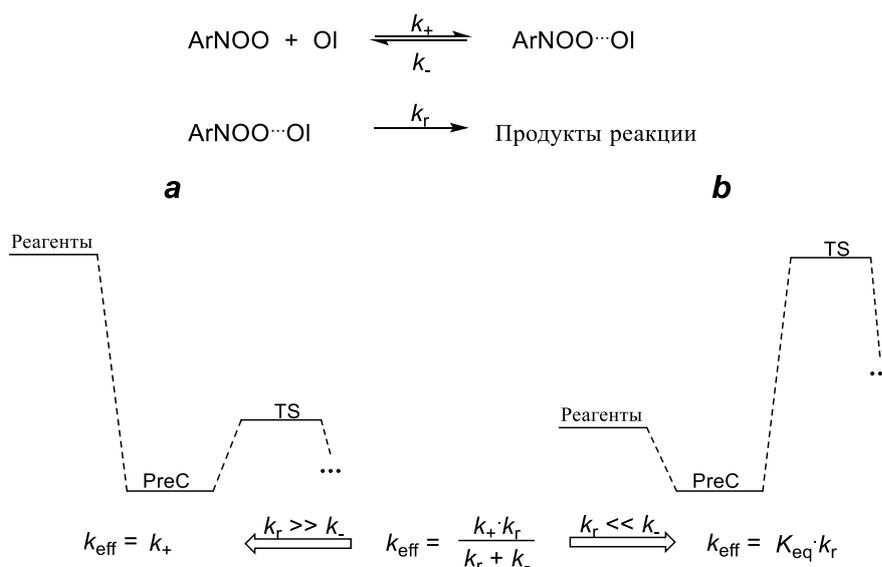


Рисунок 4. Схематическое представление возможных профилей ППЭ для реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами.

В первом случае реакция происходит очень быстро и не имеет активационного барьера. Скорость реакции ограничивается только диффузией реагентов и образованием предреакционного комплекса. Кинетические исследования подтверждают, что константа скорости реакции очень высока.

Во втором случае реакция является активационной, и константа скорости определяется высотой активационного барьера элементарной стадии. Энергия активации реакции была определена на примере взаимодействия двух веществ. Экспериментальные значения констант скорости соответствуют реакциям с умеренно высоким активационным барьером.

Таким образом, в первом случае реакция протекает очень быстро, практически без активационного барьера, а во втором случае реакция требует преодоления активационного барьера и её скорость определяется высотой этого барьера.

Таблица 5. Энергетические (ΔH , ΔG , кДж/моль; $\Delta \epsilon$, а.е.) и структурные (Δr , Å) характеристики взаимодействия ароматических нитрозооксида **1o** с модельными олефинами.

олефин	$\Delta H^{\circ a}$	$\Delta G^{\circ a}$	$\Delta H^{\ddagger b}$	$\Delta G^{\ddagger b}$	Δr^c	$\Delta \epsilon_1^d$	$\Delta \epsilon_2^d$	Δq^e
<i>trans</i>-4-Me₂N-C₆H₄NOO								
4a	-60.9	-15.5	-42.5	15.1	0.94	0.022	-0.191	-0.577
4b	-62.5	-12.0	-57.8	0.9	0.85	-0.009	-0.178	-0.443
4c	-39.4	-0.1	-8.5	49.3	0.77	-0.045	-0.162	-0.311
4d	-52.3	-5.8	-45.1	11.1	0.74	-0.053	-0.166	-0.303
4e	-29.5	13.4	-11.2	46.6	0.74	-0.098	-0.144	-0.191
4f	-7.7	20.6	31.7	85.2	0.21	-0.161	-0.125	0.028
4g	-17.0	25.2	26.7	80.2	0.13	-0.173	-0.105	0.037

4h	-16.6	25.9	23.9	82.5	0.42	-0.177	-0.093	0.102
4i	-15.6	25.7	17.6	76.5	0.25	-0.184	-0.088	0.116
4j	-22.1	21.0	8.7	68.6	0.32	-0.188	-0.077	0.170
2k	-32.2	20.4	0.5	64.9	0.28	-0.186	-0.068	0.166

^a Энтальпия и свободная энергия Гиббса образования комплекса; ^b Термодинамические активационные параметры, рассчитанные относительно исходных соединений; ^c Разность длин связей C-N и C-O в переходном состоянии; ^d Энергетическая щель между граничными орбиталями ВЗМО(ArNOO) - НСМО(OI) = $\Delta\varepsilon_1$ и ВЗМО(OI) - НСМО(ArNOO) = $\Delta\varepsilon_2$; ^e Эффективный суммарный заряд на атомах олефина в переходном состоянии, анализ по Малликену;

Анализ механизма реакции. Формальная кинетика не содержит информации о механизме реакции, однако его можно определить, изучая изменения неравновесных термодинамических характеристик реакции (ΔH^\ddagger и ΔG^\ddagger) в зависимости от реакционных индексов, представленных в табл. 5. Энтропийные потери, связанные с образованием упорядоченных PreRC и ПС, примерно одинаковы для всех пар взаимодействия ArNOO с олефинами, что подтверждается одинаковым изменением энтальпии и свободной энергии Гиббса при изменении строения олефина. Для упрощения анализа мы рассматриваем связь ΔH^\ddagger с реакционными индексами, с пониманием, что аналогичные тенденции проявляются и для ΔG^\ddagger .

1. Геометрический индекс Δr представляет собой разность длин образующихся в переходном состоянии связей C...N и C...O, что позволит судить о степени синхронности циклоприсоединения ArNOO к олефину. Так найдено, что в ряду метил-замещенных этилена **4f-k** параметр Δr практически постоянен. Это означает, что при реакции ArNOO с электроннасыщенными олефинами образуются связи C-N и C-O одновременно, что является характерным для механизма синхронного (3+2) циклоприсоединения. Иная картина наблюдается при взаимодействии ArNOO с нитрил-замещенными этиленами **4a-e**.

При реакции с донорным нитрозооксидом **1o** наблюдается последовательное уменьшение индекса Δr от тетрацианэтилена **4a** до акрилонитрила **4e** в диапазоне от 0.94 до 0.74 Å (табл. 5). Такой тренд сохраняется и для нитрозооксида **1p**, хотя степень асинхронности ПС менее выражена (0.75 → 0.52 Å). Эти полученные результаты указывают на то, что реакция **1o,p** с **4a-e** может проходить как асинхронное (3+2) циклоприсоединение или как одноцентровый процесс.

Этот вывод подтверждается сканированием ППЭ реакции ArNOO с непредельными соединениями вдоль собственной координаты реакции, соответствующей мнимой частоте ПС. В результате сканирования поверхности потенциальной энергии было обнаружено, что профиль реакции имеет только одну седловую точку между реагентами и продуктом для реакции **1o** с этиленом **4f** и фумаронитрилом **4c**. Это указывает на то, что реакция ArNOO с непредельными

соединениями проходит по механизму (3+2)-циклоприсоединения диоксазолидином. Однако степень асинхронности переходных состояний и кривизна поверхности потенциальной энергии различаются в зависимости от используемых соединений. В случае этилена **4f** происходит синхронное циклоприсоединение, а в случае фумаронитрила **4c** - асинхронное циклоприсоединение. Эти результаты подтверждают вывод о возможности реакции ArNOO с нитрил-замещенными этиленами проходить как асинхронное (3+2) циклоприсоединение или как одноцентровый процесс. На рисунке 5 показаны расчеты IRC. Сводя кратко, результаты расчетов IRC показывают, что в реакции **1o** + **4f** сокращение новообразованных связей C-O и C-N происходит скоординированным образом, с небольшим и слабым изменением на всем пути реакции. С другой стороны, в реакции **1o** + **4c** образование связи C-O происходит первым, за которым следует небольшое сокращение связи C-N. Вторая фаза асинхронной циклизации характеризуется уменьшением длины связи C-N и небольшим укреплением связи C-O. В случае реакции **1o** + **4d** имеет место примерно такой же вид корреляционной кривой, однако эта реакция отличается от описанных выше. После прохождения седловой точки реакция завершается образованием связи C-O, при этом межатомное расстояние C...N остается слишком большим для полноценной ковалентной связи. Профиль IRC этой реакции соответствует образованию интермедиата с цвиттерионной структурой. Такие интермедиаты могут циклизиться в диоксазолидин или подвергаться деструкции по связи O-O, что изменяет механизм реакции. Продукты отличаются от реакции циклоприсоединения.

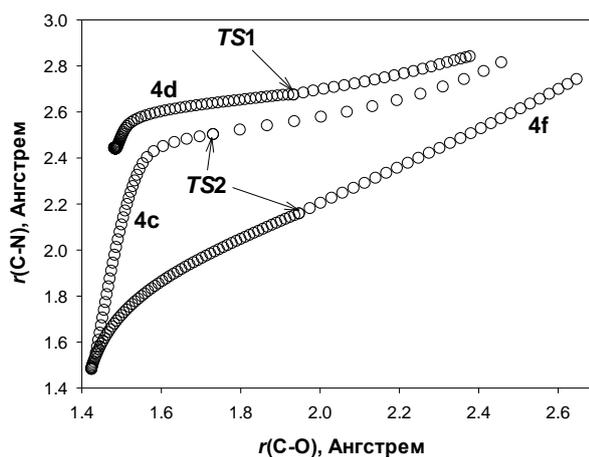


Рисунок 5. Изменение межатомных расстояний C...N и C...O при взаимодействии **1o** с этиленом **4f**, фумаронитрилом **4c** и 1,1-дицианоэтиленом **4d**. M06L/6-311+G(d,p) Расчеты IRC для условий газовой фазы.

2. Энергии граничных орбиталей позволяют использовать расщепление $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{\text{ВЗМО}}(\text{ArNOO}) - \epsilon_{\text{НСМО}}(\text{O1})$ или $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_{\text{ВЗМО}}(\text{O1}) - \epsilon_{\text{НСМО}}(\text{ArNOO})$ как количественную

характеристику электрофильности/нуклеофильности реагентов. Для взаимодействия этилена и его метилзамещенных производных наблюдается, что нитрозооксид выступает в качестве акцептора электронной плотности. Наличие акцепторных цианогрупп в олефине приводит к инверсии электронного эффекта. Аналогичные зависимости изменения $\Delta\epsilon$ и Δq наблюдаются для нитрозооксида **1p**, где усиление акцепторных свойств **1p** проявляется в меньшей степени переноса заряда на цианэтилены и большем эффекте для олефинов **4f-k**.

Результаты теоретического анализа реакции ArNOO с олефинами подтверждаются экспериментальными данными. Для реакции гексена-1 с 4 X-C₆H₄NOO наблюдается линейная зависимость между реакционной способностью и строением нитрозооксидов, указывающая на роль ароматического нитрозооксида как акцептора электронной плотности.

Эффект растворителя. Влияние ацетонитрила на реакцию ArNOO с олефинами было изучено путем проведения расчетов в модели поляризованного континуума. Изучение всех стадий взаимодействия ArNOO с олефинами **4a-k** в рамках модели поляризованного континуума позволяет сделать ряд выводов о характере и масштабах влияния ацетонитрила на реакцию

Во-первых, структурные особенности предреакционных комплексов и переходных состояний изменяются незначительно. Единственный заметный эффект растворителя проявляется в случае ступенчатой или ярко выраженной асинхронной согласованной реакции. Биполярная структура (промежуточное или переходное состояние) более эффективно стабилизируется полярными молекулами ацетонитрила, что приводит к увеличению параметра $\Delta r = r(\text{C}\cdots\text{N}) - r(\text{C}\cdots\text{O})$ по сравнению с расчетами для условий газовой фазы. Стабилизация биполярных структур благоприятна для реализации ступенчатого механизма реакции, но сама сольватация не может повлиять на изменение механизма, так как основным фактором остается электронное строение реагентов. Действительно, реакция **1o** + **4c** протекает как асинхронное согласованное циклоприсоединение **1o** к двойной связи C=C **4c**, хотя и изменило энергетический профиль реакции при расчетах IRC. Для метилзамещенных олефинов 4g-k параметр Δr даже уменьшается, но влияние мало и лежит в пределах 0.01 – 0.07 Å для переходных состояний с участием обоих арилнитрозооксидов.

Во-вторых, энергии граничных молекулярных орбиталей незначительно изменяются при учете растворителя, поэтому все описанные закономерности справедливы и в модели сольватации.

В-третьих, эффект растворителя ярко проявляется на энергии участников реакции. Расчеты DFT показывают, что свободная энергия Гиббса сольватации **1o** и **1p** составляет -53.1 и -34.7 кДж/моль соответственно. Для цианзамещенных этиленов значения $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$ составляют -23.6 (4d) -

-45.1 (2б) кДж/моль. Малополярные **4g-k** имеют меньший эффект, который зависит от количества метильных заместителей и равно $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = 0.1$ (**4f**) - -8.6 (**4k**) кДж/моль.

Незначительные изменения значений ΔH и ΔG , рассчитанные по модели сольватации для реакции **1p** + **4f-k**, по сравнению с расчетами для газофазных условий можно объяснить одинаковой сольватацией для всех стационарных структур. Для реакции **1o** + **4f-k** неравновесные энергии увеличиваются примерно на 25 кДж/моль. Термодинамические параметры реакции ArNOO с цианозамещенными олефинами возрастают немонотонно, масштаб эффекта лежит в диапазоне от 5.4 кДж/моль (**1o** + **4a**, ΔG°) до 29.8 кДж/моль (**1o** + **4c**, ΔH^{\ddagger}). В целом усложнение модели реакции DFT за счет учета влияния растворителя позволяет получить более реалистичные значения термодинамических параметров реакции, но не влияет на изменение механизма реакции, которое можно корректно установить в расчетах для условий газовой фазы.

Полярность С=С связи как мощный фактор регулирования реакционной способности.

Еще одним мощным фактором, влияющим на реакционную способность, является полярность С=С связи олефина. Это объясняется тем, что нитрозооксиды являются 1,3-диполями, и поляризация С=С связи олефина благоприятна для протекания реакции. Этот эффект особенно выражен для цианозамещенных олефинов, где последовательное замещение атома водорода на циано-группу приводит к увеличению полярности С=С связи и снижению энергии активации реакции (рис. 6).

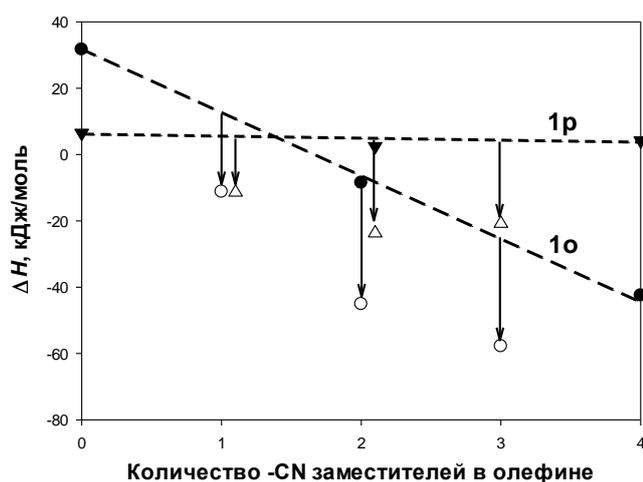


Рисунок 6. Снижение энthalпии активации реакции арилнитрозооксидов **1o** и **1p** с олефинами в ряду нитрил-замещенных соединений **4a-f**. Масштаб уменьшения ΔH^{\ddagger} показан стрелками для олефинов с поляризованными С=С связями. Расчет в приближении M06L/6-311+G(d,p).

Несмотря на то, что теория предсказывает значительное влияние поляризации C=C связи на константу скорости реакции олефина с ArNOO, этот эффект практически не был исследован в научной литературе. Единственное упоминание об этом эффекте было сделано в одной статье, где было отмечено, что константа скорости реакции метилвинилкетона с фенилнитрозооксидом не соответствует линейной корреляции с полярностью C=C связи, как это наблюдается для других непредельных соединений. В этой статье было установлено, что кето-группа не принимает непосредственного участия в реакции, и предположено, что увеличение константы скорости может быть объяснено поляризацией реакционного центра олефина заместителем.

О продуктах реакции. Доступные экспериментальные и теоретические данные позволили установить непротиворечивую схему механизма реакции. Эта схема показывает, что перед образованием продуктов реакции происходят три этапа, на которых могут конкурировать ключевые интермедиаты (рис. 7). В-первых, это предреакционный комплекс, трансформирующийся через переходные состояния *TS1* и *TS2*, его результатом является образование двух других интермедиатов: цвиттер-иона *ZW* – в результате одноцентрового присоединения, либо циклического интермедиата Criegee *CR* (диоксазолидин) – при циклоприсоединении ArNOO к C=C связи. Далее *ZW* либо отщепляет молекулу терминального кислорода с образованием нитрозоосоединения и эпоксида через *TS11*, либо через *TS12* переход в *CR*. Диоксазолидин в последствии распадается на продукты.

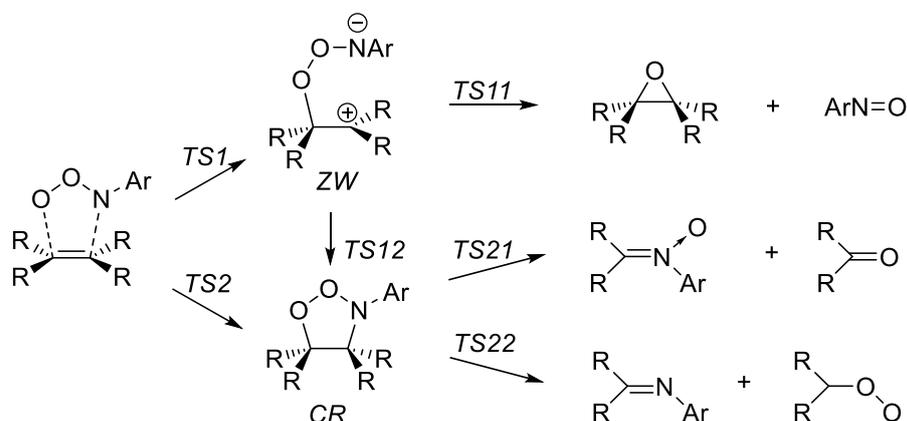


Рисунок 7. Схема образования продуктов реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями. Предреакционный стэкинг-комплекс ArNOO и олефина рассмотрен в качестве исходной реагирующей структуры. Переходные состояния: *TS1* – одноцентровое нуклеофильное присоединение; *TS2* – (3+2)-циклоприсоединение; *TS11* – распад цвиттер-иона *ZW* по связи O-O; *TS12* – циклизация цвиттер-иона в интермедиат Criegee *CR*; *TS21* – деструкция диоксазолидина по связям O-O и C-C; *TS22* – то же по связям O-N и C-C.

В литературе предложены два варианта распада *CR*, через *TS21* с разрывом связей С-С (олефина) и О-О (нитрозооксидного фрагмента), либо через *TS22* с разрывом связей С-С(олефина) и N-O (нитрозооксидного фрагмента). Два пути ведут к различным продуктам. Однако изучение конкуренции *TS21/TS22* указывает на первый путь с образованием нитрона и карбонильного соединения.

3. 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитрилоксидов, генерируемых из нитрозооксидов, с ацетонитрилом

Орто-циклизация арилнитрозооксида приводит к нитрилоксиду, который находится в термодинамически невыгодной «закрытой» конформации с *s-cis*-конфигурацией С=С связей. Более стабильной является «открытая» *s-trans*-конформация, переход в которую сопровождается небольшим активационным барьером (13 - 23 кДж/моль) и понижением энергии системы на 1 - 14 кДж/моль (схема 1).

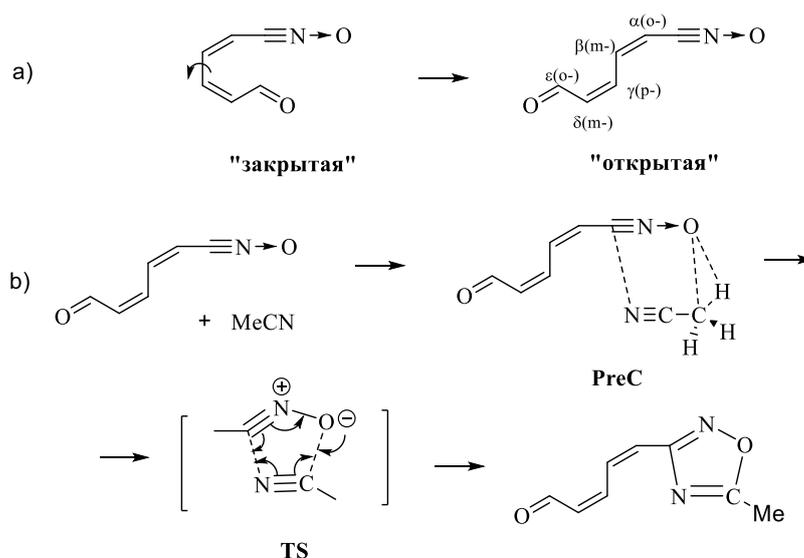


Схема 1. (а) «Закрытая» и «открытая» конформация нитрилоксида. Показано обозначение атомов углерода в нитрилоксиде и исходном арилнитрозооксиде (в скобках); (б) Механизм реакции [3+2] циклизации нитрилоксида с ацетонитрилом

Объектами исследования стали нитрилоксиды, генерируемые из ранее изученных нитрозооксидов (схема 2). Сканированием ППЭ найдено, что молекулы нитрилоксида и ацетонитрила образуют слабосвязанный комплекс, в котором пространственная ориентация облегчает протекание реакции [3+2]-циклизации.

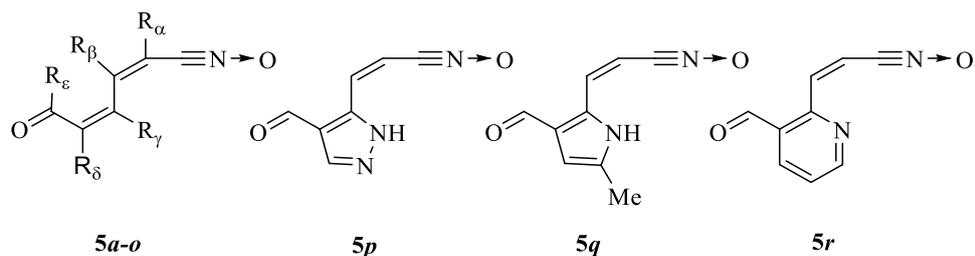


Схема 2. Структура изученных нитрилоксидов: $R_\gamma = \text{H}$ (**a**), Me (**b**), Cl (**c**), Br (**d**), OMe (**e**), пент-3-ен-2-ил (**f**), NMe_2 (**g**), NHAc (**h**), $\text{OCH}=\text{CH}_2$ (**i**), Ph (**j**), $p\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (**k**); $R_\gamma = R_\epsilon = \text{OMe}$ (**l**); $R_\gamma = \text{пент-3-ен-2-ил}$, $R_\alpha = \text{Me}$ (**m**); $R_\gamma = \text{OMe}$, $R_\beta = \text{CF}_3$ (**n**), $R_\gamma = \text{OMe}$, $R_\beta = \text{Cl}$ (**o**).

Расчеты стационарных точек на ППЭ реакции [3+2] циклизации свидетельствуют, что во всех изученных случаях реакция экзотермична на $125 \div 160$ кДж/моль (Табл. 10). Локализованы переходные состояния [3+2] циклизации, определена энтальпия активации реакции ΔH^\ddagger , лежащая в диапазоне $62 \div 93$ кДж/моль. Поскольку энтропийные потери при реализации пятичленного циклического переходного состояния примерно одинаковы во всех случаях, расчетная свободная энергия активации ΔG^\ddagger изменяется симбатно с величиной ΔH^\ddagger и находится в интервале от 78 до 110 кДж/моль (Табл. 6).

Таблица 6. Энтальпия и свободная энергия Гиббса активации (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , кДж/моль) и реакции (ΔH° , ΔG° , кДж/моль) [3+2] циклоприсоединения нитрилоксидов к ацетонитрилу. Расчет в приближении M06L/6-311+G(d,p).

Нитрилоксид	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔH°	ΔG°
5a	74.7	91.5	-142.9	-121.4
5b	85.8	102.4	-130.1	-104.4
5c	87.3	103.0	-132.6	-108.2
5d	87.2	105.1	-136.6	-109.6
5e	83.8	103.5	-124.8	-104.7
5f	84.4	106.6	-141.3	-115.0
5g	77.9	92.4	-147.0	-121.9
5h	77.6	93.0	-145.6	-125.8
5i	81.7	100.9	-133.7	-107.1
5j	80.1	98.1	-141.0	-113.9
5k	83.6	109.5	-134.2	-99.7
5l	83.9	97.7	-131.7	-110.0
5m	93.1	109.2	-143.9	-120.1
5n	62.5	77.6	-159.9	-136.3
5o	71.7	91.3	-154.6	-129.9
5p	72.3	89.8	-157.8	-132.3
5q	72.4	87.6	-158.9	-133.8
5r	89.1	104.6	-130.3	-106.8

Анализ таблицы 6 позволяет сделать 2 вывода. Во-первых, наименьший активационный барьер для **5n-q** подтверждается экспериментальными данными, так для **5q** впервые зафиксирован продукт [3+2]-циклизации. Для **5p** не наблюдается, хоть и схож по строению, однако это объясняется проигрышем конкуренции межмолекулярной циклизации внутримолекулярному процессу присоединения по иминному атому азота. Во-вторых, для других энталяпия активации выше на 10 – 15 кДж/моль, что при определенных условиях создает предпосылки накопления оксадиазола в детектируемых количествах. Действительно, продукт зафиксирован соответствующим нитрилоксидам **5a-d**, **5n**, **5o**.

Однако несмотря на то, что квантово-химические расчеты правильно предсказывают структуры нитрилоксидов, подходящие для реакции с ацетонитрилом, набор соединений, представленный в таблице 6, не позволяет связать структуру нитрилоксида и его реакционную способность. Для выявления взаимосвязи, были изучены модельные нитрилоксиды содержащие электронодонорные ЭД (-NMe₂, -OMe) и электроноакцепторные ЭА (-CN, NO₂) заместители во всех возможных положениях (α - ϵ , см. схему 1) относительно нитрилоксидной группы. По описанной выше процедуре для этих соединений локализованы PRC, TS и продукты [3+2] циклизации. Результаты расчетов приведены в Табл. 7.

Таблица 7. Энталяпия и свободная энергия Гиббса активации (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , кДж/моль) и реакции (ΔH° , ΔG° , кДж/моль) [3+2] циклоприсоединения модельных нитрилоксидов к ацетонитрилу. Расчет в приближении M06L/6-311+G(d,p).

Заместитель	Положение	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔH°	ΔG°
-CN	α	84.4	104.1	-167.2	-156.1
	β	81.9	104.1	-154.7	-138.4
	γ	94.5	119.8	-147.5	-131.4
	δ	83.0	107.8	-155.1	-140.5
	ϵ	83.2	105.1	-154.1	-137.9
-NO ₂	α	92.3	116.5	-153.7	-136.6
	β	74.4	98.3	-163.8	-149.9
	γ	84.5	110.5	-159.6	-141.1
	δ	81.6	103.9	-155.1	-141.3
	ϵ	83.6	107.2	-153.6	-137.0
-NMe ₂	α	91.1	111.5	-154.8	-140.4
	β	86.3	109.8	-156.5	-140.6
	γ	77.9	92.4	-147.0	-121.9
	δ	89.2	114.6	-157.8	-139.8
	ϵ	90.0	112.7	-155.5	-141.4
	α	88.9	113.5	-163.8	-147.4
	β	92.6	115.5	-155.3	-139.2

-OMe	γ	84.5	100.6	-136.7	-120.6
	δ	89.0	113.6	-156.5	-141.8
	ε	88.4	110.8	-154.6	-139.7

Как видно из таблицы 7, наблюдается закономерное изменение активационных параметров [3+2] циклизации модельных нитрилоксидов с ацетонитрилом в зависимости от положения и природы заместителя. Наблюдается относительное уменьшение энтальпии активации для нитрилоксидов с ЭА заместителями, находящимися в β - и δ -положениях, а с ЭД – в γ -положении к реакционному центру.

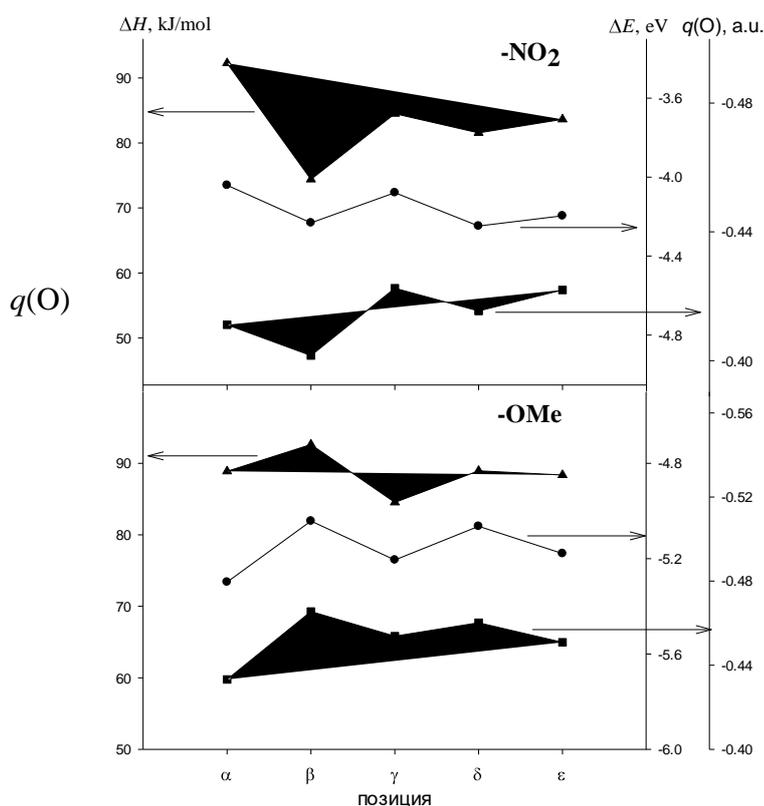


Рисунок 8. Корреляция энтальпии активации реакции ΔH , величины энергетического расщепления граничных орбиталей реагентов ΔE и AIM заряда на атоме кислорода нитрилоксидного фрагмента от положения заместителя R (-NO₂ или -OMe) в молекуле нитрилоксида.

Наблюдаемая закономерность свидетельствует о преимущественно мезомерном влиянии заместителя на протекание реакции. Действительно, введение в четные β - и δ -положения ЭА заместителей (или ЭД – в нечетное γ -положение) сопровождается относительным уменьшением электронной плотности на атоме кислорода нитрилоксида (рис. 8). Для ε -замещенных нитрилоксидов влияние заместителей ожидаемо затухает, а в α -замещенных RCNO энтальпия активации несколько возрастает вследствие стерического эффекта. Поскольку прослеживается периодичность в изменении термодинамических характеристик реакции от положения заместителя, закономерно ожидать, что мезомерный эффект будет способствовать снижению активационного барьера реакции при введении более одного заместителя в «благоприятное» для протекания [3+2] циклизации положение.

ВЫВОДЫ

1. Композитным методом G4 оценены энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ 13 *meta*-замещенных ароматических нитрозооксидов, вычисленные через тепловой эффект гомодесмотической референсной реакции $m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NOO}$. Найдено, что для всех изомеров (*цис/транс*, а также *син/анти*) ароматического нитрозооксида разница в энтальпиях образования незначительна и может быть выражена уравнением гамметовского типа: $\Delta_f H^\circ(m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}) + (252.9 \pm 4.3) + (18.3 \pm 0.7) \times \sigma_m$ кДж·моль⁻¹. Высокая реакционная способность *meta*-замещенных арилнитрозооксидов может быть охарактеризована через энтальпию изомеризации арилнитрозооксида в соответствующее нитросоединение: $\Delta_{\text{iso}} H^\circ = -277.8 \pm 0.6$ кДж·моль⁻¹ независимо от строения и электронных свойств заместителя R.

2. Установлено, что в зависимости от строения алкена реакция арилнитрозооксидов с олефинами может идти по двум различным механизмам: (1) одноцентровое присоединение олефина к терминальному кислороду с образованием интермедиата, который дальше либо циклизуется до диоксазолидина, либо распадается на эпоксид и нитрозоосоединение; (2) образование диоксазолидина в одну стадию с различной степенью асинхронности переходного состояния. Первое направление доминирует только при особых условиях реакции: ArNOO с сильным электронодонорным заместителем в ароматическом кольце, неопределенное соединение со значительно обедненной электронной плотностью на C=C связи, полярный растворитель. В остальных случаях реакция идет как (3+2)-циклоприсоединение с образованием нитрона и карбонильного соединения в качестве стабильных продуктов реакции.

3. Впервые показано, что поляризация C=C связи олефина значительно снижает энергию активации реакции ArNOO с неопределенными соединениями. Масштаб эффекта составляет $15 \div 25$ кДж/моль (реакция циан-замещенных этиленом с *para*-нитро-фенилнитрозооксидом), а для *para*-диметиламино-фенилнитрозооксида этот эффект выражен в 1.5 раза сильнее.

4. Энтальпия активации (3+2)-циклоприсоединения нитрилоксидов, генерируемых из нитрозооксидов, к MeCN уменьшается если электроноакцепторный заместитель находится в β - или δ -положении в сопряженной цепи нитрилоксида, или электронодонорная группа – в γ -положении. Аналогичный эффект будет оказывать электронодонорный заместитель в α -или ε -положении, но в первом случае необходимо учитывать стерические затруднения протеканию реакции циклизации, а в последнем – мезомерное влияние проявляется слабее вследствие удаленности заместителя от реакционного центра.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в научных журналах, рецензируемых в базах Web of Science, Scopus, РИНЦ научных и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **A.R. Yarullin**, S.L. Khursan Comprehensive study of the mechanism of the “Aromatic nitroso oxide–Olefin” interaction as a function of the reagents’ Structure. // Journal of Physical Chemistry A -2023. -Т. 127. № 20. - С. 4415-4428.
2. **A.R. Yarullin**, M.Y. Ovchinnikov, S.L. Khursan, E.M. Chainikova, R.L. Safiullin. The substituent effects on the [3+2] cycloaddition of nitrile oxides generated by photooxidation of arylazides to acetonitrile. // Journal of Molecular Graphics and Modelling -2020. -Т. 95. № - С. 107491.
3. **А.Р. Яруллин**, М.Ю. Овчинников, С.Л. Хурсан. Роль энергии граничных молекулярных орбиталей в реакции [3+2]-циклизации нитрилоксида и ацетонитрила.// Известия Уфимского научного центра РАН -2019. - № 4 - С. 121-124.
4. **А.Р. Яруллин**, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин. Стандартные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов. // Вестник ТГУ (принята к публикации, подтверждающая справка из редакции № 42 от 04.09.2023)

Тезисы докладов в сборниках материалов конференции:

5. **А.Р. Яруллин**, М.Ю. Овчинников, С.Л. Хурсан. Роль энергии граничных молекулярных орбиталей в реакции [3+2]-циклизации нитрилоксида и ацетонитрила // Всероссийская молодежная конференция «Современные достижения химии в работах молодых ученых», 5-7 ноября 2019 года, г. Уфа.
6. **А.Р. Яруллин**, С.Л. Хурсан. Комплексное исследование механизма взаимодействия «ароматический нитрозооксид – олефин» в зависимости от структуры реагентов // XVI Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» 28-29 ноября 2022 года, г. Уфа, с. 61
7. **А.Р. Яруллин**, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин. Стандартные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов // III Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых». 31 мая – 2 июля 2023 года, г. Уфа, с. 67