



ЯРУЛЛИН АЙДАР РИМОВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ
ТРАНСФОРМАЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОЗООКСИДОВ
И ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИХ *ОРТО*-ЦИКЛИЗАЦИИ – 6-ОКСО-
ГЕКСА-2,4-ДИЕН-НИТРИЛОКСИДОВ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2025

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

Научный руководитель:	Хурсан Сергей Леонидович доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского института химии УФИЦ РАН
Официальные оппоненты:	Зимин Юрий Степанович доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».
	Барташевич Екатерина Владимировна доктор химических наук, профессор, зав. НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «19» ноября 2025 года в 16 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, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2025/06/YarullinAR_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

Актуальность темы. Ароматические нитрозооксиды (ArNOO) являются важными интермедиатами в каскаде превращений, инициированных фотолизом азириванных растворов ароматических азидов ArN_3 и приводящих к образованию широкого спектра циклических и гетероциклических соединений. Высокая реакционная способность ароматических нитрозооксидов открывает возможность их трансформации как во внутримолекулярных реакциях посредством *орто*-циклизации с образованием неопределённых нитрилоксидов, так и при взаимодействии с различными неопределёнными соединениями, приводящему к образованию продуктов разнообразного строения. Хотя в научной литературе имеется большой объём работ по изучению кинетических закономерностей и механизмов химических трансформаций ароматических азидов, остается ряд нерешенных вопросов в изучении различных свойств арилнитрозооксидов и 6-оксо-гекса-2,4-диеннитрилоксидов (первичных продуктов их *орто*-циклизации).

Если на данный момент механизм *орто*-циклизации изучен достаточно подробно, то бимолекулярные трансформации интермедиатов фотоокисления ArN_3 исследованы недостаточно. В литературе есть несколько экспериментальных работ по изучению кинетики реакции ароматических нитрозооксидов с неопределёнными соединениями, однако механизм их взаимодействия с ArNOO заслуживает более подробного изучения. Реакционная способность арилнитрозооксидов в бимолекулярных реакциях представляет большой интерес для сравнения с реакционной способностью их изоэлектронных аналогов – озона OOO и карбонилоксидов R_2COO . Эти соединения, как и нитрозооксиды, являются представителями 1,3-перокси-диполей, что обуславливает их высокое химическое сродство к неопределённым соединениям.

Изучение кинетических закономерностей и механизмов трансформации ароматических нитрозооксидов и нитрилоксидов являются необходимым для понимания закономерностей образования продуктов реакции и в дальнейшем позволит варьировать условия проведения реакции для целевого получения соединений, потенциально обладающих полезными свойствами, в том числе биоактивностью. Кроме того, эта информация имеет фундаментальное научное значение для более глубокого понимания механизма 1,3-диполярного циклоприсоединения в других реакционных системах.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по темам госзадания на 2022-2024 годы «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (регистрационный № 0197-2022-0021) и госзадания на 2019-2021годы «Экспериментальное изучение и теоретическое моделирование закономерностей образования, трансформации и проявления биологической активности N_2O гетероциклических интермедиатов в фото- и биохимических процессах» (регистрационный № 0246-2019-0020).

Степень разработанности темы. На данный момент исследования в области ароматических нитрозооксидов связаны с изучением спектральных и кинетических характеристик, реакционной способности в мономолекулярных и бимолекулярных реакциях и возможных дальнейших трансформаций его

первичного продукта *орто*-циклизации – нитрилоксида. В научной литературе имеются публикации и обзор¹, обобщающие накопленную информацию о химии ароматических нитрозооксидов. Ряд вопросов (молекулярная энергетика, спектральные свойства, детали механизмов реакций с участием ArNOO) изучен недостаточно. Накопленные знания представляют собой базис для дальнейших исследований, направленных на углубление понимания механизмов реакций, а также выявление возможности их практического применения.

Цель работы: Изучение и анализ реакционной способности и химических свойств ароматических нитрозооксидов и нитрилоксидов (первичных продуктов *орто*-циклизации нитрозооксидов) в моно- и бимолекулярных реакциях их расходования.

Для решения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Оценка стандартных газофазных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) *орто*- и *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов как характеристики энергонасыщенности и химического потенциала ArNOO.
2. Детальный анализ реакционной способности ароматических нитрозооксидов при взаимодействии с непредельными соединениями, установление наиболее вероятного механизма образования продуктов реакции.
3. Изучение методом импульсного фотолиза кинетики гибели и спектральных характеристик *цис/транс*-изомеров *пара*-метокси-фенилнитрозооксида, а также ряда арилзамещенных фенилнитрозооксидов.
4. Исследование механизма и продуктов трансформации нитрилоксидов, генерируемых при *орто*-циклизации 4-арилзамещенных фенилнитрозооксидов.
5. Выявление закономерностей реакции непредельных нитрилоксидов, генерируемых из ароматических нитрозооксидов, с ацетонитрилом и взаимосвязи «структура-реакционная способность» в реакции (3+2)-циклоприсоединения нитрилоксида к ацетонитрилу.

Научная новизна. Изучен химический потенциал ароматических нитрозооксидов через оценку энтальпий образования *мета*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов. Получено соотношение для экспресс-оценки энтальпии образования *мета*-замещенных арилнитрозооксидов с использованием гамметовских констант заместителей. Для *орто*-замещенных арилнитрозооксидов выявлены факторы заместителя, влияющие на энтальпию образования.

Проведен глобальный спектрально-кинетический анализ фотоокисления 4-метоксифенилнитрозооксида. Получены количественные данные о константах скоростей реакций образования, конформационного перехода и необратимого расходования *пара*-метоксифенилнитрозооксида, а также спектральные свойства его изомеров с использованием нелинейного регрессионного анализа.

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

¹ Chainikova E.M. The Chemistry of Nitroso Oxides. / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L. Safiullin // Chemistry of Functional Groups – 2014. – Vol. 3 – P. 357. DOI: 10.1002/9780470682531.pat0828

механизма, впервые обнаружено, что поляризация C=C связи олефина резко ускоряет его реакцию с ArNOO.

Выделены и спектрально охарактеризованы продукты фотоокисления арилазидов 4-R-C₆H₄N₃, где R = -Ph, -CH₂Ph, -OPh, в ацетонитрильных растворах.

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.

Теоретическая и практическая значимость. Подробно и непротиворечиво охарактеризованы физико-химические свойства и реакционная способность представителей 1,3-пероксидиполей – ароматических нитрозооксидов. Количественно описана их энергонасыщенность, спектральные свойства, кинетика гибели и конформационных превращений, установлены механизмы реакций с их участием, а также с участием продуктов из *орто*-циклизации – нитрилоксидов с ненасыщенной углеродной цепью. Комплекс знаний, полученных в диссертационной работе, позволяет осознанно выбирать оптимальные условия химических процессов с участием ArNOO для получения разнообразных гетероциклических структур с целью разработки новых биологически активных соединений. Результаты работы имеют фундаментальное значение для понимания закономерностей 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием 1,3-пероксидиполей.

Методология и методы исследования. В диссертации использован широкий спектр теоретических и экспериментальных методов исследования. Кинетику гибели, спектральные свойства, продукты трансформаций ArNOO изучали методом импульсного фотолиза в сочетании со время-разрешенной спектроскопией в УФ- и видимом диапазоне, спектральными методами (¹H, ¹³C ЯМР; хромато-масс-), ВЭЖХ, а также квантово-химическим моделированием с помощью высокоуровневого композитного метода G4 и теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p). Анализ результатов эксперимента и расчетов проводили с помощью апробированных методологий современной физической органической химии, включающих гамметовский корреляционный анализ, сравнительные методы гомодесмотического термохимического анализа, QTAIM, DIA процедуры, а также математическое моделирование с решением обратной задачи химической кинетики.

Личный вклад автора состоит в проведении кинетических экспериментов и ВЭЖХ анализа, выполнении квантово-химических расчетов, анализе данных и формулировке выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Положения, выносимые на защиту.

1. Газофазные стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ *цис*- и *транс*-изомеров *орто*- и *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов как мера химического потенциала R-C₆H₄NOO, взаимосвязь между $\Delta_f H^\circ$ и строением нитрозооксида.

2. Детальный механизм реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями.

3. Глобальный кинетический и спектральный анализ фотоокисления *пара*-метоксифенилазида в растворе ацетонитрила при 295 К. Определение констант скоростей всех стадий процесса и коэффициентов экстинкции изомеров арилнитрозооксида.

4. Кинетические закономерности гибели $4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{N}_3$, где $\text{R} = \text{-Ph}$, $\text{-CH}_2\text{Ph}$, -OPh . Выделение и спектральная идентификация продуктов фотоокисления, DFT-моделирование стадий образования продуктов реакции.

5. Механизм реакции нитрилоксидов (вторичных продуктов фотолиза ароматических азидов) с растворителем – ацетонитрилом. Влияние электронных свойств заместителей в ароматическом кольце азидов на энергетические параметры реакции.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ:

Пункт 1 - Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

Пункт 8 - Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц;

Пункт 9 - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на использовании современного физико-химического оборудования (установка импульсного фотолиза, УФ-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия, масс-спектрометрия), апробированных методик анализа экспериментальных зависимостей (стационарный фотолиз и ВЭЖХ разделение продуктов реакции, кинетический анализ с решением обратной кинетической задачи, нелинейный регрессионный анализ), значительном объеме расчетных данных, полученных с использованием высокоточных квантово-химических методов (M06L, G4, CASSCF, CIS(D)), а также продемонстрированной хорошей корреляцией и взаимной согласованностью расчетных и экспериментальных результатов.

Апробация работы. Результаты работы представлены на 7 конференциях: Всероссийской молодежной конференции «Современные достижения химии в работах молодых ученых» (2019 г., Уфа), XV и XVI Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (2021 и 2022 г., Уфа); XI Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (2021 г., Стерлитамак); Международной научной конференции «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (2021 г., Черноголовка); Всероссийской конференции «Свободные радикалы и антиоксиданты в химии, биологии и медицине» (2022 г., Новосибирск); III Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых» (2023 г., Уфа).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликованы 7 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 4 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также тезисы 7 докладов на научных конференциях различного уровня.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Объём диссертации составляет 169 страниц машинописного текста, включает 16 схем, 37 рисунков, 20 таблиц. Список литературы состоит из 132 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой литературный обзор, где рассмотрены работы, посвященные химическим свойствам и реакционной способности ароматических нитрозооксидов. Особое внимание уделено термодинамическим аспектам их реакционной активности, взаимодействию с олефинами, внутримолекулярным превращениям (*орто*-циклизации) и образованию нитрилоксидов. Во второй главе описаны экспериментальные и теоретические методики исследования, которые были использованы в данной работе для изучения химических свойств ароматических нитрозооксидов и нитрилоксидов в различных трансформациях. В третьей главе приведены результаты диссертационного исследования и проведен их физико-химический анализ.

1. Термодинамическая характеристика реакционной способности ароматических нитрозооксидов

Проведена комплексная оценка энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ для ряда *мета*- и *орто*-замещенных $ArNOO$ (Рисунок 1).

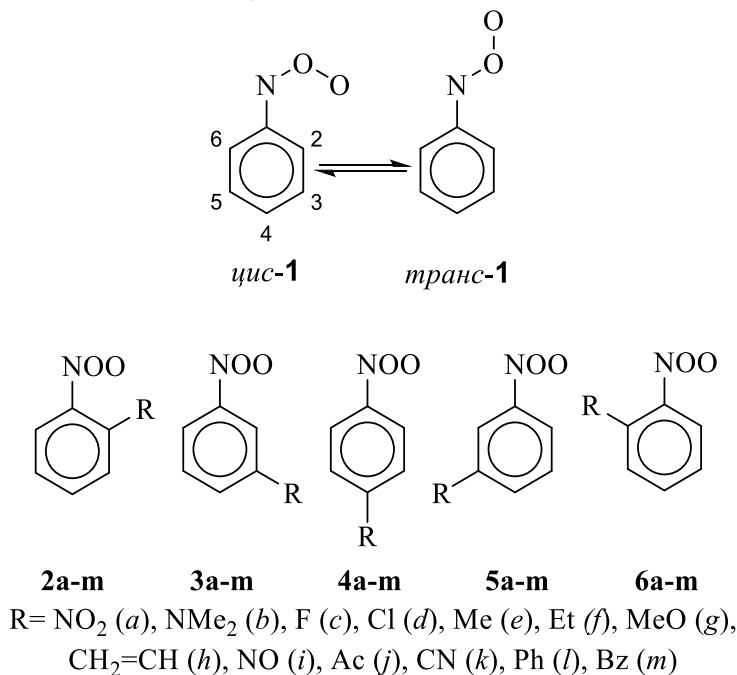
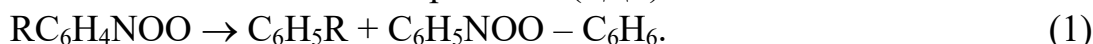


Рисунок 1 – Изомерные формы изученных ароматических нитрозооксидов

Расчет энтальпии образования *мета*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов выполняли композитным методом G4 с использованием вспомогательной гомодесмотической реакции (ГДР):



1.1. Оценка стандартной энтальпии образования *мета*-замещенных арилнитрозооксидов. Значения энтальпий ГДР (1) для ArNOO **3,5a-m** близки к нулю (-13.0 (**3a**) ÷ 5.2 (**3b**) кДж/моль), что свидетельствуют о подобии строения исходных и конечных соединений используемого формального процесса. Величина $\Delta_f H^\circ(1)$ практически постоянна для всех четырех изомеров *мета*-ArNOO и зависит от электронных свойств заместителя в ароматическом кольце (Рисунок 2).

Из найденных методом G4 величин $\Delta_f H^\circ(1)$ и известных энтальпий образования замещенного бензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ вычислены стандартные газофазные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов $\Delta_f H^\circ(\mathbf{3,5a-m})$ по уравнениям (2) и (3):

$$\Delta_f H^\circ(\text{cis-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}) + (253.7 \pm 4.3) - \Delta_f H^\circ(1), \quad (2)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{trans-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}) + (254.3 \pm 4.3) - \Delta_f H^\circ(1). \quad (3)$$

Все найденные величины велики и положительны, что иллюстрирует нестабильность и, следовательно, высокую реакционную способность ArNOO. Так как $\Delta_f H^\circ(m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO})$ зависит от молекулярного состава нитрозооксида, целесообразно выразить ее через энтальпию образования родственной структуры, а именно – соответствующего ароматического соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$. Используя отсечение и угловой коэффициент зависимости, представленной на Рисунке 2, легко получить уравнение, связывающее искомые величины, а именно:

$$\Delta_f H^\circ(m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}) + (252.9 \pm 4.3) + (18.3 \pm 0.7) \times \sigma_m \text{ кДж/моль}$$

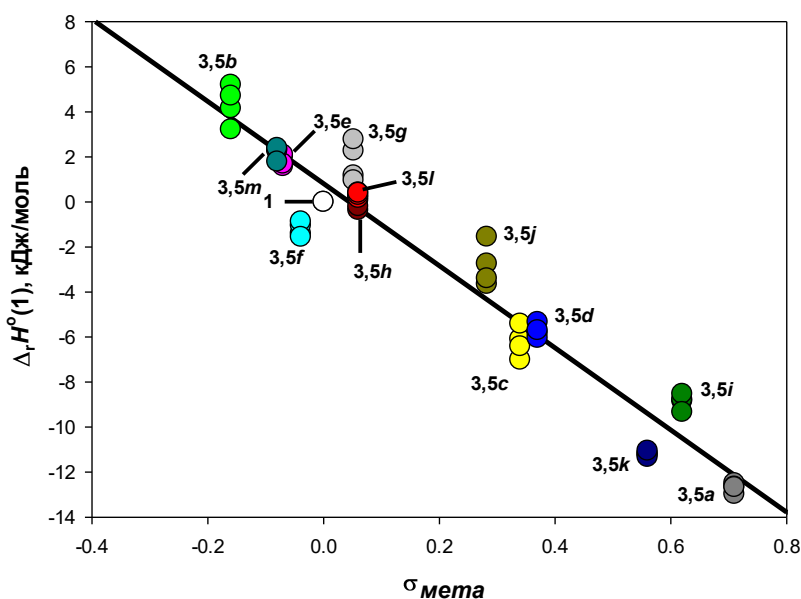


Рисунок 2 – Корреляция $\Delta_f H^\circ(1)$ и констант Гаммета для *мета*-заместителей в бензольном кольце арилнитрозооксидов **1** и **3,5a-m**, $R = 0.97$

Видно, что *мета*-RC₆H₄NOO примерно на 253 кДж/моль термодинамически менее стабилен, чем соответствующий C₆H₅R. Приведенное уравнение охватывает широкий диапазон σ_m констант Гаммета (-0.15 – +0.71), что позволяет рекомендовать его для экспресс-оценки $\Delta_f H^\circ$ *мета*-RC₆H₄NOO различного строения, исходя из более доступной $\Delta_f H^\circ$ производного бензола.

1.2. Стандартные энтальпии образования орто-замещенных арилнитрозооксидов. Аналогично *мета*-замещенным ArNOO, для каждого **2,6a-m** изомера ArNOO (Рисунок 1) вычислены энтальпии $\Delta_f H^\circ(1)$ и рассчитаны стандартные газофазные энтальпии образования всех изомеров *орто*-замещенных ArNOO (Таблица 1).

Таблица 1 – G4 Энтальпии реакции изомеризации *орто*-ArNOO в соответствующее нитросоединение, стандартные газофазные энтальпии образования *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов, кДж/моль

R	$\Delta_f H^\circ(iso)$			$\Delta_f H^\circ$			
	<i>цис</i> -2	<i>транс</i> -2	<i>цис/транс</i> -6	<i>цис</i> -2	<i>транс</i> -2	<i>цис</i> -6	<i>транс</i> -6
a NO ₂	263.1	275.7	273.1 ± 0.5	346.1	358.7	355.7	356.4
b NMe ₂	252.2	269.5	264.1 ± 1.6	346.2	363.5	357.0	359.3
c F	267.0	266.2	263.2 ± 1.0	160.1	159.3	155.6	157.0
d Cl	268.1	272.4	263.9 ± 0.8	326.0	330.3	322.3	321.1
e Me	275.8	274.4	268.4 ± 0.7	309.9	308.6	303.1	302.1
f Et	279.6	276.3	268.1 ± 1.3	293.9	290.6	283.3	281.5
g MeO	263.4	265.5	263.4 ± 0.8	190.3	192.5	189.8	190.9
h CH ₂ =CH	274.3	275.2	267.6 ± 1.7	413.7	414.5	408.2	405.8
i NO	266.4	270.8	271.3 ± 1.6	478.1	482.5	484.1	481.8
j Ac	268.2	277.8	275.4 ± 1.4	182.2	191.7	190.3	188.3
k CN	275.3	272.2	266.6 ± 0.2	497.1	494.0	488.2	488.5
l Ph	269.9	277.2	270.3 ± 1.3	439.7	447.0	441.0	439.2
m Bz	274.6	274.6	268.9 ± 1.2	422.7	422.8	417.9	416.1

При сравнении данных с величинами $\Delta_f H^\circ$ для *мета*-изомеров можно выделить ряд отличий. Во-первых, в большинстве случаев энтальпия ГДР $\Delta_f H^\circ(1)$ заметно меньше нуля, что обусловлено стерической дестабилизацией *орто*-ArNOO за счет отталкивания близко расположенных R- и NOO-заместителей в ароматическом кольце. Во-вторых, обнаружен неожиданный эффект: *транс*-изомеры менее стабильны, чем *цис*-изомеры. С помощью DIA процедуры показано, что *цис*-**2e,f,m** стабилизированы водородной связью -C-H...OON- типа, а *цис*-**2a,b,i,j** – за счет кулоновского взаимодействия атомов, несущих частичный отрицательный (атом O) и положительный (атомы N и C) заряды.

2. Механизм взаимодействия ArNOO с непредельными соединениями

Из экспериментального массива данных (константа скорости и возможные продукты) реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями, которые имеются в литературе, можно сделать вывод, что механизм данной реакции до конца не изучен. Для восполнения пробела было проведено комплексное DFT-исследование механизмов взаимодействия арилнитрозооксидов с рядом непредельных соединений. В качестве модельных

систем выбраны: два ароматических нитрозооксида с электронодефицитным – *транс*-4-NO₂-C₆H₄NOO (**4a**) и электронодонорным заместителем – *транс*-4-Me₂N-C₆H₄NOO (**4b**) в *пара*-положении, а также 11 олефинов R₁R₂C=CR₃R₄ с циан- и метил-группами, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CN (**7a**) или Me (**7k**), R₁ = R₂ = R₃ = CN (**7b**) или Me (**7j**), R₁ = R₃ = CN (**7c**) или Me (**7i**), R₁ = R₂ = CN (**7d**) или Me (**7h**), R₁ = CN (**7e**) или Me (**7g**), а также этилен (**7f**). Если не указано явно, то R_i = H.

Таблица 2 – Энтальпия образования предреакционного комплекса (ΔH°) и энтальпия активации реакции **7i** + **4a,b** → ($\Delta H^\ddagger$), рассчитанная относительно исходных соединений, кДж/моль

олефин	ΔH°	$\Delta H^\ddagger$	олефин	ΔH°	$\Delta H^\ddagger$
	4a			4b	
7a	-30.2	4.2	7a	-60.9	-42.5
7b	-40.5	-20.8	7b	-62.5	-57.8
7c	-26.6	2.5	7c	-39.4	-8.5
7d	-36.9	-23.7	7d	-52.3	-45.1
7e	-24.8	-11.4	7e	-29.5	-11.2
7f	-6.9	6.5	7f	-7.7	31.7
7g	-13.1	-1.1	7g	-17.0	26.7
7h	-21.5	-6.7	7h	-16.6	23.9
7i	-24.2	-13.1	7i	-15.6	17.6
7j	-29.8	-21.6	7j	-22.1	8.7
7k	-34.1	-32.6	7k	-32.2	0.5

2.1. Ключевые структуры и энергия взаимодействия реагентов. DFT-сканированием на ППЭ были локализованы стационарные точки поверхности реакции: предреакционный комплекс, переходное состояние и продукт взаимодействия олефинов с арилнитрозооксидами. Все расчеты проводились как для условий газовой фазы, так и в среде растворителя (ацетонитрил) с использованием диэлектрической континуальной модели IEFPCM(SD).

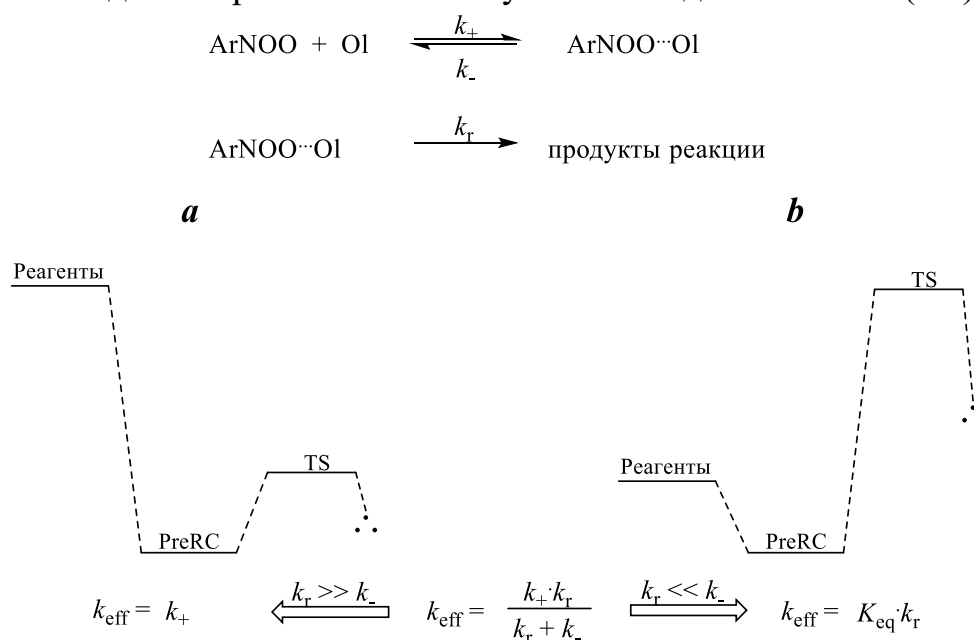


Рисунок 3 – Схематическое представление возможных профилей ППЭ для реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами

Анализ энергетических параметров (Таблица 2) позволяет сделать следующие выводы: во-первых, введение заместителя увеличивает стабильность предреакционного комплекса; во-вторых, электронодефицитные алкены прочнее связываются с **4b**, чем с **4a**, для электрон-обогащенных алкенов наблюдается обратная, но менее выраженная тенденция; в-третьих, константы скорости, полученные экспериментальным путем, хорошо согласуются с результатами квантово-химического моделирования. Так, низкая энергия активации и энергетически более выгодный предреакционный комплекс (левая диаграмма Рисунка 3), соответствуют механизму, когда лимитирующей стадией является диффузия реагентов друг к другу и скорость их пересольватации при образовании прочного предреакционного комплекса. По этой причине стоит ожидать высокую константу скорости реакции, что экспериментально подтверждено реакцией ArNOO с тетрацианэтиленом. При высоких энергиях активации (правая диаграмма Рисунка 3) – низкую константу скорости реакции, как, например, при взаимодействии PhNOO с 1,2-дихлорэтиленом.

2.2. Анализ механизма реакции. Однако кинетика не несет информации о механизме взаимодействия ArNOO с олефинами, и о нем судили, отслеживая закономерности изменения неравновесных термодинамических характеристик реакции как функцию некоторых реакционных индексов, таких как геометрические параметры, энергии граничных орбиталей, полярность C=C связи и энергия взаимодействия-искажения (DIA-анализ).

Геометрический индекс Δr , представляющий собой разность длин формирующихся связей C...N и C...O в переходном состоянии реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения ArNOO с олефинами, позволяет определить степень синхронности процесса (Рисунок 4). Для реакций с этиленом и электронодонорными олефинами характерны малые значения Δr в диапазоне 0.13–0.43 Å независимо от сореагента, что указывает на практически синхронное образование новых связей.

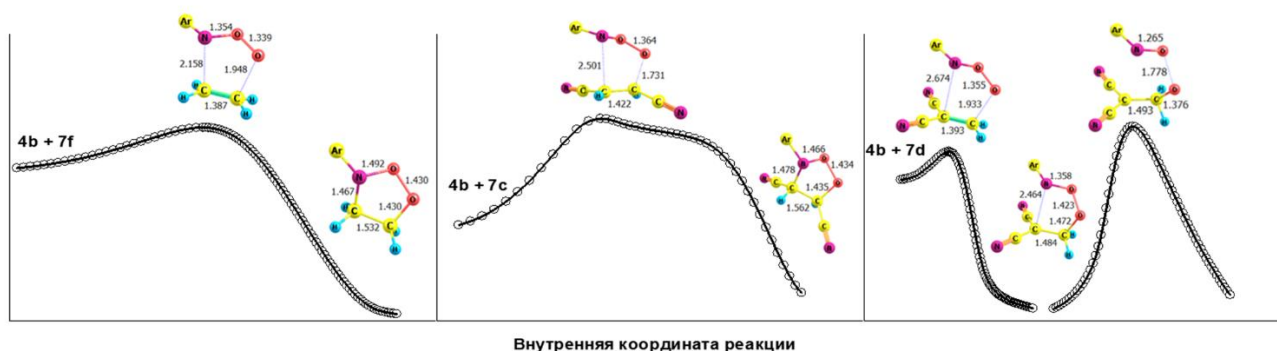


Рисунок 4 – Профили IRC M06L/6-311+G(d,p) для реакции **4b** с этиленом **7f**, фумаронитрилом **7c** и 1,1-дицианоэтиленом **7d**. Газовая фаза, межатомные расстояния даны в ангстремах

При взаимодействии с электронодефицитными нитрилсодержащими олефинами наблюдается иная картина. Величина Δr возрастает до 0.94 Å, что свидетельствует о выраженной асинхронности циклоприсоединения. Растущая асинхронность TS определяет в некоторый момент смену механизма реакции,

которая должна приводить к изменению состава продуктов. Профиль реакции IRC имеет единственную седловую точку между долиной реагентов и продуктом (3+2)-циклоприсоединения диоксазолидином для реакции **4b** с этиленом **7f** и фумаронитрилом **7c** (Рисунок 4). Но степень асинхронности переходных состояний для **7f** и **7c** существенно различается, как и кривизна ППЭ: в последнем случае отчетливо проявляется плечо после преодоления реакцией точки минимакса. Рассмотренные случаи соответствуют согласованному (3+2)-циклоприсоединению, реализуемому в синхронном (**7f**) и асинхронном (**7c**) маршрутах. Профиль IRC реакции **4b** + **7d** соответствует образованию интермедиата с цвиттер-ионной структурой. Интермедиаты этого типа могут циклизоваться в диоксазолидин (ступенчатое (3+2)-циклоприсоединение) или подвергаться деструкции по связи О-О, как показано на Рисунке 4, что приводит к изменению механизма реакции и состава продуктов.

Анализ искажения/взаимодействия DIA. Проведенный DIA-анализ показывает, что, в отличие от реакций (3+2)-циклоприсоединения с участием 22-электронных 1,3-диполей, реакционная способность ArNOO в реакции с олефинами определяется в первую очередь энергией взаимодействия (ΔE_{int}), а не энергией искажения реагентов (ΔE_{dist}). В исследуемой реакции в соответствии с постулатом Хэммонда реализуется «раннее переходное состояние», структура которого ближе к структуре реагентов. Поляризация связи C=C в олефинах **7b**, **7d** и **7e** усиливает данную закономерность (Рисунок 5).

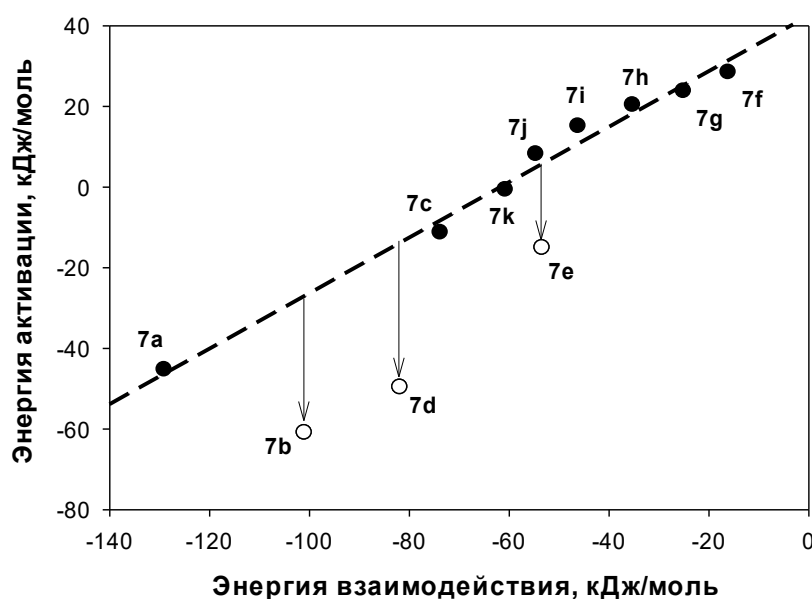


Рисунок 5 — Корреляционная зависимость между энергией взаимодействия и энергией активации для серии реакций **4b** с **7a–k**, M06L/6-311+G(d,p) расчет

2.3. Продукты реакции взаимодействия ArNOO с олефинами.

Комплексный анализ экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов (Таблицы 2, 3) позволил установить многостадийный механизм взаимодействия ароматических нитрозооксидов с олефинами (Рисунок 6). Процесс инициируется образованием предреакционного стэкинг-комплекса, который через переходные состояния **TS1** (одноцентровое

присоединение) или **TS2** (согласованное циклоприсоединение) трансформируется в ключевые интермедиаты - цвиттер-ион (**ZW**) или диоксазолидин (**CR**) соответственно.

Таблица 3 – Ключевые геометрические параметры интермедиата **ZW** (Å) и неравновесные термодинамические потенциалы (ΔH , ΔG , кДж/моль) трансформации цвиттер-иона по конкурирующим направлениям

ArNOO	Олефин	Среда	$r(\text{C}\cdots\text{N})$	$r(\text{C}\cdots\text{O})$	TS11		TS12	
					$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
4b	7a	–	2.59	1.56	33.3	33.9	25.3	28.5
	7d	–	2.46	1.47	22.3	20.7	9.0	11.3
	7a	MeCN	2.84	1.56	26.3	19.2	67.5	73.1
	7d	MeCN	2.70	1.48	19.5	19.1	34.3	41.3
4a	7a	MeCN	2.35	1.52	34.4	33.3	-1.2	1.7

Экспериментальные данные и квантово-химические расчеты убедительно демонстрируют, что основной путь распада проходит через переходное состояние **TS21** с разрывом O-O связи, что подтверждается как кинетическими (низкие активационные барьеры), так и термодинамическими (значительная экзотермичность) аргументами. Этот процесс протекает последовательно через образование лабильного интермедиата, который быстро распадается на нитрон и карбонильное соединение. Проведенный анализ механизма реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами позволяет сделать вывод: доминирующий механизм реакции – (3+2)-циклоприсоединение (с различной степенью асинхронности) с образованием диоксазолидина, который затем распадается на нитрон и карбонильное соединение. Альтернативный путь посредством одноцентровой нуклеофильной атаки олефина терминальным атомом кислорода ArNOO с образованием эпоксида требует определенных условий:

- электронодонорный заместитель в бензольном кольце ArNOO,
- значительное обеднение электронной плотности на C=C-связи олефина,
- полярный растворитель.

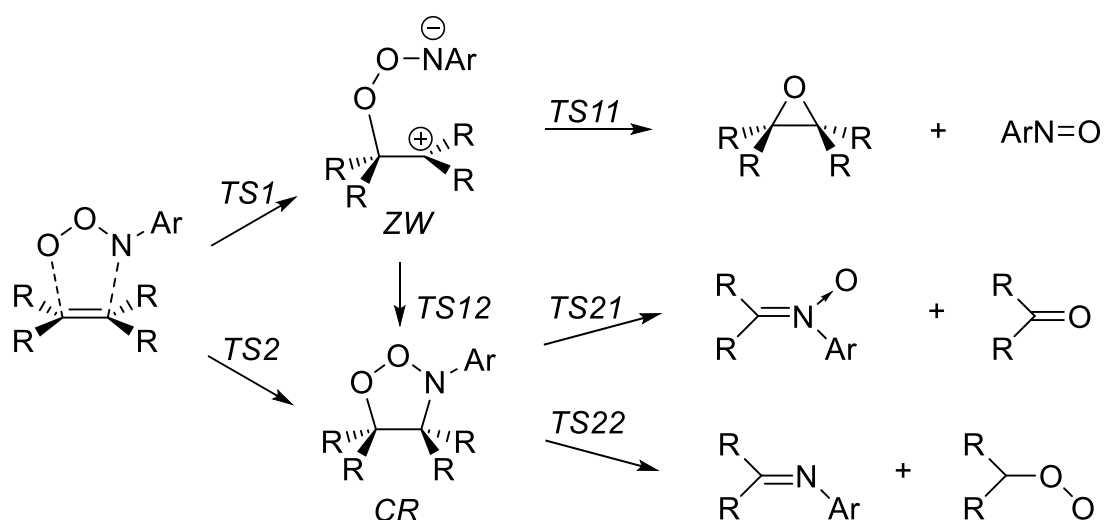


Рисунок 6 – Схема образования продуктов реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями

3. Глобальный кинетический и спектральный анализ процесса фотоокисления *пара*-метоксифенилазида

Химический потенциал ароматических нитрозооксидов настолько высок, что зачастую ArNOO не «успевают дожить» до взаимодействия с внешним агентом и изомеризуются внутримолекулярно в нитрилоксид (Схема 1). Наблюдаемые эмпирические закономерности распада *цис*- и *транс*-изомеров ArNOO и связанные с этим спектральные изменения очевидно взаимосвязаны. В этой связи, на примере *пара*-метокси-фенилнитрозооксида **4g** был осуществлен глобальный анализ всего массива экспериментальных данных по убыли/накоплению оптической плотности в широком спектральном диапазоне с целью получить общее кинетическое описание всей совокупности процессов образования и мономолекулярного распада ArNOO .

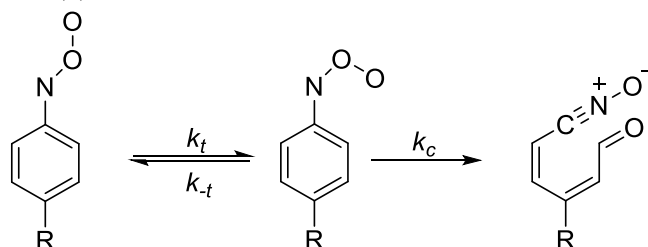


Схема 1 – Элементарные реакции процесса гибели ArNOO

Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, описывающих убыль оптической плотности изомеров нитрозооксида, имеет вид:

$$A = A_{cis} \exp(-k_{cis}t) + A_{trans} \exp(-k_{trans}t) + A_{\infty}, \quad k_{cis} > k_{trans}. \quad (4)$$

Методом импульсного фотолиза были получены три экспериментальные функциональные зависимости $A_{cis}(\lambda)$, $A_{trans}(\lambda)$ и $A_{\infty}(\lambda)$. Поскольку аналитическое решение известно, использовали метод нелинейного регрессионного анализа для определения всех параметров, определяющих величину предэкспоненциальных множителей $A_{cis}(\lambda)$ и $A_{trans}(\lambda)$.

С помощью дополнительного уравнения $K = k_t/k_{-t}$, где константа равновесия K рассчитана из разности $G4$ свободных энергий Гиббса ΔG° , найдены абсолютные константы элементарных стадий реакции: $k_t = 0.45 \text{ с}^{-1}$; $k_{-t} = 0.16 \text{ с}^{-1}$; $k_c = 12.5 \text{ с}^{-1}$. Спектральный анализ показал, что коротковолновая область зависимостей $A_i(\lambda)$ ($\lambda < 350 \text{ нм}$) соответствует оптическому спектру нитрилоксида **8g** (Схема 1), что подтверждает его образование как единственного продукта превращения изомеров **4g**. Для количественного анализа использовали известные коэффициенты экстинкции нитрилоксида **8g**. Концентрацию нитрилоксида C_p определяли по материальному балансу как суммарную убыль концентраций изомеров **4g**.

Спектральные характеристики изомеров **4g** и отношение их начальных концентраций, найденные с помощью нелинейного регрессионного анализа функций $A_{cis}(\lambda)$ и $A_{trans}(\lambda)$, приведены в Таблице 4. Качество аппроксимации (Рисунок 7) характеризует величина среднего абсолютного отклонения MAD.

Таблица 4 – Результаты глобального кинетического и спектрального анализа процесса фотоокисления *пара*-метокси-фенилазида

Параметр	опыт 1	опыт 2	Значение
$[C_0]_{cis} \times 10^7$, моль/л	9.8	8.1	0.94 ± 0.04
$[C_0]_{trans} \times 10^7$, моль/л	10	9.0	
$[\Sigma]_0 \times 10^7$, моль/л	19.8	17.1	
$\nu_{max}(cis)$, cm^{-1}	23772	23758	421 нм
$\epsilon_{max}(cis) \times 10^{-3}$, л/моль·см	11.5	13.0	12300 ± 700
δ_{cis} , cm^{-1}	1629	1656	1640 ± 10
$\nu_{max}(trans)$, cm^{-1}	21625	21632	462 нм
$\epsilon_{max}(trans) \times 10^{-3}$, л/моль·см	15.4	16.0	15700 ± 300
δ_{trans} , cm^{-1}	2156	2141	2150 ± 10
MAD ^b	0.00638	0.00540	$\leq 5\%$

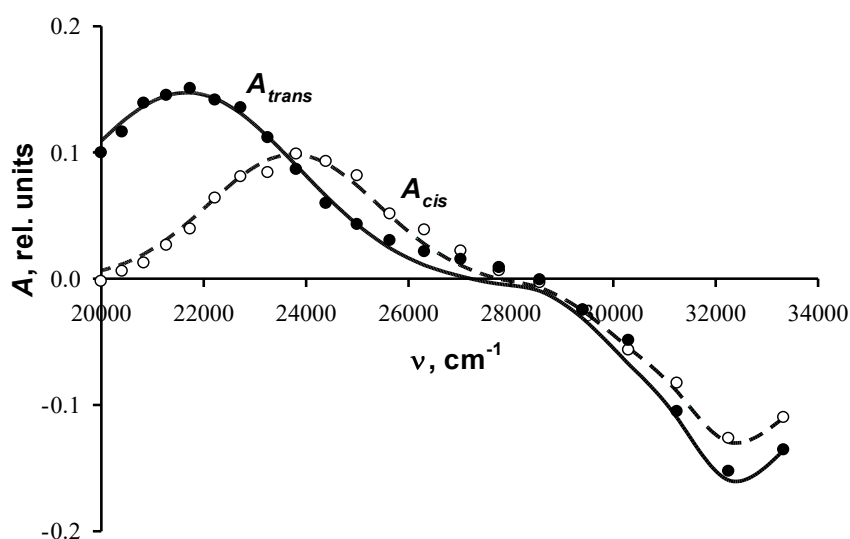


Рисунок 7 – Экспериментальная зависимость A_{trans} и A_{cis} (точки) и их аппроксимация (линии)

Анализ формы функции предельной оптической плотности $A_{\infty}(\lambda)$ показал ее соответствие спектру нитрилоксида **8g** с характерным сдвигом максимума до 310 нм из-за эффекта внутреннего фильтра. Однако в области 340-370 нм наблюдаются отклонения, связанные с образованием бис-*пара*-метокси-азобензола – продукта рекомбинации нитрена. Эта реакция конкурирует с реакцией образования **4g**. Из кинетических кривых накопления азобензола методом НРА определены константы скорости реакций димеризации нитрена ($2k = (8.7 \pm 1.0) \cdot 10^8$ л/моль·с) и его окисления ($k = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^6$ л/моль·с).

4. Домино-трансформация *пара*-арил-замещенных ароматических азидов

По аналогии с представлениями, изложенными ранее, методом импульсного фотолиза была изучена кинетика гибели 4-R-C₆H₄NOO **4l-n**, R = Ph (**l**), CH₂Ph (**m**), OPh (**n**). Получены кинетические доказательства образования соответствующих нитрилоксидов **8l-n**, с помощью DFT-расчетов изучены их возможные превращения, методом ВЭЖХ выделены и спектрально охарактеризованы основные продукты домино-трансформаций.

При импульсном фотолизе ацетонитрильных растворов азидов в присутствии кислорода воздуха образуются *цис*- и *транс*-изомеры соответствующих нитрозооксидов **4l-n**, которые регистрируются по оптическому поглощению в области длин волн $380 \div 500$ нм. Кинетические кривые убыли оптической плотности хорошо описываются пятипараметровым биэкспоненциальным уравнением (4). Значения $\lambda_{\max}$, эффективные константы скорости гибели изомеров и активационные параметры для **4l-n** представлены в Таблица 5.

Таблица 5 – Максимумы поглощения ($\lambda_{\max}$), эффективные константы скорости (k) и активационные параметры ($\lg A$, $E_{\text{акт}}$, $T = 277\text{--}333$ К) гибели изомерных форм *пара*-замещенных фенилнитрозооксидов в ацетонитриле

		-Ph (4l)	-OPh (4n)	-CH ₂ Ph (4m)
$\lambda_{\max}$, нм	<i>цис</i> -	405	420	385
	<i>транс</i> -	450	455	425
k , с ⁻¹ (295 К)	<i>цис</i> -	2.45 ± 0.34	4.28 ± 0.37	2.78 ± 0.06
	<i>транс</i> -	0.19 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.15 ± 0.02
$\lg A$, (с ⁻¹)	<i>цис</i> -	12.9 ± 0.2	12.0 ± 0.1	12.5 ± 0.1
	<i>транс</i> -	10.3 ± 0.2	12.4 ± 0.1	11.4 ± 0.2
$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	<i>цис</i> -	70.3 ± 1.3	63.9 ± 0.1	68.8 ± 0.7
	<i>транс</i> -	62.7 ± 1.2	73.9 ± 0.1	69.8 ± 1.5

В приближении M06L/6-311+G(d,p) рассчитаны возможные направления реакции (Схема 2).

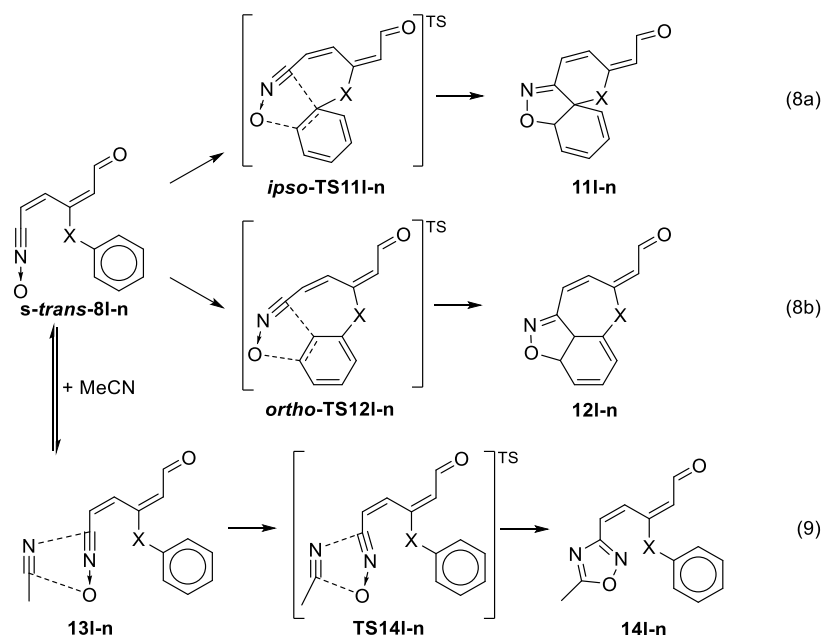


Схема 2 – Возможные пути трансформации нитрилоксида **8l-n**. X = – (**l**), CH₂ (**m**), или O (**n**)

Результаты DFT-исследования (Рисунки 8-10) сопоставляли с экспериментально полученными данными. Фотолиз арилазидов проводили фильтрованным светом ($\lambda > 300$ нм) в термостатируемых кюветах ($t = 60$ °С) в среде ацетонитрила в присутствии кислорода воздуха. Выделение из реакционной смеси продуктов осуществляли с помощью ВЭЖХ. Для идентификации продуктов реакции использовали ЯМР-анализ.

Так, для **4l** → **8l** → было выделено 2 продукта: смесь 2*Z*- и 2*E*-изомеров (5*H*-нафто[1,8-*cd*]изоксазол-5-илиден)ацетальдегид и нитросоединение (*para*-NO₂-C₆H₄-Ph). Первый продукт в виде двух неразделяющихся изомеров в соотношении 1.4:1 (по результатам ЯМР-анализа) и суммарном количестве 54 % на израсходованный азид был прогнозируемым по результатам квантово-химических расчетов (Рисунок 8). Второй – побочный продукт (нитросоединение) был обнаружен в небольшом количестве (14 % на израсходованный азид).

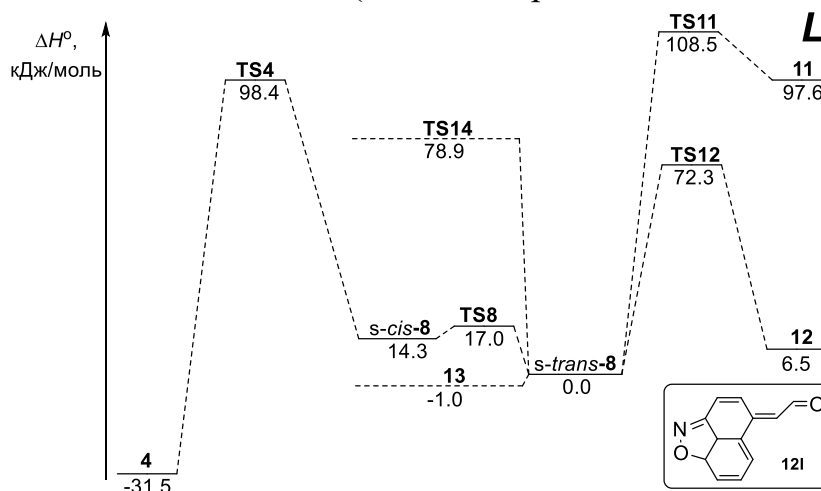


Рисунок 8 – Энергетическая диаграмма домино-трансформации **4l**

Для **4m** → **8m** → анализ реакционной смеси, фотолиза раствора азида, показал разумное соответствие расчета и эксперимента. По результатам DFT-анализа (Рисунок 9) стоит ожидать образования трициклической структуры **11m** и оксадиазола **14m**. В ходе эксперимента помимо нитросоединения (*para*-NO₂-C₆H₄-CH₂-Ph выход 15 % на израсходованный азид) образуются оба прогнозируемых продукта. Продукт реакции – 2-(*E/Z*)-4*aH*-дibenзо[*c,d*]изоксазол-9(10*H*)-илиден)-ацетальдегид **11m** образуется с выходом 35 % на израсходованный азид в виде двух изомеров в соотношении 1.6:1. (2*E/Z*,4*Z*)-3-бензил-5-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)пента-2,4-диеналь **14m** – 20 % на израсходованный азид также в виде двух изомеров с соотношением 1.3:1.

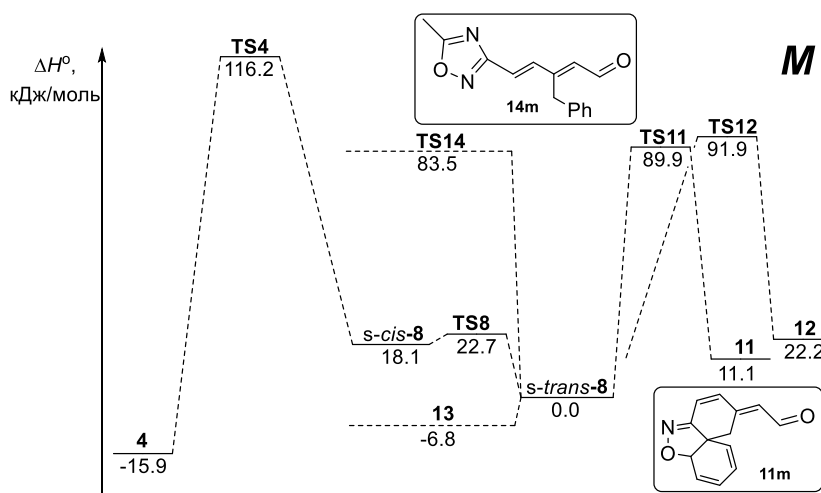


Рисунок 9 – Энергетическая диаграмма домино-трансформации **4m**

Квантово-химический расчет для $4n \rightarrow 8n \rightarrow$ на первый взгляд предсказывает образование трициклического соединения **11n** (для него энергия активации самая низкая $\Delta H^\ddagger = 85.7$ кДж/моль). Однако обращает на себя внимание результат DFT-расчета, согласно которому наблюдается значительный выигрыш энергии при образовании предреакционного комплекса **13n** (Рисунок 10). По этой причине не стоит исключать возможность образования продукта реакции нитрилоксида с ацетонитрилом – оксадиазола. И в ходе эксперимента, несмотря на два пика продуктов на ВЭЖХ был выделен один единственный продукт, но в двух разделенных изомерных формах – (2*E*/*Z*,4*Z*)-5-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-феноксипента-2,4-диеналь **14n**. Выход обоих изомеров **14n** в сумме на израсходованный азид составляет 71 %.

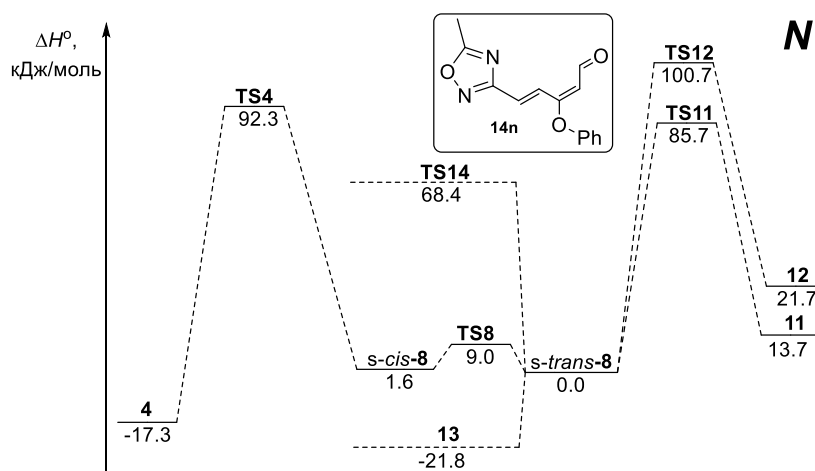


Рисунок 10 – Энергетическая диаграмма домино-трансформации **4n**

5. 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитрилоксидов, генерируемых из нитрозооксидов, к ацетонитрилу

Как показано ранее, одним из каналов образования продуктов фотоокисления арилазидов является реакция (3+2)-циклизации нитрилоксидов, генерируемых из ArNOO, с растворителем – ацетонитрилом. Это направление фиксируется не всегда, например, нитрилоксид **8l** не образует оксадиазол, тогда как **8m** и **8n** его образуют, причем для последнего нитрилоксида оксадиазол является основным продуктом реакции. Очевидно, что образование оксадиазола определяется относительной реакционной способностью нитрилоксида в реакции с ацетонитрилом.

Межмолекулярная (3+2)-циклизация нитрилоксида с ацетонитрилом изучена на примере соединений, приведенных на Схеме 3.

Полученные результаты (Таблица 6) позволяют сделать два вывода. Во-первых, реакция (3+2)-циклизации имеет наименьший активационный барьер для нитрилоксидов **15n-q**. Именно для соединения **15q** продукт оксадиазольного типа впервые зафиксирован в нашей лаборатории методом ВЭЖХ. Во-вторых, для других нитрилоксидов энтальпия активации выше на 10-15 кДж/моль, что создает предпосылки для накопления оксадиазола при отсутствии других каналов расходования нитрилоксида, что наблюдается для ряда арилазидов, соответствующих нитрилоксидам **15a-d**, **15n**, **15o**.

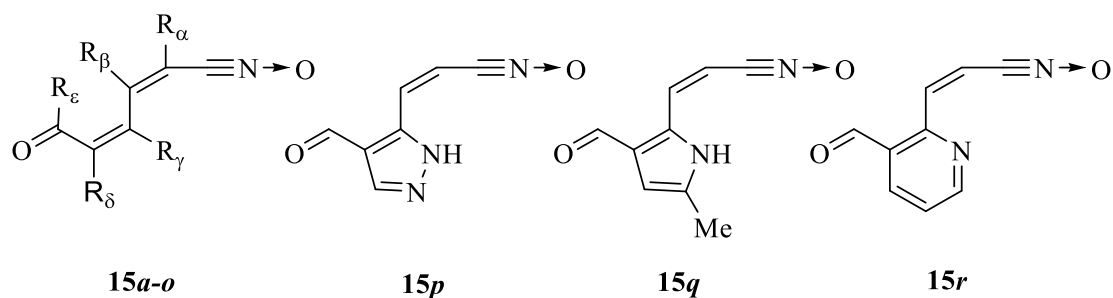


Схема 3 – Строение изученных нитрилоксидов: $R_\gamma = \text{H}$ (**a**), Me (**b**), Cl (**c**), Br (**d**), OMe (**e**), пент-3-ен-2-ил (**f**), NMe_2 (**g**), NHAc (**h**), OCH=CH_2 (**i**), Ph (**j**), $p\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (**k**); $R_\gamma = R_\epsilon = \text{OMe}$ (**l**); $R_\gamma = \text{пент-3-ен-2-ил}$, $R_\alpha = \text{Me}$ (**m**); $R_\gamma = \text{OMe}$, $R_\beta = \text{CF}_3$ (**n**), $R_\gamma = \text{OMe}$, $R_\beta = \text{Cl}$ (**o**)

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

Нитрилоксид	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	ΔH°	ΔG°
15a	74.7	91.5	-142.9	-121.4
15b	85.8	102.4	-130.1	-104.4
15c	87.3	103.0	-132.6	-108.2
15d	87.2	105.1	-136.6	-109.6
15e	83.8	103.5	-124.8	-104.7
15f	84.4	106.6	-141.3	-115.0
15g	77.9	92.4	-147.0	-121.9
15h	77.6	93.0	-145.6	-125.8
15i	81.7	100.9	-133.7	-107.1
15j	80.1	98.1	-141.0	-113.9
15k	83.6	109.5	-134.2	-99.7
15l	83.9	97.7	-131.7	-110.0
15m	93.1	109.2	-143.9	-120.1
15n	62.5	77.6	-159.9	-136.3
15o	71.7	91.3	-154.6	-129.9
15p	72.3	89.8	-157.8	-132.3
15q	72.4	87.6	-158.9	-133.8
15r	89.1	104.6	-130.3	-106.8

Для выявления взаимосвязи «структура-активность» мы изучили модельные нитрилоксиды с электродонорными ЭД ($-\text{NMe}_2$, $-\text{OMe}$) и электроноакцепторными ЭА ($-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$) свойствами во всех возможных положениях (α - ϵ , см. Схему 3). 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. Эффект заместителей в нитрилоксидах аддитивен. Благоприятное сочетание заместителей уменьшает активационный барьер и увеличивает вероятность образования оксадиазола, что подтверждается экспериментальным обнаружением оксадиазола в реакции MeCN с нитрилоксидом **15n** ($\beta\text{-CF}_3$ и $\gamma\text{-MeO}$ -замещенным).

Заключение

Кратко охарактеризуем текущие представления о химии нитрозооксидов в свете проведенных исследований. Наиболее естественный способ генерации ArNOO – это, безусловно, фотолиз ароматических азидов. Распад молекулы азида при фотоокислении является отправной точкой последовательности каскадных превращений. Энергия облучения, внутренний запас энергии арилазида, наконец, энергия окисления нитрена аккумулируются в молекуле ArNOO , обуславливая ее высокий химический потенциал (раздел 1 диссертации). Имея нетривиальное электронное строение (1,3-пероксидиполь), ArNOO способен вступать в характерные для 1,3-диполей реакции (3+2)-циклоприсоединения к кратным связям с высокими константами скорости. Учитывая генетическое родство нитрозооксидов с озоном, не удивительно, что механизм этих реакций имеет много общего с озонлизом алкенов, в частности, проявляется дуализм химизма реакции в зависимости от строения непредельного соединения (раздел 2 диссертации). Но, в отличие от озона, органический фрагмент молекулы ArNOO сам может выступать в качестве реакционного центра для реакционноспособной нитрозооксидной группы.

Данная возможность является причиной наблюдаемого кинетического первого порядка по концентрации ArNOO в процессе гибели нитрозооксидов. Для кинетического описания процесса гибели ArNOO , сложный механизм, состоящий из мономолекулярных реакций, очень удобен, поскольку позволяет получить аналитическое решение системы кинетических уравнений. Это обстоятельство впервые было использовано для детального описания процесса в рамках глобального спектрально-кинетического анализа экспериментальных данных, полученных методом импульсного фотолиза (раздел 3 диссертации).

Расходуя часть своего химического потенциала, нитрозооксидный интермедиат вступает в реакцию внутримолекулярной *орто*-циклизации с образованием вторичного интермедиата фотоокисления ArN_3 – замещенного 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксида RCNO . Не исключено, что в соответствующих условиях *орто*-циклизация представляет собой единый путь, который проходят все ароматические нитрозооксиды. Данная трансформация может быть полезна для синтеза разнообразных гетероциклических и карбоциклических соединений из простых и доступных соединений – ароматических азидов – с учетом широких возможностей варьирования строения ароматической части нитрозооксида. В диссертационной работе представлены результаты исследования продуктов фотоокисления арил-замещенных ароматических азидов в дополнение к изученным ранее системам (раздел 4 диссертации).

Поскольку нитрилоксид RCNO является непосредственным предшественником стабильных продуктов реакции, одним из основных пробелов химии ArNOO был недостаток информации о реакционной способности нитрилоксида. По крайней мере, частично этот пробел восполнен в настоящем исследовании (раздел 5 диссертации) в рамках DFT-моделирования одного из существенных каналов расходования RCNO – его (3+2)-циклоприсоединения к

молекуле ацетонитрила, который используется в нашей работе в качестве растворителя.

В завершении отметим аспекты химии ArNOO , которые либо не изучены до конца, либо представляют, на наш взгляд, определенную научную и практическую ценность.

Во-первых, это низкотемпературная кинетика гибели ArNOO . Низкая температура подавляет реакцию *орто*-циклизации. Каковы в этом случае пути расходования такой высокоактивной частицы как нитрозооксид? Были получены предварительные кинетические данные, что при понижении температуры кинетический порядок по концентрации ArNOO меняется, приближаясь ко второму. При этом проявляется редкий феномен отрицательной энергии активации. К сожалению, помимо экспериментальных и технических проблем, кинетический анализ осложнен отсутствием аналитического решения кинетической схемы процесса гибели, протеканием конформационных превращений изомеров ArNOO , а также относительно медленной реакцией нитрена с молекулярным кислородом.

Во-вторых, это разработка синтетически привлекательного способа проведения цепочки домино-превращений с участием ArNOO и RCNO . В отличие от сугубо фундаментального характера вышеописанной проблемы, эта задача имеет очевидную практическую цель, поскольку стабильные карбо- и гетероциклические продукты трансформации ArN_3 (оксадиазолы, изоксазолины, производные пиррола и т.д.) обладают потенциальной биологической активностью. В качестве возможного решения этой синтетической задачи можно предложить вариант проведения домино-трансформации ArN_3 в условиях металлокомплексного катализа. Данная возможность пока совершенно не изучена, но, на наш взгляд, вполне вероятна и заслуживает самого серьезного изучения.

Выводы

1. Композитным методом G4 впервые оценены энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль) ряда *мета*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов ArNOO . Для всех *мета*-изомеров (*цис/транс*, а также *син/анти*) ArNOO разница в энтальпиях образования незначительна, а зависимость $\Delta_f H^\circ$ от строения нитрозооксида описывается уравнением: $\Delta_f H^\circ(m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}) + (252.9 \pm 4.3) + (18.3 \pm 0.7) \times \sigma_m$. Высокая реакционная способность *мета*-замещенных арилнитрозооксидов может быть охарактеризована через энтальпию изомеризации ArNOO в соответствующее нитросоединение ArNO_2 : $-\Delta H^\circ = 277.8 \pm 0.6$ независимо от строения и электронных свойств заместителя R. Для *орто*-замещенных ArNOO эта величина лежит в диапазоне 252–280 и зависит от энергии стерического взаимодействия как в ArNOO , так и ArNO_2 .

2. С помощью теории функционала плотности установлено, что в зависимости от строения алкена реакция арилнитрозооксидов с олефинами может идти по двум механизмам: (1) одноцентровое присоединение терминального атома кислорода ArNOO к sp^2 -атому углерода олефина с образованием аддукта, который далее либо (а) циклизуется до диоксазолидинового интермедиата, либо (б) распадается на эпоксид и нитрозоосоединение; (2) образование диоксазолидина в

одну стадию с различной степенью асинхронности переходного состояния. Направление 1б 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. Впервые показано, что поляризация C=C связи олефина значительно снижает энергию активации реакции ArNOO с неопределенными соединениями.

3. Впервые с помощью глобального спектрально-кинетического анализа получено исчерпывающее кинетическое описание процесса образования и расходования ArNOO (на примере *пара*-метоксифенилнитрозооксида) и определены абсолютные константы скорости всех стадий процесса при 295 К. Генерируемый при фотолизе азирированного раствора *пара*-метоксифенилазида нитрен или рекомбинирует с образованием азобензола ($2k = 8.7 \cdot 10^8$ л/моль·с, вклад побочного канала не более 10 %), или присоединяет молекулу кислорода в основном канале расходования ($k = 1.0 \cdot 10^6$ л/моль·с). Образующийся при этом нитрозооксид претерпевает конформационные превращения *транс-цис* (0.45 с⁻¹) и *цис-транс* (0.16 с⁻¹), а *цис*-изомер необратимо трансформируется в (2*Z*,4*E*)-4-метокси-6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксид с константой скорости 12.5 с⁻¹. Определены коэффициенты экстинкции изомеров ArNOO: 12300 л/моль·см (*цис*, $\lambda_{\max} = 421$ нм) и 15700 л/моль·см (*транс*, $\lambda_{\max} = 462$ нм).

4. По отработанной методике изучены кинетические закономерности расходования ArNOO, образующегося при фотоокислении ароматических азидов общей формулы 4-R-C₆H₄N₃ (R = -Ph, -CH₂Ph, -OPh). Если на величину констант скорости заместитель R оказывает незначительное влияние (*транс-цис*, $0.15 \div 0.22$ с⁻¹; *цис-транс*, $0.04 \div 0.20$ с⁻¹; *орто*-циклизация, $2.2 \div 4.2$ с⁻¹; 295 К, MeCN), то состав продуктов фотоокисления арилазидов различается кардинально: в случае R = -Ph 4-арил-замещенный 6-оксогекса-2,4-диен-нитрилоксид претерпевает внутримолекулярное *орто-мета*-циклоприсоединение по ароматическому кольцу с образованием 2*Z*/*E*-(5*H*-нафто[1,8-*cd*]изоксазол-5-илиден)ацетальдегида. В случае R = -OPh нитрилоксид вовлекается в реакцию межмолекулярной (3+2)-циклизации с C≡N связью ацетонитрила, а в случае R = -CH₂Ph конкурентно реализуются обе возможности (3+2)-циклизации: (а) образование (2*E*/*Z*,4*Z*)-3-бензил-5-(5-метил-1,2,4-оксодиазол-3-ил)пента-2,4-диенала (реакция с MeCN) или (б) 2-(*E*/*Z*)-4*aH*-дibenzo[*c,d*]изоксазол-9(10*H*)-илиден)ацетальдегида (*инсо-орто*-циклизация).

5. В приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM охарактеризована реакционная способность нитрилоксида, генерируемого из ArNOO, в реакции (3+2)-циклоприсоединения к молекуле ацетонитрила. Для изученного набора нитрилоксидов энтальпия активации циклизации лежит в интервале 60–93 кДж/моль, причем она уменьшается, если электроноакцепторный заместитель находится в β- или δ-положении в сопряженной цепи нитрилоксида, а

электронодонорная группа – в γ -положении. Установлено, что совместный эффект двух заместителей на реакционную способность нитрилоксидов аддитивен.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Teregulova A.N., **Yarullin A.R.**, Chainikova E.M., Lobov A.N., Safiullin R.L., Khursan S.L. Transformations of 4-R-6-oxohexa-2,4-diene nitrile oxides – Intermediates of photooxidation of para-R-C₆H₄N₃, R = Ph, CH₂Ph, OPh // Tetrahedron. – 2024. – Т. 153. – 133849.
2. **Yarullin A.R.**, Khursan S.L. 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.
3. **Яруллин А.Р.**, Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Стандартные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов. // Вестник ТГУ. Химия. – 2023. – № 31. – С. 73-83.
4. Khursan S.L., Ovchinnikov M.Y., **Yarullin A.R.**, Teregulova A.N., Safiullin R.L. Global Kinetics and Spectral Modeling of p-Methoxyphenyl Azide Photooxidation // The Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Т. 126, № 44. – С. 8188-8195.
5. Сафиуллин Р.Л., Терегулова А.Н., **Яруллин А.Р.**, Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Влияние природы *пара*-заместителя на кинетические закономерности расщепления изомерных форм ароматических нитрозооксидов // Кинетика и Катализ – 2022. – Т. 63, № 2. – С. 193-201.
6. **Yarullin A.R.**, Ovchinnikov M.Y., Khursan S.L., Chainikova E.M., Safiullin R.L. 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. – 107491.
7. **Яруллин А.Р.**, Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Роль энергии граничных молекулярных орбиталей в реакции [3+2]-циклизации нитрилоксида и ацетонитрила // Известия Уфимского научного центра РАН. –2019. – № 4. – С. 121-124.

Тезисы докладов в сборниках материалов конференции:

8. **Яруллин А.Р.**, Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Стандартные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов // Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых: материалы III Всероссийской молодежной научно-практической конференции. 31 мая-2 июля 2023 года, г. Уфа. – Уфа, 2023. – С. 67.
9. **Яруллин А.Р.**, Хурсан С.Л. Комплексное исследование механизма взаимодействия «ароматический нитрозооксид – олефин» в зависимости от структуры реагентов // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы XVI Всероссийской научной интернет-конференции. 28-29 ноября 2022 года, г. Уфа. – Уфа, 2022. – С. 61.
10. Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., **Яруллин А.Р.**, Терегулова А.Н., Сафиуллин Р.Л. Кинетика образования, конформационных трансформаций и

расходования нитрозооксидов. Импульсный фотолиз *n*-метоксифенилазида // Свободные радикалы и антиоксиданты в химии, биологии и медицине: материалы Всероссийской конференции. 19-20 мая 2022 г., г. Новосибирск. – Новосибирск, 2022. С. 150-152.

11. Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., **Яруллин А.Р.**, Терегулова А.Н., Сафиуллин Р.Л. Глобальный анализ кинетики превращения изомеров параметоксифенилнитрозооксида в (2*Z*,4*Z*)-4-метокси-6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксид методом ИФ-СФ // Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии: материалы Международной научной конференции. 29 ноября–3 декабря 2021 г., Черноголовка. – Черноголовка, 2021. – С. 310-311.

12. **Яруллин А.Р.**, Терегулова А.Н., Сафиуллин Р.Л., Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Глобальный анализ кинетики превращения изомеров параметоксифенилнитрозооксида в нитрилоксид // Математическое моделирование процессов и систем: материалы XI Международной молодежной научно-практической конференции. Ч.2. 10–12 ноября 2021 г., г. Стерлитамак. – Стерлитамак, 2021. – С. 272-276.

13. **Яруллин А.Р.**, Терегулова А.Н., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Кинетические закономерности гибели изомерных форм 4-феноксифенилнитрозооксида // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы XV Всероссийской научной интернет-конференции, 25-26 ноября 2021, г. Уфа. – Уфа, 2021. – С. 103-104

14. **Яруллин А.Р.**, Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Роль энергии граничных молекулярных орбиталей в реакции [3+2]-циклизации нитрилоксида и ацетонитрила // Современные достижения химии в работах молодых ученых: Всероссийская молодежная конференция, 5-7 ноября 2019 года, г. Уфа. – Уфа, 2019.