



Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин

# ХИМИЯ НИТРОЗОКСИДОВ

Москва  
2023

УДК 547  
ББК 24.23  
Ч 15

*Рецензенты:*

Егоров М.П., академик РАН, директор ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, академик-секретарь ОХНМ, член Президиума ФГБУ  
Российская академия наук.

Грицан Н.П., д.х.н., проф., заведующая лабораторией квантовой химии и компьютерного моделирования ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук

**Химия нитрозооксидов** / Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин.  
– М.: РАН, 2023. – с. 174, табл. 36, илл. 29.

# СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ .....	6
I. ВВЕДЕНИЕ .....	8
II. ПРОСТЕЙШИЙ НИТРОЗОКСИД HNOO: СТРОЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ .....	9
A. Сравнительная характеристика электронного строения в ряду 1,3-пероксидиполей .....	10
B. Строение HNOO .....	13
1. Спектральная идентификация пероксинитрена .....	13
a. ИК-спектроскопия .....	13
b. Электронный спектр HNOO .....	14
2. Геометрия основного состояния HNOO .....	16
3. Строение электронно-возбужденных состояний HNOO .....	18
C. Относительная стабильность изомеров и электронных состояний HNOO .....	21
D. Мономолекулярные трансформации HNOO .....	23
1. Кинетика образования и гибели пероксинитрена в газовой фазе .....	23
2. Гидроксид изонитрозила HOON .....	25
III. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОЗОКСИДЫ .....	28
A. Геометрическое и электронное строение ароматических нитрозооксидов .....	28
1. Строение и инфракрасные спектры ArNOO .....	28
2. Энергии конформеров и конформационных превращений в пара-замещенных ароматических нитрозооксидах .....	31
a. Газовая фаза .....	31
b. Влияние растворителя .....	34
3. Строение и энергетические характеристики орто-замещенных ароматических нитрозооксидов. Стерический эффект .....	37
4. Триплетные состояния .....	40

<b>В. Способы генерации нитрозооксидов</b> .....	41
<b>С. Методы регистрации и спектральные свойства ароматических нитрозооксидов</b> .....	45
1. Матричная изоляция .....	46
2. Импульсный фотолиз с разрешенной во времени спектрофотометрией .....	50
<b>Д. Реакция гибели нитрозооксидов: продукты, кинетика и механизм</b> .....	55
1. Изучение механизма трансформаций нитрозооксидов в низкотемпературных матрицах .....	55
2. Исследование кинетики и механизма расщедования нитрозооксидов в растворах .....	60
а. Ранние исследования. Нитро- и нитрозосоединения – продукты фотоокисления ароматических азидов .....	60
б. Мономолекулярные трансформации арилнитрозооксидов: продукты, кинетика, теоретические исследования .....	70
i. Формальная кинетика расщедования ароматических нитрозооксидов .....	70
ii. Орто-циклизация ароматических нитрозооксидов .....	74
iii. Глобальный кинетический и спектральный анализ фотоокисления 4-метоксифенилазида .....	81
iv. Пара-замещенные фенилнитрозооксиды .....	87
v. Несимметричные орто-замещенные фенилнитрозооксиды .....	96
vi. Несимметричные мета-замещенные фенилнитрозооксиды .....	102
vii. Полиароматические нитрозооксиды .....	105
3. Некоторые выводы относительно механизмов расщедования нитрозооксидов. Термический и фотохимический каналы его протекания .....	110
<b>Е. Реакции нитрозооксидов с органическими соединениями</b> .....	115
1. Соединения с двойной C=C связью .....	115
а. Тетрацианэтилен .....	122
б. Бензохиноны .....	126
с. Механизм реакции как функция строения AgNOO и непредельного соединения .....	128
i. Ключевые структуры и энергия взаимодействия реагентов .....	129
ii. Анализ механизма реакции .....	132

---

<i>iii. Полярность C=C связи как мощный фактор регулирования реакционной способности</i> .....	137
<i>iv. Влияние растворителя</i> .....	139
<i>v. О продуктах реакции</i> .....	142
<b>2. Карбонильные соединения</b> .....	146
<b>3. Нитрилы</b> .....	148
<b>4. Соединения фосфора(III)</b> .....	149
<b>5. Сульфиды и сульфоксиды</b> .....	152
<b>6. Нитрозосоединения</b> .....	153
<b>IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	155
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	160

*Посвящается памяти  
Евгения Тимофеевича Денисова  
Владилена Дмитриевича Комиссарова  
Владимира Семеновича Мартемьянова  
Валерия Владимировича Шерешовца*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Уважаемый читатель! Вы держите в руках книгу, появление которой обусловлено цепочкой причинно-следственных связей, причем случайный характер многих из них был облечен позднее в строгую закономерность событий, поступков и действий. Так устроена жизнь. Так создавалась и наша монография. В конце 60-х годов прошлого века в нефтехимическом секторе Башкирии назрела практическая необходимость подготовки специалистов-химиков в области химической кинетики и химической технологии. Приезд в республику лауреата Нобелевской премии по химии Н.Н. Семёнова, автора теории цепных разветвленных реакций и крупнейшего специалиста в области химической кинетики, способствовал формированию в Уфимском научном центре и Башкирском государственном университете молодых амбициозных научных коллективов, занимавшихся изучением кинетики и механизма радикально-цепного окисления органических соединений. Научный лидер и непосредственный создатель этих коллективов, профессор Е.Т. Денисов, замечательный советский российский ученый и признанный мировой авторитет в области химической кинетики, окисления и антиокислительной стабилизации органических соединений, привлек своих учеников, будущих профессоров В.Д. Комиссарова и В.С. Мартемьянова, для выполнения обширного плана научных исследований, в котором нашлось место изучению кинетики и механизма радикальных процессов окисления органических соединений в присутствии диоксидов серы и азота, а также озона. В результате были проведены фундаментальные исследования кинетических закономерностей этих процессов, установлены и выделены активные пероксидные интермедиаты, определяющие специфику окисления: сульфонадкислоты и сульфонилпероксиды, пероксинитраты, гидротриоксиды. Визитной карточкой этих исследований были глубокая кинетическая проработка механизма реакции, постадийный анализ кинетики сложных окислительных процессов, выделение, идентификация и изучение химических свойств их интермедиатов.

Накопление знаний, умений и опыта такой работы, научная любознательность создавали новые фронты в исследовании химии окислительных процессов. Уникальные окислительные свойства озона подробно изучены в группе ученика В.Д. Комиссарова – В.В. Шерешовца. Так, объектом нашего внимания стал целый спектр новых интермедиатов пероксидного характера:

комплексы озона с ароматическими соединениями, озониды фосфитов и соединений двухвалентной серы, диалкилтриоксиды, диоксираны. Установлены механизмы реакций с их участием, изучена реакционная способность интермедиатов при их распаде и окислении ими обширного круга органических субстратов. Широкое использование озона в окислительных трансформациях с неизбежностью привело наш коллектив к изучению реакции озона с непредельными соединениями, исследованию химических свойств ключевого промежуточного соединения в озонлизе – так называемого интермедиата Криге – карбонилоксида  $R_2COO$ . Этому циклу исследований способствовал многолетний опыт работы лаборатории В.Д. Комиссарова на установке импульсного фотолиза по изучению реакционной способности свободных радикалов – алкильных, пероксильных, сульфонильных и т.д. Ароматические карбонилоксиды, будучи формально нерадикальными частицами с четным числом электронов, тем не менее, обладали высоким химическим потенциалом для эффективного взаимодействия с различными субстратами окисления и бимолекулярной гибели. Кинетику этих реакций мы активно изучали в нашей лаборатории в 90-х годах двадцатого столетия. Опыт работы с озоном и карбонилоксидами – соединениями с уникальным электронным строением – в «случайно-неизбежной» манере, упомянутой в начале нашего предисловия, привел нас к исследованию химических свойств нитрозооксидов  $RNOO$ , среднего члена триады 1,3-пероксидиполей:  $R_2COO - RNOO - OOO$ . Наш научный поиск, вместивший без малого 20 лет исследований химической природы нитрозооксидов, сконцентрированно изложен в монографии, которую Вы, уважаемый читатель, сейчас держите в руках.

Краткий историко-научный экскурс об основных этапах развития нашего научного коллектива позволяет нам еще раз с душевной теплотой и искренней благодарностью вспомнить тех, «кто нас создал, кто научил нас летать высоко-высоко» (надеемся, что так!). Мы посвящаем нашу монографию всем замечательным ученым, упомянутым в этом предисловии,

*Екатерина Чайникова,  
Сергей Хурсан,  
Рустам Сафиуллин.*

P.S. Научный труд – это всегда коллективное творчество, и мы хотим с благодарностью упомянуть наших коллег, помогавших нам, (кто больше, кто меньше, но всегда добросовестно и честно) в работе. Это (в алфавитном порядке): М.Ю. Овчинников, Ш.Р. Рамеев, М.Р. Талипов, А.Н. Терегулова, В.С. Хурсан, В.Ю. Шамукаев, А.Р. Юсупова, А.Р. Яруллин.

Е.Ч., С.Х., Р.С.

Россия, Уфа, июль 2022 – февраль 2023 г.

## I. ВВЕДЕНИЕ

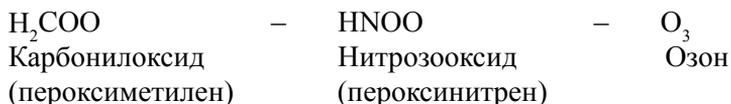
В настоящей монографии рассматривается химия нитрозооксидов, лабильных пероксидных частиц с общей формулой  $RNOO$ , которые являются интермедиатами фотохимических и термических реакций, протекающих с участием триплетных нитренов в присутствии молекулярного кислорода. В настоящее время существует несколько обзорных работ, посвященных органическим азидам [1, 2], диоксигородным интермедиатам  $XO_2$  [3, 4], азот-кислородным гетероциклическим соединениям [5], в которых нитрозооксидам уделено определенное внимание. Они обладают очень интересными свойствами, значительный прогресс в изучении которых достигнут в период после 2000 года. Мы считаем, что эти необычные частицы заслуживают подробного рассмотрения и анализа их химической природы. Химические и физико-химические свойства нитрозооксидов описаны нами в обзоре [6], однако, за последнее десятилетие получены новые результаты, значительно обогатившие наши представления о химической природе и реакционной способности нитрозооксидов и требующие существенной переработки опубликованного материала о  $RNOO$ . В монографии систематизирована информация, касающаяся как простейшего нитрозооксида  $HNOO$  (пероксинитрена), так и его ароматических аналогов  $ArNOO$ . Мы подробно обсуждаем строение, спектральные свойства, методы получения, реакционную способность и механизмы различных трансформаций нитрозооксидов как в газовой, так и в конденсированных средах.

Следует добавить, что работа в нашей лаборатории по изучению свойств нитрозооксидов продолжается, поэтому мы оставили за собой право использовать в монографии свои научные результаты, которые еще не успели появиться в научной периодике.

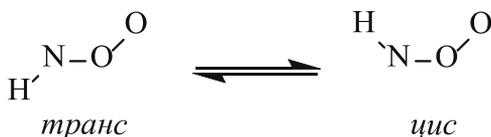
## II. ПРОСТЕЙШИЙ НИТРОЗООКСИД HNOO: СТРОЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Наиболее естественный способ получения простейшего нитрозооксида состоит в окислении имидогена NH ( $^3\Sigma^-$ ) молекулярным кислородом ( $^3\Sigma_g^-$ ) [7–9]. Альтернативой этому процессу может быть взаимодействие HNCО с озоном, ведущее к образованию HNOO и диоксида углерода. Несмотря на вполне благоприятную термодинамику данного превращения, в мировой литературе отсутствуют сведения о синтезе нитрозооксидов из изоцианатов.

Общей структурной особенностью пероксидных соединений является ковалентная мало- или неполярная O-O связь. Пероксидные 1,3-диполи заметно отличаются от других органических пероксидов свойствами пероксидного фрагмента и реакционной способностью. Это пероксидные интермедиаты с четным числом электронов, распределение которых по молекуле не может быть представлено в рамках какой-либо одной валентной схемы. Пероксидные 1,3-диполи, в состав которых входят элементы второго периода (C, N, O), составляют триаду. Простейшими представителями этой триады являются 24-электронные частицы, а средним звеном – простейший нитрозооксид:



Электронное строение 1,3-пероксиддиполей, в частности, пероксинитрена, было предметом ряда исследований. Накамура с сотр. [10] в приближении MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* исследовали семейство соединений общей формулы HNO<sub>2</sub>. Было установлено, что существуют два устойчивых изомера нитрозооксида, имеющих плоское строение:



Для обоих изомеров равновесное межатомное расстояние O-O имеет промежуточную между одинарной и двойной O-O связью величину. Найдено, что *цис*-форма термодинамически стабильнее *транс*-формы HNOO.

В первой работе, посвященной изучению электронной природы пероксинитрена [11], показано, что RHF волновая функция *цис*-HNOO нестабильна, т.е. основное состояние этого соединения имеет частично бирадикальный характер.

## А. Сравнительная характеристика электронного строения в ряду 1,3-пероксидиполей

Информативным для понимания особенностей строения HNOO является сравнение электронного распределения в родственных молекулах, а именно H<sub>2</sub>COO и O<sub>3</sub>. По-видимому, наилучшим способом представления электронной природы соединений, химическое связывание в которых невозможно описать корректно с помощью октетной теории Льюиса-Ленгмюра (так называемые нельюисовые структуры) и к которым относится упомянутая триада, является набор резонансных валентных схем, отвечающих различным вариантам распределения электронов в такой структуре. Суперпозиция резонансов отвечает реальному распределению электронов по молекуле, которое не может передать любая из валентных схем. В табл. 1 представлены вклады набора резонансных структур для 24-электронных 1,3-диполей, вычисленные в работе [12] с помощью обобщенного метода валентных связей (GVB) и экономичного базисного набора 4-31G. Качественная интерпретация данных табл. 1 разумно согласуется с известными химическими свойствами 1,3-диполей: озон во многих реакциях в газовой фазе и неполярных растворителях проявляет свойства бирадикала (доминирующая структура **C**), тогда как карбонилороды склонны реагировать как биполярные ионы (цвиттер-ионы), что отражается в увеличении вклада структуры **B** и, в меньшей степени, **E**. Промежуточное положение нитрозооксида отражается в примерно равном вкладе резонансных структур **B** и **C** и меньшей значимости остальных резонансов.

Табл. 1. Структурные вклады пероксидных 1,3-диполей XOО в распределение электронной плотности молекулы

X	$\bar{X}-\overset{+}{O}=\bar{O}$ (A)	$X=\overset{+}{O}-\bar{O}$ (B)	$X-\overset{\cdot}{O}-\overset{\cdot}{O}$ (C)	$\bar{X}-\overset{++}{O}-\bar{O}$ (D)	$\overset{+}{X}-O-\bar{O}$ (E)	$\bar{X}-O-\overset{+}{O}$ (F)
O	0.231	0.231	0.476	0.044	0.009	0.009
HN	0.079	0.400	0.430	0.026	0.061	0.003
H <sub>2</sub> C	0.039	0.472	0.339	0.019	0.130	0.0

**Табл. 2.** Относительные энергии  $\Delta E = E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$  (кДж/моль) как мера бирадикальности пероксидных 1,3-диполей ХОО<sup>a</sup>

X	Вакуум	<i>n</i> -Гексан	Метанол	Вода
O	200.0	192.9	182.4	182.0
NN	160.7	120.1	43.5	39.3
H <sub>2</sub> C	36.4	-33.5	-147.7	-159.0

(усиление цвиттер-ионного характера частицы)

<sup>a</sup> Базисный набор 6-31G(d), влияние растворителя учтено в рамках модели поляризованного континуума для RHF и UHF геометрий, рассчитанных для газофазных условий.

Другим способом охарактеризовать вклад бирадикальной составляющей в волновую функцию 1,3-диполя является сравнение энергий спин-ограниченного хартри-фоковского (RHF) представления волновой функции молекулы и неограниченного UHF решения, в котором электроны противоположных спинов не принуждены более занимать одну и ту же пространственную орбиталь. В работах [13, 14] разница  $\Delta E = E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$  рассматривается как индикатор относительного бирадикального характера частицы (табл. 2). Данные табл. 1 и 2 находятся в качественном согласии друг с другом.

Сопоставимый вклад различных электронных резонансных структур для HNOO указывает на выраженный мультikonфигурационный характер ее волновой функции. Расчеты CASSCF [15] в полном валентном активном пространстве (18 электронов на 13-ти орбиталях) позволяют описать трехцентровую 4 $\pi$ -электронную систему 1,3-пероксиддиполей с набором из шести спин-орбиталей; их пространственные части показаны на рис. 1. Частичные заселенности MO  $a''$  были получены из популяционного анализа волновой функции  $\Psi$ . Качественно, чем больше заселенность  $3a''$ -орбитали, тем более выраженными должны быть бирадикальные свойства 1,3-диполя. Следует отметить, что электронная природа изомерных форм пероксинитрена заметно различается; так, *транс*-изомер HNOO имеет более выраженный бирадикальный характер, сравнимый с озоном, тогда как цвиттер-ионный резонанс относительно более важен для *цис*-HNOO.

Если электроотрицательность центрального атома группы X в ХОО 1,3-пероксиддиполях уменьшается, связь X-O становится более полярной; поэтому цвиттер-ионные свойства усиливаются в ряду H<sub>2</sub>COO > HNOO > OOO. Аналогичная тенденция наблюдается и при сравнении валентно-изоэлектронных аналогов HNOO и HNSO; последнее соединение – тионилимид – представляет собой исходную структуру *N*-сульфиниламинного класса соединений (RNSO). Синтез, реакционная способность и спектральные свойства HNSO были подробно исследованы как экспериментальными [16–28], так и современными теоретическими методами [27, 29–33]. Хотя набор и состав валентных молекулярных орбиталей для пероксинитрена и



Данные табл. 1, 2 и рис. 1 позволяют сделать ряд важных заключений:

- в целом, распределение электронной плотности в молекуле HNOO таково, что он занимает промежуточное положение между O<sub>3</sub> и карбонил-оксидом, следовательно, в реакциях нитрозооксида должны проявлять бирадикальные или цвиттер-ионные свойства в зависимости от сореагента и условий протекания реакции;
- в отсутствие растворителя бирадикальные свойства HNOO выражены сильно, и в этом он является аналогом озона;
- полярность нитрозооксидной группировки обуславливает эффективную сольватацию нитрозооксида и, как следствие, усиление цвиттер-ионных свойств, особенно в полярных растворителях.

## В. Строение HNOO

### 1. Спектральная идентификация пероксинитрена

#### а. ИК-спектроскопия

Существуют убедительные доказательства образования HNOO, полученные с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Одновременно опубликованы две работы [8, 35], в которых в матрице благородного газа зафиксированы пять из шести ИК-полос, предположительно отнесенных к поглощению пероксинитрена (табл. 3), но результаты исследований были достаточно противоречивы. В работе [35] HNOO генерировали фотодиссоциацией метилнитрата, тогда как авторы [8] выбрали, по-видимому, более удачный способ получения пероксинитрена окислением имидагена NH молекулярным кислородом. Наблюдаемые различия (в первую очередь, частоты валентных колебаний N-O и O-O связей,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) проанализированы в работе [36] с помощью высокоуровневых расчетов строения *транс*-HNOO и колебательных частот с ангармонической поправкой. Авторы [36] получили прекрасное соответствие теории и экспериментальных данных [8]. Отмечается значительное сходство ИК-спектров озона и HNOO, проявляющееся, в частности, в близости частот  $\nu_3$  и  $\nu_4$  к частотам валентных колебаний озона (1103 и 1042 см<sup>-1</sup>, газовая фаза). В работе [34] хорошее соответствие экспериментальным данным получено методом MCSCF в полном валентном активном пространстве даже без учета ангармоничности колебаний.

Табл. 3. ИК-спектр *транс*-изомера пероксинитрена<sup>a</sup>

Частота	[35]	[8]	CCSD(TQ <sub>p</sub> )	CCSDT3(Q <sub>p</sub> )	CASSCF
$\nu_1$ (NH str)	3287.7 (3.12)	3165.5 (0.07)	3188	3188	3254
$\nu_2$ (HNO bend)	не набл.	1485.5 (0.12)	1494	1499	1540

Частота	[35]	[8]	CCSD(TQ <sub>p</sub> )	CCSDT3(Q <sub>p</sub> )	CASSCF
$\nu_3$ (NO str)	1381.6 (0.74)	1092.3 (1.00)	1123	1126	1118
$\nu_4$ (OO str)	843.2 (0.35)	1054.5 (0.25)	1047	1071	1044
$\nu_5$ (NOO bend)	670.1 (0.19)	не набл.	650	650	659
$\nu_6$ (torsion)	790.7 (0.32)	764.0 (0.57)	757	757	767
$\nu_3 - \nu_4$	538.4	37.8	76	55	72

<sup>a</sup> Частоты даны в см<sup>-1</sup>, в скобках приведены относительные интенсивности полос. Теоретические расчеты выполнены методом объединенных кластеров [36] и CASSCF [34] с использованием расширенных базисных наборов тройного валентного расщепления.

Тестирование широкого круга функционалов плотности показало [37], что результаты, сопоставимые с результатами эксперимента и наиболее сложных квантово-химических уровней теории, обеспечивают DFT-приближения градиентной коррекции – M06L, mPWPW91, OLYP и HCTH. Так, в гармоническом приближении расчетная частота колебания для наиболее интенсивной полосы  $\nu_3$ (NO str) находится в интервале 1139–1211 см<sup>-1</sup>, а величина  $\nu_3 - \nu_4$  – в интервале 41 – 75 см<sup>-1</sup>. В *цис*-изомере HNOO частоты валентных колебаний N-O и O-O связей изменяются незначительно: согласно CASSCF(18;13) расчетам [34],  $\nu_3 = 1131$  см<sup>-1</sup>, а  $\nu_4$ (OO str) = 1049 см<sup>-1</sup>. Методы теории функционала плотности, упомянутые выше, прекрасно воспроизводят величину  $\nu_4 = 1048$ –1096 см<sup>-1</sup>, но завышают  $\nu_3 = 1209$ –1291 см<sup>-1</sup>. Последний эффект связан с некоторым занижением длины связи N-O ввиду переоценки вклада резонанса **B** (табл. 1) в волновую функцию *цис*-HNOO.

## в. Электронный спектр HNOO

В литературе отсутствуют сведения об электронных спектрах HNOO. Поскольку изучение кинетики реакций с участием ароматических нитрозооксидов ArNOO осуществляется с помощью UV-Vis спектроскопии (см. главу III), разработка способа надежной теоретической оценки спектральных характеристик ArNOO стала актуальной научной задачей. Было установлено [38], что *ab initio* методы CIS(D) и EOM-CCSD позволяют рассчитывать энергии электронных переходов в ArNOO с высокой точностью при условии, что строение нитрозооксида установлено максимально надежно. Учитывая многоконфигурационный характер волновой функции нитрозооксидов, методом, обеспечивающим адекватное воспроизведение геометрических характеристик, является CASSCF с достаточно большим активным

пространством. Для такой небольшой молекулы как HNOO возможно включить в активное пространство все валентные электроны. Таким образом, электронные спектры изомеров HNOO были рассчитаны более сложным из упомянутых выше методов – EOM-CCSD(Full)/aug-cc-pVQZ [38] для геометрии изомеров HNOO, установленной в приближении CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p) в работе [34]. Результаты EOM-CCSD расчетов и их сравнение со спектральными характеристиками изоэлектронных аналогов пероксинитрена представлены в табл. 4.

Табл. 4. UV-Vis спектральные характеристики 1,3-пероксидиполей

Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\sigma$ (см <sup>2</sup> ) / $f^a$	Литература	Примечание
H <sub>2</sub> COO	335	$\sigma = 5 \cdot 10^{-17}$	[39]	Сверхзвуковое спрей-расширение продуктов фотолиза CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> /Ar
	318 ± 8	$f = 0.15$	[40]	Оптимизация геометрии методом QCISD/aug-cc-pVTZ
<i>o</i> -HNOO	272	$f = 0.1523$	[38]	Оптимизация геометрии методом CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p)
	517	$f = 0.0002$	[38]	То же
<i>m</i> -HNOO	256	$f = 0.1872$	[38]	То же
	550	$f = 0.0001$	[38]	То же
OOO	254	$\sigma = 1.12 \cdot 10^{-17}$	[41, 42]	Полоса Хартли
	235	$f = 0.1480$	[38]	Экспериментальная геометрия O <sub>3</sub> : $r(\text{OO}) = 1.278 \text{ \AA}$ , $\theta(\text{OOO}) = 116.8^\circ$
	605	$\sigma = 5.1 \cdot 10^{-21}$	[41, 42]	Полоса Шапнюи
	554	$f = 0.0000$	[38]	Экспериментальная геометрия O <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Сечение поглощения  $\sigma$  или сила осциллятора  $f$  электронного перехода.

Анализ данных, представленных в табл. 4, свидетельствует о высокой достоверности результатов теоретических расчетов. Пероксинитрен, стабилизированный в низкотемпературной матрице инертного газа, подвергали фотолизу светом 300 – 800 нм [8], в результате которого проходила фотоизомеризация HNOO в азотистую кислоту HONO, фиксируемую по исчезновению полос поглощения HNOO и появлению сигналов HONO в ИК-спектре. Авторы отмечают, что усиленное фотоистощение HNOO при

300 нм по сравнению с более длинными волнами говорит о том, что HNOO имеет второе, более сильное поглощение в UV-области спектра, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Кроме того, фотохимическое поведение и, следовательно, электронный спектр поглощения HNOO поразительно согласуются со спектральными свойствами озона и пероксиметилена. Действительно, сечение UV-поглощения озона вблизи 300 нм (интегральное сечение поглощения равно  $3.53 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>·нм для диапазона 245–340 нм [41, 42]) почти на 3 порядка больше, чем сечение в полосе Шаппюи ( $6.22 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>·нм для диапазона 410–690 нм [41, 42]). Аналогичное соотношение силы осцилляторов коротковолнового A' и длинноволнового A'' электронных переходов наблюдается в пероксинитрене (табл. 4). Некоторые замещенные аналоги пероксиметилена обладают сильным поглощением в области 300–400 нм; эти соединения также весьма фотолабильны при более длинных волнах, обнаруживая более слабое поглощение при более низких энергиях [8]. Наконец, наблюдается монотонный характер изменения  $\lambda_{\max}$  в триаде CH<sub>2</sub>OO – HNOO – OOO при примерном постоянстве величины f наиболее интенсивного электронного перехода. С большой долей уверенности можно утверждать, что экспериментальная идентификация HNOO будет осуществлена в ближней UV-области. С учетом систематического занижения  $\lambda_{\max}$  на 20 нм для пероксиметилена и озона (табл. 4), максимумы полос поглощения HNOO должны находиться при ~ 280 нм (*транс*-изомер) и ~ 300 нм (*цис*-изомер). Интересно отметить, что максимум поглощения *транс*-изомера пероксинитрена лежит в более коротковолновой области спектра. В ароматических нитрозооксидах наблюдается обратный порядок. При этом сила осциллятора  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода выше как в *транс*-HNOO, так и в *транс*-изомерах ArNOO.

## 2. Геометрия основного состояния HNOO

Озон и карбонилороды являются проблемными структурами для теоретических МО расчетов вследствие многоконфигурационного характера волновой функции. В полной мере это относится и к HNOO, для адекватного описания геометрического и электронного строения пероксинитрена требуется интенсивный учет как динамической, так и статической составляющих электронной корреляции. Даже уровень теории QCISD(T) не обеспечивает корректного воспроизведения геометрии HNOO [36]. В частности, неправильно передается соотношение межатомных расстояний в нитрозооксидном фрагменте *транс*-HNOO ( $r(\text{OO}) > r(\text{NO})$ ), что отражается в сильном занижении расчетной величины частоты валентного колебания пероксидной связи.

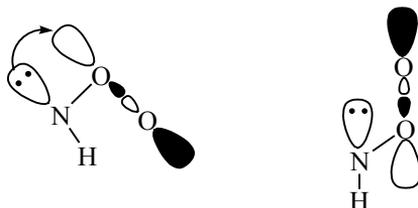
По этой причине в табл. 5 представлены только результаты высокоуровневых расчетов строения *цис*- и *транс*-HNOO [8, 34, 36], которые удовлетворительно согласуются друг с другом.

Табл. 5. Геометрические параметры HNOO<sup>a</sup>

	UB3LYP /6-31G(d)	CCSD(T) /6-311G(d,p)	CCSDT-3(Qf) /cc-pVTZ	CASSCF(18;13) /6-311+G(d,p)	MR-AQCC(8;7) /cc-pVTZ
<u>цис-HNOO</u>					
$r(\text{OO})$	1.310	1.306	–	1.312	1.318
$r(\text{NO})$	1.286	1.290	–	1.296	1.288
$r(\text{NH})$	1.040	1.040	–	1.049	1.034
$\theta(\text{NOO})$	119.0	118.8	–	118.5	119.0
$\theta(\text{HNO})$	103.9	103.5	–	103.8	103.9
<u>транс-HNOO</u>					
$r(\text{OO})$	1.299	1.293	1.286	1.297	1.297
$r(\text{NO})$	1.311	1.306	1.306	1.317	1.309
$r(\text{NH})$	1.035	1.032	1.020	1.041	1.026
$\theta(\text{NOO})$	115.3	116.0	116.0	116.1	115.8
$\theta(\text{HNO})$	100.0	99.4	99.5	99.6	99.6

<sup>a</sup> Межатомные расстояния  $r$  даны в Ангстремах, валентные углы  $\theta$  – в градусах.

В основном ( $S_0$ ) состоянии HNOO межатомные расстояния N-O и O-O (табл. 5) существенно меньше длин одинарных ковалентных связей в гидросиламине (1.453 Å [43]) и пероксиде водорода (1.475 Å [44]). Этот факт, многократно отмечавшийся в литературе [13, 34, 36, 45, 46], свидетельствует об образовании трехцентровой  $4\pi$ -электронной структуры в нитрозооксидном фрагменте. Дополнительное  $\pi$ -связывание обуславливает рост порядка связей N-O и O-O и соответственное их укорочение на  $\sim 0.15$  Å по сравнению с одинарными связями. В изомерах HNOO наблюдается инверсия соотношения длин связей нитрозооксидного фрагмента: в *цис*-изомере  $r(\text{NO}) < r(\text{OO})$  и, наоборот, для *транс*-формы HNOO. Данный эффект обусловлен наличием неподеленной электронной пары на атоме азота, лежащей в плоскости молекулы, и ее аномерным невалентным  $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{OO}}^*$  взаимодействием, которое возможно только для *цис*-формы [47]:



Частичное заселение разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбитали пероксидной связи вызывает ее ослабление и увеличение межатомного O-O расстояния. С другой стороны, невалентное взаимодействие увеличивает порядок связи N-O, что отражается в некотором уменьшении длины связи по сравнению с *транс*-формой HNOO (табл. 5).

Сходный эффект орбитального взаимодействия наблюдается для валентного 18-изоэлектронного аналога HNOO – тионилимида HNSO. Согласно NBO-анализу волновой функции HNSO, взаимодействие  $n_N \rightarrow \sigma_{SO}^*$  намного сильнее для *цис*-изомера, и поэтому *цис*-HNSO более стабилен, чем *транс*-HNSO [31].

Следует отметить, что, в отличие от расчета колебательных спектров изомеров HNOO, геометрические параметры и, в частности, соотношения  $r(NO) < r(OO)$  для *цис*-изомера и  $r(NO) > r(OO)$  для *транс*-изомера корректно воспроизводятся практически всеми функционалами плотности, протестированными в [37]. Тем не менее, авторы цитируемой работы не рекомендуют использовать DFT методы, включающие в функционал плотности хартри-фоксовскую обменную энергию (гибридные методы), поскольку, несмотря на удовлетворительное качество расчета геометрических характеристик, они существенно переоценивают стабильность синглетных бирадикальных состояний (резонансная структура C на рис. 1).

### 3. Строение электронно-возбужденных состояний HNOO

Строение пероксинитрена в первых трех возбужденных состояниях изучено методом CASSCF в полном валентном активном пространстве (18;13) с использованием базисного набора 6-311+G(d,p) [15, 34]. Сравнительный анализ геометрических характеристик HNOO в различных электронно-возбужденных состояниях (табл. 6) позволяет выявить следующие закономерности.

Нитрозооксид HNOO представляет собой планарную структуру и существует в виде двух пространственных изомеров – *цис* и *транс*. Если для основного синглетного состояния данный факт подтверждается результатами многих работ, то для триплетного состояния  $T_1$  HNOO ситуация сложнее. Отмечается, что использование умеренно сложных теоретических приближений (гибридный потенциал B3LYP в сочетании с рядом базисных наборов, а также MCQDPT2//CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p)) приводит к локализации плоской *транс*-структуры триплета HNOO, тогда как в *цис*-изомере двугранный угол  $\varphi(\text{HNOO})$  примерно равен  $30^\circ$  [34]. Тем не менее, интенсивный учет как статической, так и динамической составляющих электронной корреляции в приближении RI-MR-CISD(18;13)+Q/aug-cc-pVTZ свидетельствует, что планарная *цис*-форма  $T_1$  HNOO стабильнее *гош*-формы на 11.6 кДж/моль.

**Табл. 6.** Геометрические параметры электронно-возбужденных состояний HNOO<sup>a</sup>

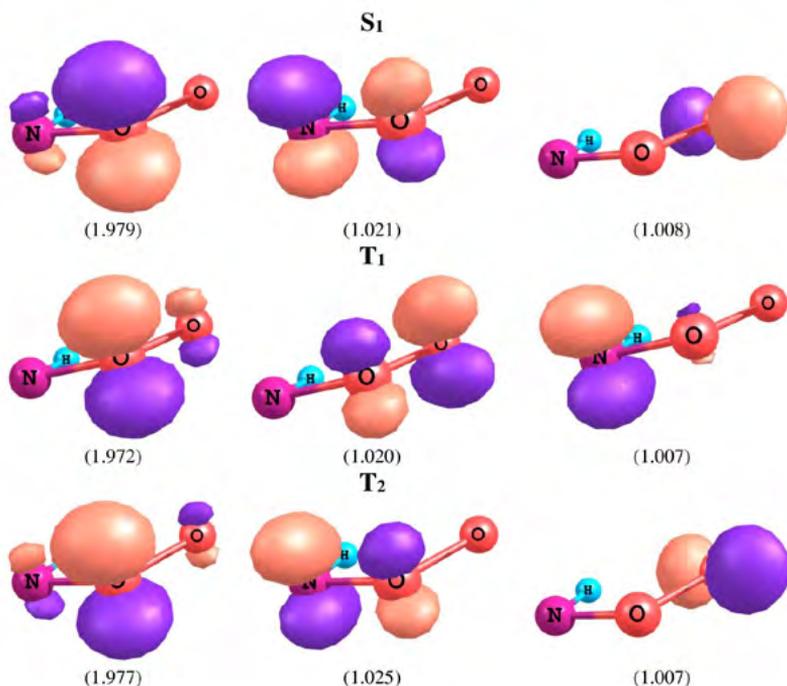
	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
<u>цис-HNOO</u>			
r(OO)	1.514	1.353	1.449
r(NO)	1.344	1.433	1.365
r(NH)	1.041	1.043	1.045
θ(NOO)	108.9	110.1	107.5
θ(HNO)	106.9	101.2	105.6
<u>транс-HNOO</u>			
r(OO)	1.474	1.350	1.436
r(NO)	1.364	1.433	1.375
r(NH)	1.040	1.044	1.040
θ(NOO)	104.7	107.1	105.8
θ(HNO)	98.5	98.3	98.2

<sup>a</sup> Межатомные расстояния r даны в Ангстремах, валентные углы θ – в градусах.

Заселение синглетно-возбужденного состояния (S<sub>1</sub>) нитрозооксида HNOO сопровождается заметным изменением геометрического строения молекулы (табл. 6). Во-первых, пероксидная связь существенно удлинена, причем в *цис*-изомере она на 0.04 Å больше, по-видимому, вследствие того же n<sub>N</sub> → σ\*<sub>OO</sub> взаимодействия. Межатомное расстояние O-O соответствует длине одинарной связи, что предполагает отсутствие π-связывания для терминального атома кислорода NOO-группы. Связь N-O также удлиняется, хотя и не в такой степени, как пероксидная. В нитроксиде HN=O межатомное расстояние N=O составляет 1.209 Å [48], а в *цис/транс*-азотистой кислоте, HON=O, оно еще меньше и составляет 1.186 и 1.169 Å [49], т.е. характер связывания атомов N и O в S<sub>1</sub> состоянии нитрозооксида является промежуточным между первым и вторым порядками связи.

Состав трех МО, заселенных 4π-электронами, для синглетных форм нитрозооксида HNOO (рис. 1 и 2) дает непротиворечивое объяснение наблюдаемым закономерностям. Основное отличие состояний S<sub>0</sub> и S<sub>1</sub> обусловлено вкладом в МО атомных орбиталей терминального атома кислорода: p<sub>y</sub> и p<sub>z</sub>, лежащих в плоскости молекулы или вне ее, соответственно. В основном электронном состоянии пероксинитрена p<sub>y</sub>-АО двукратно заселена (на рис. 1 не показана). Эта АО вносит максимальный вклад в несвязывающую МО или, другими словами, неподеленную электронную пару, тогда как p<sub>z</sub>-АО участвует в π-связывании. Напротив, в синглетно-возбужденном состоянии HNOO однократно

заселенная МО, локализованная на терминальном атоме кислорода, лежит в плоскости молекулы (рис. 2) и не участвует в  $\pi$ -связывании атомов кислорода. В результате порядок О-О связи уменьшается до единицы, длина связи увеличивается. Как видно из рис. 1 и 2, некоторое  $\pi$ -связывание атомов N и O имеет место как в  $S_0$ , так и в  $S_1$  электронных состояниях, что согласуется с промежуточным порядком и наблюдаемыми длинами этой связи (табл. 6).



**Рис. 2.** Натуральные орбитали, формирующие  $4\pi$ -электронную систему HNOO, на примере *цис*-изомера в различных электронных состояниях. Для *транс*-HNOO наблюдаются аналогичные закономерности. Расчет в приближении CASSCF(18;13)/6 311+G(d, p). В скобках приведены заселенности соответствующих орбиталей

Строение триплетных форм нитрозооксида также проявляет интересную закономерность. В  $T_1$  состоянии межатомные расстояния N-O и O-O практически одинаковы для обоих изомеров HNOO, причем величина  $r(\text{N-O})$  указывает на порядок связи, близкий к единице. Длина пероксидной связи характерна для пероксирадикалов, например, в  $\text{HO}\cdot$  величина  $r(\text{O-O}) = 1.331 \text{ \AA}$  [50]. В  $T_2$  состоянии HNOO межатомное расстояние O-O свидетельствует, что порядок связи между атомами кислорода близок к единице, тогда как  $r(\text{N-O})$  уменьшается на  $0.06 - 0.07 \text{ \AA}$  по сравнению с  $T_1$  состоянием. Набор и состав ключевых МО для первых двух триплетных состояний HNOO во многом повторяет аналогичные наборы МО для состояний  $S_0$  и  $S_1$  (рис. 1 и 2). Из величин заселенностей МО следует, что все изученные возбужденные состояния HNOO являются, по существу,

бирадикальными частицами с преимущественной локализацией неспаренных электронов на атоме азота и терминальном атоме кислорода. Отметим также, что характер распределения электронной (не спиновой!) плотности в состояниях  $S_1$  и  $T_2$  примерно одинаков. Действительно, геометрическое строение этих форм HNOO (табл. 6) различается незначительно.

## С. Относительная стабильность изомеров и электронных состояний HNOO

Энтальпия образования основного синглетного состояния *цис*-HNOO была оценена [34, 51] из теплового эффекта реакции



Ряд высокоуровневых методов приводит к близким результатам при расчете  $\Delta_f H^\circ$ , в приближении RI-MR-CISD(18;13)+Q/aug-cc-pVTZ тепловой эффект этой реакции равен -109.2 кДж/моль. Путем комбинирования этой величины со стандартными энтальпиями образования радикальных продуктов реакции [52], была вычислена величина  $\Delta_f H^\circ[\text{цис-HNOO}] = 237.6$  кДж/моль [34, 51].

С использованием умеренно сложных уровней теории были оценены относительные энергии *цис*- и *транс*-изомеров HNOO [10, 46, 53, 54]. В большинстве случаев найдено, что *цис*-HNOO является более стабильным изомером, а величина *цис/транс* энергетического расщепления лежит в интервале  $5 \div 18$  кДж/моль, в зависимости от уровня теории. Наиболее надежные, на наш взгляд, расчеты относительной стабильности изомеров HNOO выполнены в работе [34]:  $\Delta H^\circ(\text{транс} - \text{цис}) = 8.1-10.9$  кДж/моль. В этой же работе обсуждается кажущееся противоречие между результатами высокоуровневых расчетов, предсказывающих термодинамическую предпочтительность образования *цис*-HNOO, и данными матричной изоляции продуктов реакции  $\text{HN} + \text{O}_2$ , согласно которым, при 50 К в ксеноновой матрице накапливается исключительно *транс*-форма пероксинитрена [8]. Показано, что преимущественное образование *транс*-HNOO обусловлено кинетикой окисления имидагена: свободная энергия активации образования *цис*-HNOO на 2.3 кДж/моль больше  $\Delta G^\ddagger$  для образования *транс*-изомера. Такая разница в энергиях активации обеспечивает доминирующую генерацию менее стабильного *транс*-HNOO при 50 К [8], а значительный активационный барьер вращательной изомеризации ( $\sim 110$  кДж/моль [34]) препятствует установлению термодинамически равновесного соотношения изомеров.

Для расчета энергетических характеристик изомеров HNOO отобран ряд функционалов плотности, обеспечивающих качество расчетов на уровне самых сложных *ab initio* квантово-химических методов [37] (табл. 7). Популярный функционал плотности B3LYP непригоден для таких расчетов

вследствие сильной переоценки стабильности синглетных бирадикальных состояний, в частности, переходных состояний конформационного перехода. Так, в ПС *транс-цис* изомеризации HNOO, полученном в приближении M06L/6-311+G(d,p) (рекомендуемый уровень теории), спиновая поляризация отсутствует, тогда как расчеты с помощью функционала B3LYP предсказывают  $\alpha$ -спиновую плотность на атоме азота 1.018 и делокализованную  $\beta$ -спиновую плотность на остальных атомах с максимальным вкладом на терминальном атоме кислорода (-0.612) [37].

**Табл. 7.** Относительная стабильность изомеров  $\Delta H^\circ$  и энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$  *транс-цис* конформационного перехода в пероксинитрене (кДж/моль) по результатам DFT расчетов

Метод	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger$
	cc-pVTZ		6-311+G(d,p)	
MR-CISD(18;13)+Q [34]	9.5	109.9	9.0	106.8
CCSD(T)	–	–	12.2	–
M06L	14.4	106.5	12.7	108.4
mPWPW91	14.3	109.5	11.3	108.8
OLYP	13.9	114.7	10.2	114.1
HCTH	13.8	110.8	10.3	112.9
B3LYP	–	–	16.9	67.9

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

Относительные энергии электронно-возбужденных состояний HNOO представлены в табл. 8, в которой собраны результаты наиболее сложных на сегодняшний день расчетов энергетических характеристик пероксинитрена [15, 34, 51].

**Табл. 8.** Относительные энергии различных состояний пероксинитрена (кДж/моль)

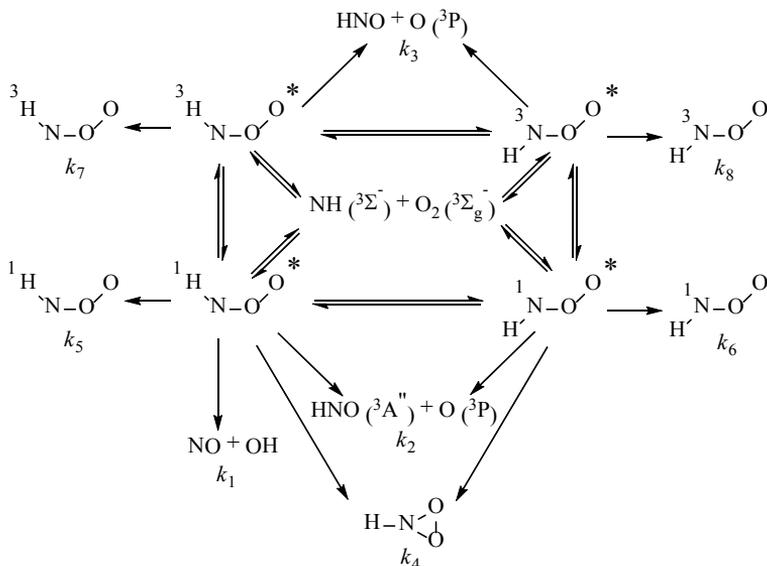
Состояние	MCQDPT2 <sup>a</sup>	RI MR CISD <sup>b</sup>	G3MP2B3	W1U
S <sub>0</sub> , <i>цис</i>	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>транс</i>	8.1	9.5	10.9	10.8
S <sub>1</sub> , <i>цис</i>	162.6	–	–	–
<i>транс</i>	165.2	–	–	–
T <sub>1</sub> , <i>цис</i>	107.8	115.9	116.6	116.6
<i>транс</i>	108.2	117.7	119.0	119.7
T <sub>2</sub> , <i>цис</i>	152.0	–	162.2	–
<i>транс</i>	157.3	–	168.7	–

<sup>a</sup> MCQDPT2/CASSCF(18;13)/6-311+G(d,p). <sup>b</sup> RI-MR-CISD(18;13)+Q/aug cc pVTZ

## D. Мономолекулярные трансформации HNOO

### 1. Кинетика образования и гибели пероксинитрена в газовой фазе

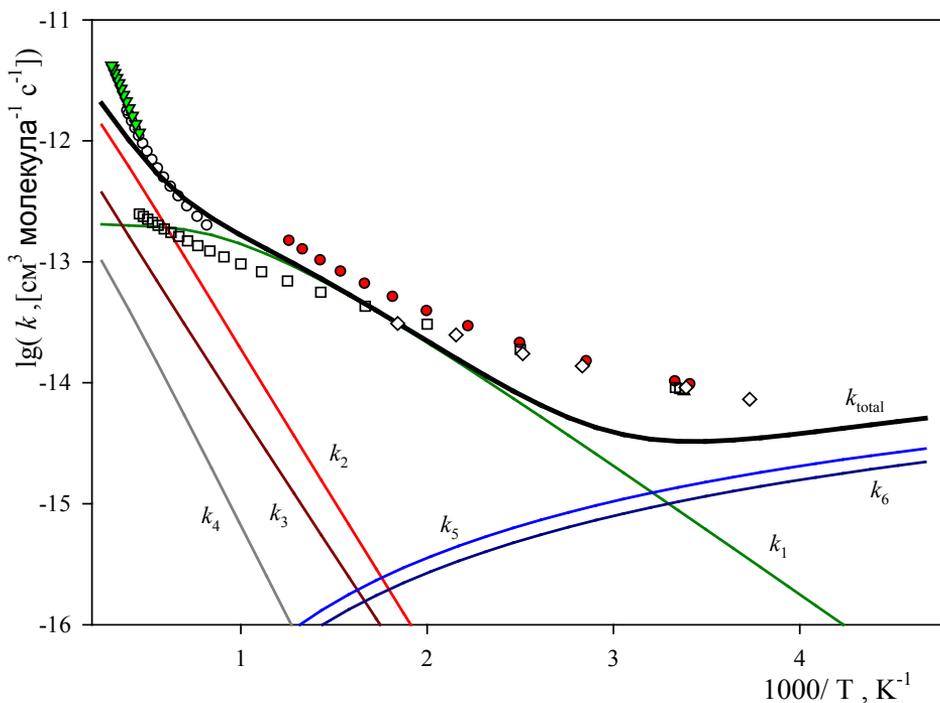
Реакция имидогена с молекулярным кислородом, ведущая к пероксинитрену, реализуется в ряде химических и атмосферных процессов, в частности, при фотоокислении гидразоновой кислоты [8], в реакции аммиака с атомами фтора в присутствии кислорода [7], в аммиак-кислородном пламени [9]. Образующийся пероксинитрен далее претерпевает различные мономолекулярные превращения. Основными продуктами распада в низкотемпературном режиме реакции ( $< 573$  K) являются радикалы NO и OH. Эффективная энергия активации реакции  $\text{NH} + \text{O}_2$  в этих условиях равна  $5.0$  кДж/моль [55]. При более высоких температурах главными продуктами трансформации HNOO становятся HNO и атомарный кислород. Активационная энергия для этого направления реакции существенно выше:  $74.8$  кДж/моль [56]. Кинетика реакции  $\text{NH} + \text{O}_2$  изучена в ряде работ [55–60], что позволило предложить общую схему процесса [46, 61]. Теоретическим обоснованием предложенного механизма является подробное РРКМ и *ab initio* исследование окисления NH молекулярным кислородом [34]. Детальная кинетическая схема включает в себя 15 трансформаций и реакций (в том числе, конформационные превращения, синглет-триплетные переходы и процессы колебательной релаксации «горячих» молекул), описываемых 8 элементарными константами скорости (схема 1).



**Схема 1.** Мономолекулярные трансформации *cis*- и *trans*-HNOO, описываемые набором кинетических констант  $k_1$ – $k_8$ . Знаком \* помечены колебательно-возбужденные («горячие») молекулы нитрозооксида

Поверхность потенциальной энергии реакции  $\text{NH} + \text{O}_2$  тщательно исследована с помощью многоконfigurационных MC-QDPT2, MRCI и MR-AQCC и композитных G3, G3MP2B3, CBS-QB3 и W1U методов. Кинетический РРKM анализ схемы 1 приводит к следующим выводам:

1. Рассчитанная общая константа скорости  $k_{\text{total}}$  качественно и количественно описывает экспериментальные кинетические данные в широком интервале температур (рис. 3).



**Рис. 3.** Температурная зависимость элементарных констант скорости  $k_1 - k_6$ , а также эффективной для реакции  $\text{NH} + \text{O}_2$  константы скорости  $k_{\text{total}}$ . Для сравнения приведены экспериментальные данные: белые кружки и квадраты – [55], красные кружки – [58], зеленые треугольники – [59], ромбы – [7].

2. При низких температурах ( $< 300$  K) преобладает термическая дезактивация «горячих» молекул  $\text{HNOO}$ , что отражается в отрицательной температурной зависимости  $k_{\text{total}}$  ( $E_a = 3.4$  кДж/моль). Очевидно, в этих условиях необратимое расхождение  $\text{HNOO}$  обеспечивают другие процессы, не учитываемые в анализируемом механизме (схема 1), например, бимолекулярная гибель  $\text{HNOO}$ , фотореакции или перенос атома кислорода на подходящий субстрат.

3. Когда температура превышает 400 K, реакционная система переходит в качественно иное состояние. Доминирующим процессом образования продуктов становится распад  $\text{HNOO}$  на радикальную пару  $\text{NO} + \text{OH}$  [55,

62]. Была найдена эффективная энергия активации  $k_{\text{total}}$  для среднетемпературного интервала: 17 кДж/моль [51]. Механизм реакции представляет собой внутримолекулярный перенос атома Н в *cis*-HNOO от атома азота к терминальному атому кислорода через ромбовидное переходное состояние с образованием интермедиата HOON, который Фуэно не очень удачно определил как гидропероксинитрен [46]. С помощью высокоуровневых методов квантовой химии было установлено, что молекула HOON удивительным образом сочетает уникальную структурную особенность – сверхдлинную О-О связь (~ 1.9 Ангстрем) и достаточно высокую для такой длины прочность этой связи (~ 33 кДж/моль) [34, 51]. Авторы заключили, что относительная стабильность этой частицы дает возможность ее идентификации при низких температурах, но при  $T > 400$  К интермедиат HOON легко распадается на радикальную пару NO + OH.

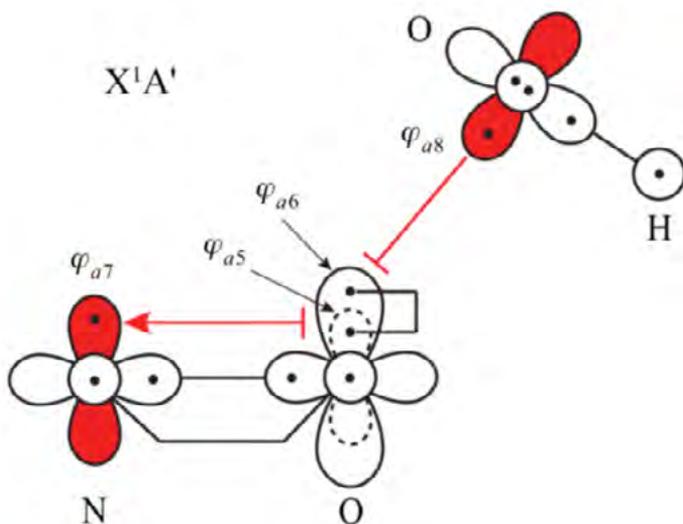
4. При температурах ~1000 К и выше распад HNOO на нитрозилгидрид и атомарный кислород начинает преобладать над внутримолекулярным переносом Н-атома в пероксинитрене, что хорошо согласуется с данными [9, 46, 59, 61]. Интересно отметить, что Фуэно [46] и Мелиус [61] предполагают, что образование HNO + O протекает через триплетную форму HNOO. Авторы работы [34] нашли, что основным источником HNO является синглетный нитрозооксид, в интервале температур 1000–2500 К отношение  $k_2/k_3$  (см. схему 1 и рис. 3) составляет 3.3–3.8. Эффективная энергия активации высокотемпературного режима реакции  $\text{HN} + \text{O}_2$  равна 37.2 кДж/моль.

5. Образование циклического пероксида – диоксазиридина, многократно предполагавшееся при обсуждении превращений нитрозооксидов, энергетически маловероятно как для синглетного, так и для триплетного электронных состояний HNOO. Исключение константы скорости  $k_4$  из схемы 1 не влияет на результаты кинетического анализа. Пренебрежимый эффект на суммарную константу  $k_{\text{total}}$  оказывают также процессы термической дезактивации триплетных состояний нитрозооксида ( $k_7$  и  $k_8$ ).

## 2. Гидроксид изонитрозила HOON

Необычные свойства интермедиата HOON ожидаемо стали предметом углубленного теоретического изучения. Сравнительно простые и даже умеренно сложные методы квантовой химии не способны правильно передать строение HOON. В частности, для таких методов длина О-О связи сильно зависит от уровня теории, и даже MRD-CI метод с небольшим активным пространством (6;6) предсказывает длину  $r(\text{O}-\text{O})$ , обычную для пероксидных соединений [46]. Это позволило Фуэно определить HOON как гидропероксинитрен. Однако, подробное изучение геометрического и электронного строения этой удивительной частицы высокоуровневыми методами с использованием расширенного активного пространства вплоть до полного (18;13) показало, что при прочности О-О связи в *trans*-HOON, равной 33.3 кДж/моль, длина

О-О связи беспрецедентно велика ( $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ) [51]. Сама частица представляет собой пограничное состояние между молекулой и комплексом двух радикалов (“уже не комплекс, но еще не молекула” [51]). При такой длине О-О связи частицу нельзя охарактеризовать как пероксидное соединение, более адекватно химическому строению HOON название – нитрозил *O*-гидроксид (или изонитрозил гидроксид). *Транс*-изомер HOON на  $172.7 \text{ кДж/моль}$  менее стабилен, чем *транс*-HONO [51], что сравнимо с изoeлектронной HOON парой соединений FON и FNO. Ab initio и DFT-оценка показывает, что нитрозилфторид, FNO на  $140\text{--}150 \text{ кДж/моль}$  более стабилен, чем изонитрозилфторид, FON [63–65]. Межатомное расстояние F-O в FON оказалось экстрадлинным,  $1.802 \text{ \AA}$  [63], что косвенно подтверждает необычный результат, полученный для длины связи О-О в HOON. С помощью микроволновой спектроскопии с Фурье-преобразованием и ИК-спектроскопии двойного резонанса было получено прямое экспериментальное доказательство образования *транс*-изомера нитрозил *O*-гидроксида [66]. *Транс*-изомер HOON генерировали с помощью импульсного сверхзвукового расширения газовой смеси NO и водяного пара, сильно разбавленных в Ne, известного экспериментального приема для получения вращательно холодного ( $\sim 2 \text{ K}$ ) HONO в результате  $\text{O}\cdots\text{N}$  рекомбинации радикалов HO и NO. Найдено, что с вероятностью  $\sim 3\%$  эти радикалы могут претерпевать  $\text{O}\cdots\text{O}$  рекомбинацию с образованием HOON. Спектральный анализ  $^2\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{18}\text{O}$  изотопологов *транс*-HOON позволил получить точную геометрию этой частицы с самой длинной О-О-связью из всех известных молекул ( $1.9149 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ ), что блестяще согласуется с теоретическими



**Рис. 4.** Орбитальная GVB диаграмма для равновесной геометрии *транс*-HOON. Орбитали, участвующие во взаимодействии через пространство, выделены красным цветом и соединены красными линиями с неподеленной парой, усиливающей это взаимодействие. Рисунок взят из работы [67]

результатами. Пример  $\text{HOON}$  характеризует огромные возможности современных методов квантовой химии: существование этой необычной частицы, предсказанное теоретически, было полностью подтверждено направленными спектральными экспериментами.

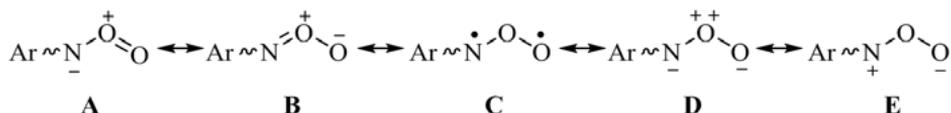
Природа химической связи в  $\text{HOON}$  также заслуживает более подробного описания. В работе [67] методом обобщенных валентных связей (GVB) установлена природа химического связывания в *транс*- $\text{HOON}$ . Расчеты показывают, что эта молекула стабилизируется необычным взаимодействием слабо выраженного аттрактивного характера с участием электронов на однократно занятых орбиталях (SOMO), центрированных на химически несвязанных атомах азота и кислорода гидроксильного радикала. Взаимодействие SOMO усиливается присутствием неподеленной пары на центральном атоме кислорода,  $\bullet\text{N}-\underline{\text{O}}-\text{O}\bullet\text{H}$  (рис. 4). Наличие неподеленной пары приводит к увеличению перекрытия двух орбиталей и упрочнению связи  $\text{NO}-\text{OH}$ , но перекрытие все еще мало (0.19), а связь  $\text{NO}-\text{OH}$  – достаточно слабая и длинная (1.90 Å). По-существу, в молекуле  $\text{HOON}$  мы имеем дело с химической связью нового типа, практически не описанного в литературе. Подобное взаимодействие было обнаружено ранее для  $\text{NOF}$  [68] и тесно связано с взаимодействием через пространство, впервые предложенным Хоффманом [69].

### III. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОЗООКСИДЫ

В настоящем разделе анализируются физико-химические свойства и реакционная способность нитрозооксидов с более сложной структурой, чем у пероксинитрена. Имеющиеся литературные данные в основном касаются ароматических нитрозооксидов. Есть всего три примера образования неароматических нитрозооксидов, а именно, бензил-*O*-нитрозооксида [70], 2-нитрозооксида-1,3,2-бензодиоксаборола [71] и  $\beta$ -нитрозооксида-пропиофенона [72]. Нет смысла описывать свойства этих частиц в специальной главе, они будут обсуждаться вместе с ароматическими нитрозооксидами.

#### A. Геометрическое и электронное строение ароматических нитрозооксидов

Согласно теоретическим оценкам, максимум поглощения HNOO приходится на ближнюю UV-область [38]. Введение в молекулу ароматической функции и образование общей с нитрозооксидной группой  $\pi$ -системы электронов стабилизирует нитрозооксид и вызывает существенный батохромный сдвиг полосы поглощения в электронных спектрах ароматических нитрозооксидов в видимый диапазон (см. ниже). В свете отмеченного выше многоконfigurационного характера волновой функции нитрозооксидов, передаваемого набором резонансных электронных структур, очевидно, что  $\pi$ -сопряжение в ArNOO изменяет вклады доминирующих структур по сравнению с простейшим нитрозооксидом. В частности, наряду с бирадикальной структурой **C**, главную роль в формировании электронного распределения в нитрозооксидах играет структура **B** и, в меньшей степени, **A**, **D**, **E**.



#### 1. Строение и инфракрасные спектры ArNOO

Результаты исследования геометрического строения ароматических нитрозооксидов находятся в соответствии с вышеприведенными рассужде-

ниями. Ввиду высокой реакционной способности ArNOO эти исследования проведены теоретическими методами, главным образом, с помощью теории функционала плотности. Сначала для изучения строения ArNOO был использован функционал B3LYP [73, 74]. Однако, позднее, выявились его существенные проблемы при описании энергетики синглетных бирадикальных состояний, что существенно для электронной природы арилнитрозооксидов, волновая функция которых имеет выраженный многоконфигурационный характер. Специальное подробное тестирование широкого набора функционалов плотности [37, 75] позволило очертить круг функционалов плотности, подходящих для адекватного моделирования ArNOO. В дальнейших работах [76-81] авторы отдавали предпочтение функционалу M06L, который корректно передает как энергетику нитрозооксидных превращений, так и геометрические параметры ArNOO. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами высокоуровневых расчетов. В цитируемых работах установлено строение широкого круга ароматических нитрозооксидов. Как и простейший нитрозооксид, ароматические нитрозооксиды существуют в двух планарных (*цис*- и *транс*-) устойчивых конформациях. Эти состояния близки по энергии, как правило, несколько более стабилен *цис*-изомер. В таблице 9 для иллюстрации ключевых структурных закономерностей приведены данные для родительского ArNOO – PhNOO и нитрозооксидов, содержащих в *пара*-положении фенила мощные электронодонорный ( $-NH_2$ ) и электроноакцепторный ( $-NO_2$ ) радикалы. На примере этих нитрозооксидов наиболее отчетливо видны особенности изменения строения ArNOO в зависимости от электронных свойств заместителя в ароматическом кольце.

**Табл. 9.** Некоторые геометрические параметры [38, 75] и частоты валентных колебаний в ароматических нитрозооксидах <sup>a</sup>

Метод/PVTZ	$r_{N-O}$	$r_{O-O}$	$r_{C-N}$	$r_{N-O} - r_{O-O}$	$\nu_{N-O}$	$\nu_{O-O}$
<i>транс</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOO						
CCSD(T)	1.317	1.312	1.405	0.005		
CASSCF (14;13)	1.310	1.296	1.404	0.014		
M06L	1.299	1.299	1.397	0.001	1117	1167
<i>цис</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOO						
Эксп. [82]						1000
CCSD(T)	1.305	1.322	1.400	-0.017		
CASSCF (14;13)	1.304	1.302	1.396	0.002		
M06L	1.289	1.320	1.380	-0.032	1145	1031

Метод/PVTZ	$r_{\text{N-O}}$	$r_{\text{O-O}}$	$r_{\text{C-N}}$	$r_{\text{N-O}} - r_{\text{O-O}}$	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{O-O}}$
<i>транс</i> -4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO						
Эксп. ( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ) [83]						1131 (1069)
CASSCF (14;13)	1.314	1.292	1.402	0.022		
M06L( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> )	1.307	1.291	1.385	0.016	958 (945)	1161 (1096)
<i>цис</i> -4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO						
Эксп. ( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ) [83]						1017 (968)
CASSCF (14;13)	1.306	1.298	1.398	0.008		
M06L( <sup>18</sup> O <sub>2</sub> )	1.290	1.312	1.382	-0.022	1139 (1115)	1055 (988)
<i>транс</i> -4-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO						
Эксп. [84]					1093.5	1166.5
CASSCF (14;13)	1.311	1.299	1.398	0.012		
M06L	1.305	1.310	1.374	-0.005	1098	1131
<i>цис</i> -4-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO						
Эксп. [84]					1160.5	971
CASSCF (14;13)	1.303	1.307	1.387	-0.004		
M06L	1.294	1.332	1.368	-0.038	1131	1009

<sup>a</sup> Межатомные расстояния  $r$  даны в Ангстремах, частоты валентных колебаний  $\nu$  – в см<sup>-1</sup>.

Наблюдаются характерные изменения в строении -NOO группы в ароматических нитрозооксидах по сравнению с простейшим представителем этого класса соединений. В частности, N-O связь в *цис*-PhNOO на ~0.01 Å короче, чем в *транс*-изомере, тогда как удлинение O-O связи выражено более явно (на 0.020 – 0.025 Å). Наблюдается инверсия разницы длин связей  $r_{\text{N-O}} - r_{\text{O-O}}$  в изомерах (табл. 9), при этом в *транс*-PhNOO эти межатомные расстояния практически одинаковы. Эта геометрическая картина согласуется с представлением, что цвиттер-ионная резонансная структура **B** доминирует в *цис*-фенилнитрозооксиде, а вклад бирадикальной резонансной структуры **C** более выражен в *транс*-форме.

Характер влияния электронных свойств заместителя в ароматическом кольце на структурные особенности ArNOO подтверждает эти выводы. Действительно, акцептор электронов -NO<sub>2</sub> повышает, а  $\bar{e}$ -донор -NH<sub>2</sub> пони-

жает разницу  $r_{\text{N-O}} - r_{\text{O-O}}$  как в *транс*-, так и *цис*-изомере арилнитрозооксида по сравнению с PhNOO. Естественное объяснение этой закономерности состоит в том, что обеднение электронной плотности на нитрозооксидном фрагменте под действием электроноакцепторного заместителя повышает вклад менее полярного бирадикального резонанса **C** в волновую функцию молекулы. И наоборот, допирование электронной плотности на -NOO группу благоприятствует усилению вклада резонансной формы **B**. Формальные порядки связей в этих резонансах отвечают величине и знаку разницы  $r_{\text{N-O}} - r_{\text{O-O}}$  и наблюдаемой закономерности ее изменения в зависимости от увеличения вкладов резонансов **B** и **C** под влиянием электронной природы заместителя.

Экспериментальную идентификацию ArNOO осуществляли по наиболее интенсивным полосам валентных колебаний  $\nu_{\text{O-O}}$  и  $\nu_{\text{N-O}}$  [82-84]. Арилнитрозооксиды генерировали фотолизом соответствующих азидов при 30–50 К в матрице инертного газа, допированного молекулярным кислородом. Функционал плотности M06L правильно передает абсолютные величины частот валентных колебаний  $\nu_{\text{O-O}}$  и  $\nu_{\text{N-O}}$ , низкочастотный  $^{18}\text{O}$ -сдвиг частоты колебания O-O связи при изотопном замещении в 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO, величину и знак расщепления характеристических полос  $\nu_{\text{O-O}}$  и  $\nu_{\text{N-O}}$  в 4-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO. Интересно отметить, что интенсивность O-O колебания заметно выше интенсивности валентного колебания N-O связи. В пероксидах O-O связь неполярна, и полоса колебания  $\nu_{\text{O-O}}$  имеет низкую интенсивность в ИК спектре [85], и потому малоинформативна. Ароматические нитрозооксиды представляют собой обратный пример, который с очевидностью может быть объяснен значительной поляризацией нитрозооксидного фрагмента.

## **2. Энергии конформеров и конформационных превращений в пара-замещенных ароматических нитрозооксидах**

### а. Газовая фаза

Конформационный потенциал PhNOO определяется наличием двух осей вращения в нитрозооксидном фрагменте. Кроме *цис-транс*-изомеризации (вращение вокруг N-O связи), ароматические нитрозооксиды могут претерпевать конформационные переходы между *син*- и *анти*-изомерами *орто*- и *мета*-замещенных PhNOO вследствие внутреннего вращения вокруг C-N связи. Возможные конформационные переходы в фенилнитрозооксидах показаны на схеме 2, согласно которой конформационное поведение *орто*-замещенных PhNOO определяется четырьмя стабильными изомерами и четырьмя переходными состояниями (ПС), связывающими эти изомеры на конформационной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Для *пара*-замещенных PhNOO условия симметрии предопределяют существо-

вание только двух конформеров и ПС на ППЭ. Энергии стационарных точек на конформационной ППЭ *орто*- и *пара*-замещенных фенолнитрозооксидов изучены подробно в работе [75]. Ниже приведены результаты, полученные в квантово-химическом приближении M06L/6-311+G(d,p).

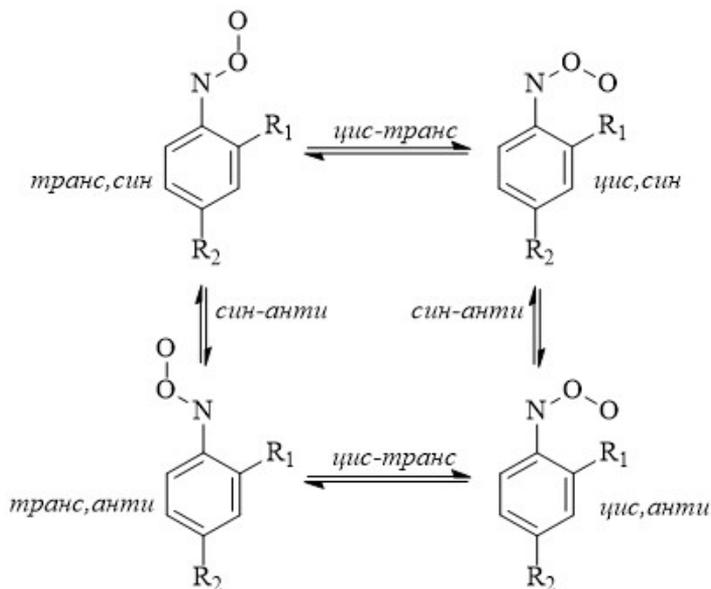


Схема 2. Конформационные переходы в ароматических нитрозооксидах.

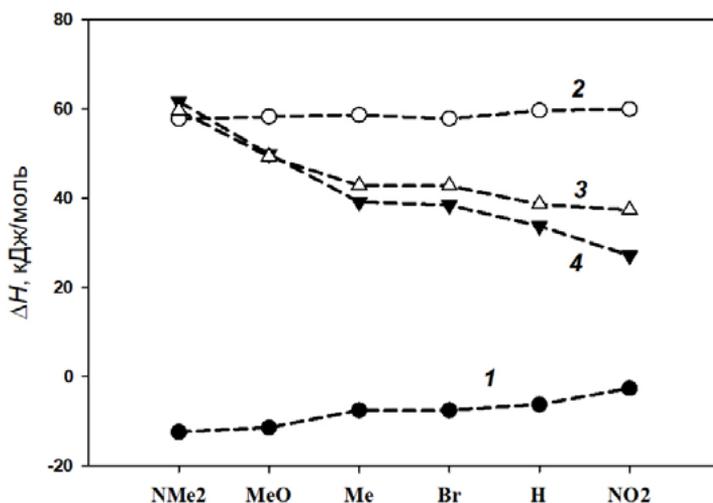


Рис. 5. Эффект заместителя на относительные энергии конформационных состояний *пара*-замещенных фенолнитрозооксидов. M06L/6 311+G(d,p) расчет, газовая фаза: 1 –  $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{cis}} - H^\circ_{\text{trans}}$ ; 2 – 4 – энтальпии активации *цис-транс* и *син-анти* (*транс-транс* и *цис-цис*) переходов, соответственно

В ряду *para*-замещенных PhNOO ( $R_1 = H$ ) энтальпии обоих изомеров близки, хотя прослеживается некоторая стабилизация *цис*-изомера с ростом электронодонорных свойств *para*-заместителя (рис. 5, 1):  $\Delta H^\circ = -2.6$  кДж/моль ( $R_2 = NO_2$ )  $\rightarrow -12.4$  кДж/моль ( $R_2 = NMe_2$ ). Результаты разумно согласуются с данными высокоуровневых расчетов: для PhNOO  $\Delta H^\circ = -6.2$  и  $-1.9$  кДж/моль (CCSD(T)/6-311+G(d,p)). Характерной особенностью конформационных активационных барьеров является очень слабое повышение энтальпии активации *цис-транс* переходов в ряду  $R_2 = NMe_2 \rightarrow NO_2$  (рис. 5, 2) и значительное уменьшение  $\Delta H^\ddagger$  *син-анти* переходов (рис. 5, 3 и 4). При этом, если для 4-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO все активационные барьеры сравнимы между собой, то для остальных ArNOO они различаются весьма заметно, особенно для 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO. Значительный конформационный барьер *син-анти* трансформации обусловлен сопряжением нитрозооксидной группы и ароматического фрагмента. Так, в нитрозометане, где таковое сопряжение отсутствует, барьер вращения мал, около 4 кДж/моль. Электронодонорный заместитель повышает  $\pi$ -характер и кратность C-NOO связи, а следовательно – барьер вращения вокруг этой связи, что можно описать еще одной, специфической цвиттер-ионной резонансной структурой (схема 3).

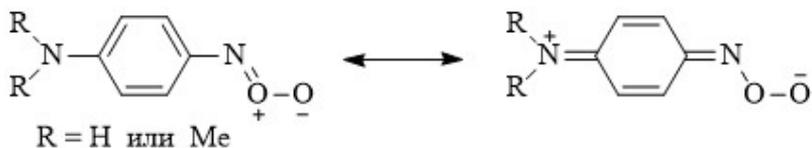


Схема 3. Цвиттер-ионный резонанс в электронодонорном ArNOO

Аналогичный вывод о характере распределения электронной плотности был сделан при исследовании 4-аминофенилнитрозооксида ( $R = H$ ), расчет в приближении CASSCF(12;12)/6-31G(d) [86]. Об этом наглядно свидетельствует и сравнение длин C-N и C-C связей в *цис*-изомерах 4-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO и его «антипода» – 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO (рис. 6). В первом соединении наблюдается заметное альтернирование C-C связей в бензольном кольце, как и предполагается в соответствии со схемой 3. Аналогичные различия в строении имеют *транс*-изомеры этих нитрозооксидов.

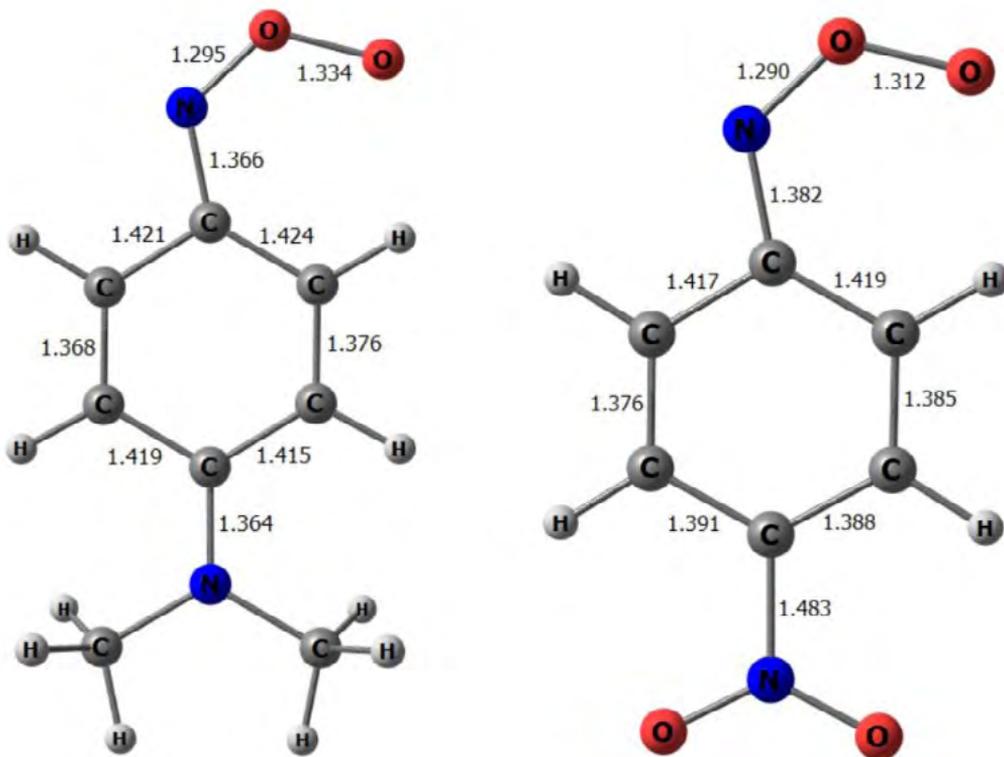


Рис. 6. Сравнение геометрических параметров *цис*-изомеров 4-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO и 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO. Расчет в M06L/6-311+G(d,p) приближении

## в. Влияние растворителя

Высокая полярность и подвижность  $\pi$ -электронной системы ароматических нитрозооксидов определяет заметное влияние растворителя на распределение электронной плотности. Показано [74], что в ряду растворителей газовая фаза – *n*-гептан – бензол – ацетонитрил закономерно увеличивается электронная плотность на NOO-фрагменте и дипольный момент *цис*/*транс*-изомеров 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO, R = NO<sub>2</sub>, CHO, H, NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>. Согласно теоретическим оценкам, ароматические нитрозооксиды представляют собой реакционноспособные 1,3-диполи с выраженными электрофильными свойствами (адиабатическое сродство к электрону (АСЭ), рассчитанное композитным методом G3MP2B3 [47], равно 1.62 для *цис*- и 1.86 эВ для *транс*-PhNOO). Для сравнения, аналогичная величина для PhNO и PhNO<sub>2</sub> равна 1.08 и 0.91 эВ, соответственно. Для нитробензола теоретическое значение АСЭ находится в разумном соответствии с данными фотоэлектронной спектроскопии:  $1.00 \pm 0.01$  эВ [87].

Влияние растворителя на конформационное поведение  $\text{ArNOO}$  подробно изучено с помощью теории функционала плотности и неявной модели сольватации [75]. Установлено, что рост диэлектрической постоянной растворителя благоприятствует более эффективной поляризации  $\text{ArNOO}$  и, следовательно, повышению вклада цвиттер-ионных резонансных состояний в волновую функцию молекулы. Сольватация сопровождается удлинением  $\text{O-O}$  связи и укорочением связей  $\text{C-N}$  и  $\text{N-O}$  для обоих изомеров  $\text{ArNOO}$ , а также сближением энтальпий *цис*- и *транс*-форм (табл. 10). Последний эффект связан, по-видимому, с более эффективной стабилизацией *транс*-изомера растворителем по сравнению с *цис*- $\text{ArNOO}$ . Отмечается систематический рост энтальпий конформационных переходов с повышением полярности растворителя. Наиболее очевидное объяснение этой закономерности состоит в том, что переходные состояния конформационных превращений имеют выраженный бирадикальный характер, они менее полярны, и энергия сольватации ПС меньше, чем энергия сольватации изомеров. Действительно, наиболее сильный сольватационный эффект отмечается для  $4\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NOO}$ , структуры, которая предполагает наибольший вклад цвиттер-ионных резонансов в ряду изученных нитрозооксидов. В этом соединении длины связей  $\text{O-O}$  и  $\text{C-N}$ , а также активационный барьер  $\Delta H^\ddagger_{\text{syn-anti}}$  изменяется наиболее сильно (табл. 10).

**Табл. 10.** Влияние растворителя на строение  $\Delta r$  (Å), энтальпию *цис-транс*-изомеризации  $\Delta H^\circ$  и энтальпию активации  $\Delta H^\ddagger$  (кДж/моль) конформационных переходов в *para*-замещенных фенилнитрозооксидах <sup>a</sup>

$\text{R}_2$	Растворитель	$\Delta r_{\text{N-O}}$	$\Delta r_{\text{O-O}}$	$\Delta r_{\text{C-N}}$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger_{\text{trans-cis}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{syn-anti}}$
$\text{NMe}_2$	Гексан	0.001	0.009	-0.004	-9.9	61.9	67.8
		0.000	0.011	-0.005			67.3
	Бензол	0.001	0.012	-0.005	-9.2	62.7	69.5
		-0.001	0.014	-0.006			69.5
	Ацетонитрил	0.004	0.030	-0.013	-3.8	67.6	80.7
		0.001	0.037	-0.015			85.1
$\text{OMe}$	Гексан	0.000	0.007	-0.003	-8.9	61.6	52.7
		-0.002	0.009	-0.003			53.5
	Бензол	-0.001	0.010	-0.003	-8.3	62.6	53.4
		-0.002	0.011	-0.004			54.7
	Ацетонитрил	0.000	0.022	-0.009	-3.3	70.0	58.3
		-0.003	0.027	-0.011			63.0

R <sub>2</sub>	Растворитель	$\Delta r_{N-O}$	$\Delta r_{O-O}$	$\Delta r_{C-N}$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger_{trans-cis}$	$\Delta H^\ddagger_{syn-anti}$	
Me	Гексан	0.000	0.006	-0.002	-5.2	61.5	41.0	
		<i>-0.002</i>	<i>0.007</i>	<i>-0.003</i>			<i>45.7</i>	
	Бензол	-0.001	0.007	-0.003	-4.7	62.2	41.5	
		<i>-0.003</i>	<i>0.009</i>	<i>-0.003</i>			<i>46.5</i>	
	Ацетонитрил	-0.002	0.018	-0.007	0.6	68.0	44.4	
		<i>-0.005</i>	<i>0.023</i>	<i>-0.008</i>			<i>52.2</i>	
	Гексан	-0.001	0.005	-0.002	-5.2	60.5	39.3	
		<i>-0.002</i>	<i>0.007</i>	<i>-0.002</i>			<i>44.8</i>	
Br	Бензол	-0.001	0.006	-0.002	-4.6	61.2	39.5	
		<i>-0.003</i>	<i>0.008</i>	<i>-0.002</i>			<i>45.3</i>	
	Ацетонитрил	-0.002	0.015	-0.006	-0.6	66.3	40.8	
		<i>-0.006</i>	<i>0.021</i>	<i>-0.006</i>			<i>49.0</i>	
H	Гексан	0.000	0.005	-0.002	-4.1	62.1	34.2	
		<i>-0.003</i>	<i>0.007</i>	<i>-0.002</i>			<i>40.6</i>	
	Бензол	-0.001	0.006	-0.002	-3.6	62.7	34.5	
		<i>-0.003</i>	<i>0.008</i>	<i>-0.002</i>			<i>41.1</i>	
	Ацетонитрил	-0.002	0.015	-0.006	0.1	67.6	36.5	
		<i>-0.006</i>	<i>0.020</i>	<i>-0.006</i>			<i>45.0</i>	
	NO <sub>2</sub>	Гексан	-0.001	0.003	-0.001	-1.5	60.8	26.6
			<i>-0.008</i>	<i>0.004</i>	<i>0.001</i>			<i>36.9</i>
Бензол		-0.002	0.005	-0.001	-0.9	61.4	26.5	
		<i>-0.008</i>	<i>0.005</i>	<i>0.001</i>			<i>38.3</i>	
	Ацетонитрил	-0.003	0.010	-0.003	3.0	65.3	25.8	
		<i>-0.012</i>	<i>0.013</i>	<i>-0.001</i>			<i>38.3</i>	

<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = H (схема 2). Расчеты в M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM приближении. Результаты для *транс*-изомеров даны курсивом;  $\Delta r = r(\text{раств.}) - r(\text{г.ф.})$ ;  $\Delta H^\circ = H^\circ_{cis} - H^\circ_{trans}$ .

### 3. Структура и энергетические характеристики орто-замещенных ароматических нитрозооксидов. Стерический эффект

Для описания конформационного потенциала орто-замещенных PhNOO необходим полный набор конформационных состояний (схема 2). Это четыре изомера и четыре седловые точки, связывающие их в конформационных переходах. Исследование взаимопереходов изомеров орто-PhNOO с учетом их сольватации выполнено в работе [75]. В отличие от пара-замещенных аналогов (табл. 9, 10), относительная стабильность *цис*- и *транс*-конформаций орто-изомеров сложным образом зависит от природы заместителя R<sub>1</sub>. Так, в случае *син*-ориентации *цис*-конформер заметно стабильнее для нитрозооксидов с наиболее мощными электронодонорным (NMe<sub>2</sub>) и электроноакцепторным (NO<sub>2</sub>) заместителями. Для других фенилнитрозооксидов *транс*-изомер несколько стабильнее. *Цис*- и *транс*-изомеры в *анти*-форме имеют близкие энергии (табл. 11). Полярный растворитель более эффективно сольватирует *транс*-изомеры в обеих формах, аналогично пара-замещенным фенилнитрозооксидам.

**Табл. 11.** Влияние растворителя на энтальпию изомеризации  $\Delta H^\circ$  и энтальпию активации  $\Delta H^\ddagger$  (кДж/моль) конформационных переходов в орто-замещенных фенилнитрозооксидах <sup>a</sup>

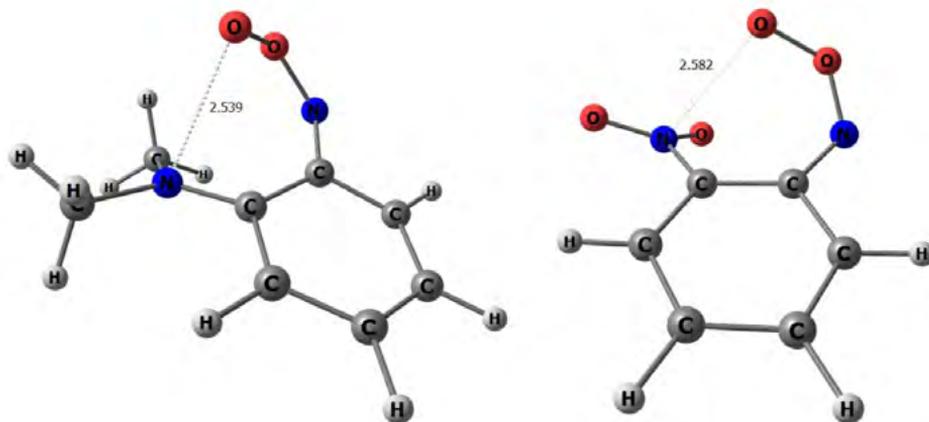
R <sub>1</sub>	Растворитель	<i>син</i>		<i>анти</i>		<i>син</i> → <i>анти</i>			
		$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger_{trans-cis}$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger_{trans-cis}$	$\Delta H^\circ_{cis}^b$	$\Delta H^\circ_{trans}^c$	$\Delta H^\ddagger_{cis}$	$\Delta H^\ddagger_{trans}$
NMe <sub>2</sub>	Газовая фаза	-15.7	62.3	-5.8	54.1	1.0	-8.9	44.4	36.5
	Гексан	-12.9	66.1	-3.8	58.3	0.5	-8.6	48.1	41.9
	Бензол	-12.2	67.2	-3.3	59.6	0.3	-8.6	49.2	43.4
	Ацетонитрил	-6.6	75.2	0.7	68.5	-1.3	-8.6	55.5	54.7
OMe	Газовая фаза	1.6	66.3	-6.5	55.1	-8.3	-0.1	25.1	39.0
	Гексан	5.3	69.2	-4.3	58.0	-9.7	-0.1	26.2	43.0
	Бензол	6.2	70.1	-3.7	58.8	-10.1	-0.1	26.4	44.2
	Ацетонитрил	12.7	76.8	0.6	65.2	-12.7	-0.6	29.0	52.2
Me	Газовая фаза	2.7	66.6	-4.3	56.9	-12.2	-5.3	17.8	33.3
	Гексан	6.1	70.0	-2.3	59.4	-12.7	-4.4	18.5	36.3
	Бензол	6.9	70.9	-1.7	60.2	-12.8	-4.2	18.8	37.0

R <sub>1</sub>	Растворитель	<i>син</i>		<i>анти</i>		<i>син</i> → <i>анти</i>			
		$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger_{trans-cis}$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger_{trans-cis}$	$\Delta H^\circ_{cis}$ <sup>b</sup>	$\Delta H^\circ_{trans}$ <sup>c</sup>	$\Delta H^\ddagger_{cis}$	$\Delta H^\ddagger_{trans}$
	Ацетонитрил	12.5	77.1	1.8	65.3	-13.7	-3.0	20.2	42.7
Br	Газовая фаза	-0.5	66.7	-4.2	56.6	-14.0	-10.3	11.4	23.6
	Гексан	2.2	69.1	-2.0	58.9	-14.4	-10.2	12.1	27.2
	Бензол	2.8	72.2	-1.5	59.6	-14.5	-10.2	12.3	30.3
	Ацетонитрил	7.8	74.5	2.7	64.4	-15.4	-10.3	13.6	43.1
NO <sub>2</sub>	Газовая фаза	-12.4	64.7	-4.5	58.0	5.4	-2.5	10.1	16.1
	Гексан	-11.0	66.1	-2.3	59.7	5.5	-3.2	10.7	17.8
	Бензол	-10.6	66.5	-1.7	60.2	5.5	-3.4	10.8	18.0
	Ацетонитрил	-8.0	69.7	2.6	63.7	6.0	-4.6	12.7	19.0

<sup>a</sup> R<sub>2</sub> = Н (схема 2). Расчеты в M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM приближении.  
<sup>b</sup>  $\Delta H^\circ_{cis} = H^\circ_{cis-anti} - H^\circ_{cis-syn}$ . <sup>c</sup>  $\Delta H^\circ_{trans} = H^\circ_{trans-anti} - H^\circ_{trans-syn}$

Сложный характер изменения относительной стабильности изомеров ArNOO  $\Delta H^\circ$  обусловлен наложением нескольких факторов влияния: электронного и стерического эффектов *орто*-заместителя, а также сольватационного эффекта. Наиболее ясно стерический эффект проявляет себя при сравнении *цис*-изомеров *син*- и *анти*-конформаций (табл. 11). Пространственная сближенность -NOO группы и R<sub>1</sub> = OMe, Me и Br повышает энергию *син*-форм на 8–14 кДж/моль (газовая фаза). Эта закономерность сохраняется и для *транс*-изомеров, хотя менее отчетливо. Совершенно другая картина наблюдается для заместителей-«антиподов», NMe<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>: *цис, син* конформер более стабилен, чем *цис, анти*, и обратное соотношение имеет место для *транс син/анти* пары конформеров. В этих случаях объемный заместитель, который сохраняет планарность молекулы, если он находится в *пара*-положении, под действием сильного стерического отталкивания *орто*-расположенных групп NOO и R<sub>1</sub> вынужден проворачиваться вокруг C-N связи, уменьшая репульсивный эффект, но теряя часть сопряжения с ароматическим кольцом (рис. 7). Стерический эффект одинаково значим как для *цис*-, так и для *транс*-изомеров. Однако, дополнительное стабилизирующее взаимодействие реализуется только в *цис*-конформациях и проявляется в коротких межатомных контактах O···N (2.5 – 2.6 Å, сумма ван-дер-ваальных радиусов 3.07 Å) между терминальным атомом кислорода нитрозо-

оксидной группы и атомом азота *орто*-заместителя (рис. 7). AIM анализ [88, 89] распределения электронной плотности свидетельствует о наличии связевой критической точки (3, -1) между этими атомами. Параметры критической точки для 2-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO ( $\rho = 0.0184$ ;  $\nabla^2\rho = +0.0867$ ;  $|\lambda_1/\lambda_2| < 1$ ) свидетельствуют о преимущественно ионном характере O··N связывания, так называемое “closed-shell interaction”.



**Рис. 7.** Строение *цис*-изомеров 2-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO и 2-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO. Углы поворота *орто*-заместителя и нитрозооксидного фрагмента относительно плоскости ароматического кольца равны ~20 и ~35.5 (NMe<sub>2</sub>), ~30 и ~39.5 (NO<sub>2</sub>) градусов, соответственно. Расчет в M06L/6-311+G(d,p) приближении

Стерический эффект *орто*-заместителя приводит к росту активационного барьера  $\Delta H^\ddagger_{trans-cis}$  на 4 – 9 кДж/моль в *син*-ориентированных нитрозооксидах по сравнению с *пара*-замещенными PhNOO. Электронная природа заместителя не влияет на высоту барьера. В тоже время, энтальпия активации *син-анти* перехода для обоих изомеров с *орто*-заместителем значительно ниже, чем в *пара*-аналоге. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с тем, что в *син*-формах *орто*-PhNOO нарушается планарность молекулы вследствие стерического отталкивания, что приводит к сближению их геометрических структур со структурами переходных состояний конформационного *син-анти* превращения. Действительно, в соответствии с постулатом Хэммонда [90], в *орто*-PhNOO реализуется «раннее» переходное состояние с более низкой энергией активации по сравнению с *пара*-PhNOO. Сильное влияние на величину  $\Delta H^\ddagger_{syn-anti}$  оказывает электронная природа заместителя (табл. 11), масштаб и объяснение наблюдаемого эффекта аналогичны описанным выше для *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов.

Общая картина конформационного потенциала в *орто*-замещенных PhNOO приводит к важному практическому выводу. Поскольку для боль-

шинства соединений выполняется соотношение между энергиями активации конформационных переходов  $\Delta H^{\ddagger}_{trans-cis} \gg \Delta H^{\ddagger}_{syn-anti}$  (кроме фенилнитрозооксидов с сильными донорными заместителями), то *син-анти* равновесие должно устанавливаться быстро в масштабе времени необратимой трансформации нитрозооксида. Следовательно, необходимо учитывать возможность двух направлений реакции *орто*-циклизации – основной реакции необратимой гибели ArNOO (см. раздел III.D), приводящей к продуктам различного строения в несимметрично замещенных ароматических нитрозооксидах.

#### 4. Триплетные состояния

Основное электронное состояние ароматических нитрозооксидов – синглетное, при этом они имеют низколежащее триплетно-возбужденное состояние, энергия которого для *цис/транс*-изомеров PhNOO различается не сильно и составляет 46 (*транс*) и 51 (*цис*) кДж/моль (расчет методом UB3LYP/6-31G(d)) [91]. С использованием более сложного базисного набора найдено, что  $E_{ST} = 36$  кДж/моль [92]. Величины  $E_{ST}$  для *пара*-замещенных фенилнитрозооксидов слабо зависят от природы заместителя и находятся в интервале 39–47 кДж/моль [15]. Возможно, методы DFT, и B3LYP в частности, склонны занижать энергию синглет-триплетного расщепления, поскольку, согласно CASSCF [93] и композитным CBS QB3 [92] расчетам, для PhNOO  $E_{ST} = 57$  и 69 кДж/моль, соответственно. Учет и статической, и динамической электронной корреляции на уровне теории CASPT2 дает, по-видимому, более надежную оценку синглет-триплетного расщепления фенилнитрозооксида – 61.9 кДж/моль [92]. В той же работе для неароматических нитрозооксидов получены несколько более высокие величины  $E_{ST}$ : 66.9 (MeONOO) и 84.1 кДж/моль (MeNOO). В работе [92] были исследованы только *транс*-изомеры нитрозооксидов.

Строение триплетов PhNOO показано на рис. 8 [15]. Если *транс*-изомер сохраняет свою планарность, то при  $S \rightarrow T$  переходе в *цис*-PhNOO терминальный атом кислорода выходит из плоскости молекулы на  $77.5^\circ$ . В триплетных состояниях существенно увеличивается длина связи N-O, аналогично простейшему нитрозооксиду. Анализ спиновой плотности однозначно свидетельствует в пользу бирадикальной природы  $T_1$  состояния, при этом один неспаренный электрон локализован на терминальном атоме кислорода. Действительно, длина O-O связи в триплетах PhNOO характерна для пероксирадикалов. Другой неспаренный электрон находится на атоме азота и частично делокализован по ароматическому кольцу, что объясняет некоторую стабилизацию  $T_1$  состояния PhNOO по сравнению с HNOO.

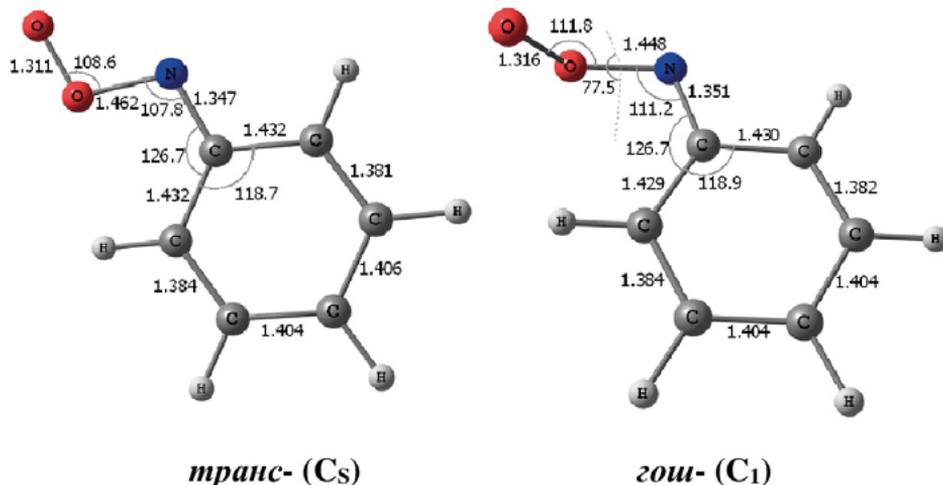


Рис. 8. Строение триплетных состояний фенолнитрозооксида по данным UB3LYP/6-31G(d) расчетов. Длины связей выражены в Ангстремах, валентные углы – в градусах

## В. Способы генерации нитрозооксидов

Нитрозооксиды образуются при взаимодействии триплетных нитренов с молекулярным кислородом. Триплетные нитрены получают фотолизом соответствующих азидов [94] либо дезоксигенированием нитрозосоединений соединениями фосфора(III) [95]. Механизм этих реакций включает следующие основные стадии (схема 4) [94, 96]. Синглетные нитрены претерпевают обратимую изомеризацию с расширением цикла через соответствующие бензазирины в дегидроазепины или интеркомбинационную конверсию (ИКК) с образованием триплетных нитренов. Сильные электронодонорные и электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце способствуют тому, что расходование синглетного нитрена преимущественно осуществляется по второму пути [94].

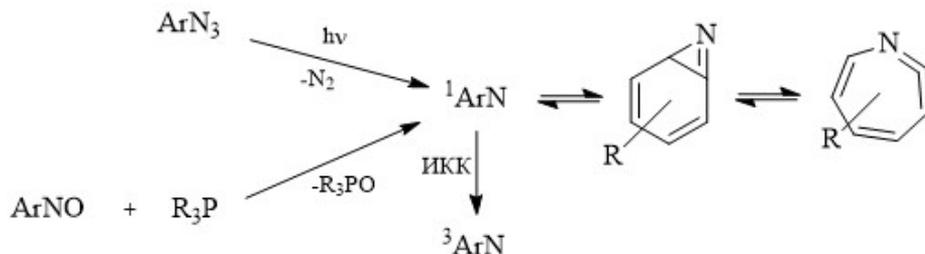
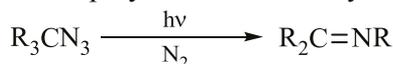
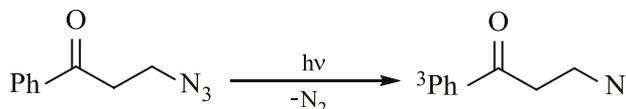


Схема 4. Механизм фотолиза ароматических азидов и дезоксигенирования нитрозобензолов соединениями фосфора(III)

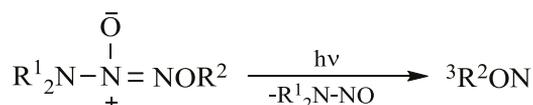
Фотолиз алифатических азидов не приводит к образованию триплетных нитренов; вместо этого образуются соответствующие имины [97]:



Существует всего одна работа, в которой была изучена реакция триплетного алифатического  $\beta$ -нитренопропиофенона с кислородом [72]. В этом случае нитрен образовывался в результате внутримолекулярной сенсбилизации:



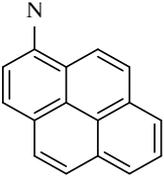
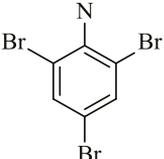
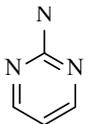
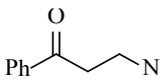
Фотолиз *O*-замещенных диазениумдиолатов приводит к образованию соответствующих триплетных *O*-нитренов [70]:



Абсолютные величины констант скорости реакции триплетных нитренов с кислородом измерены в ряде работ методом импульсного фотолиза [70, 72, 98–104] (табл. 12). В случае ароматических нитренов эта реакция характеризуется константами скорости  $10^5$ – $10^6$  л/моль·с, и, в целом, строение ароматического нитрена и природа растворителя практически не влияют на его реакционную способность по отношению к кислороду. Следует отметить, что аналогичная реакция триплетных ароматических карбенов протекает с константами скорости, величина которых близка к диффузионной  $\sim 10^9$  л/моль·с [105]. В этом смысле сходство с ароматическими карбенами проявляет бензил-*O*-нитрен, в то время как алифатический  $\beta$ -нитренопропиофенон даже менее реакционноспособен, чем ароматические нитрены (табл. 12). В интервале температур 273–313 К получены активационные параметры для реакции триплетного фенилнитрена кислородом в ацетонитриле:  $\lg A = 9.6 \pm 0.4$  (л/моль·с),  $E_a = 18 \pm 2$  кДж/моль [98].

**Табл. 12.** Абсолютные величины констант скорости реакции триплетных нитренов с кислородом

Нитрен	Растворитель	T (K)	$k_{O_2}$ (л/моль·с)	Лит.
PhN	Ацетонитрил	293	$(2.44 \pm 0.09) \times 10^6$	[98]
4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	Гексан Толуол	285	$(4.5 \pm 1.2) \times 10^6$	[99]
		285	$(8.0 \pm 2.0) \times 10^6$	[99]
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	Гексан Этанол Ацетонитрил Ацетонитрил	285	$(8 \pm 1) \times 10^5$	[99]
		285	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^6$	[98]
		295	$(1.31 \pm 0.04) \times 10^6$	[98]
			$< 2 \times 10^5$	[101]

Нитрен	Растворитель	T (K)	$k_{O_2}$ (л/моль·с)	Лит.
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	Ацетонитрил	285	~1.5×10 <sup>6</sup>	[99]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	Ацетонитрил	295	(1.0 ± 0.1)×10 <sup>6</sup>	[104]
	Бензол	296	(1.4 ± 0.2)×10 <sup>3 a</sup>	[102]
	Ацетонитрил	293	<1×10 <sup>6</sup>	[100]
	Дихлорметан	295	~3×10 <sup>6</sup>	[103]
	Метанол	комн.	~5×10 <sup>4</sup>	[72]
PhCH <sub>2</sub> ON	Ацетонитрил-d <sub>3</sub>	комн.	10 <sup>9</sup> – 10 <sup>10</sup>	[70]

<sup>a</sup>  $k_{O_2}$  [O<sub>2</sub>]

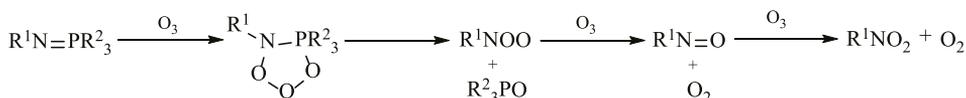
Реакция триплетных нитренов с кислородом была изучена методами квантовой химии [92]. Показано, что при взаимодействии триплетных фенилкарбена и фенилнитрена с кислородом изменение энергии Гиббса при 298 К составляет -238.7 кДж/моль ( $\Delta H = -292.2$  кДж/моль) и -25.9 кДж/моль ( $\Delta H = -84.4$  кДж/моль), соответственно. Связь С-О, которая образуется в реакции триплетного карбена с кислородом, намного прочнее, чем связь N-О, образующаяся в аналогичной реакции триплетного нитрена. В этом состоит причина большой разницы в константах скорости реакции двух интермедиатов с кислородом. Для объяснения высокой реакционной способности оксинитренов (табл. 12) сделано предположение, что в переходном состоянии имеет место частичный перенос электрона с молекулы нитрена на молекулу кислорода. Последующая аннигиляция «ионной пары» приводит к образованию нитрозооксида:



Действительно, триплетный бензилоксинитрен ионизируется гораздо легче ( $\Delta G(298\text{ K}) = 482$  кДж/моль), чем его 4-гидроксиметилфенилнитреновый аналог ( $\Delta G(298\text{ K}) = 609$  кДж/моль) [92].

Методом ВЗLYP рассчитана энтальпия активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) реакции с кислородом для ряда нитренов в ацетонитриле (PCM): 50.7 кДж/моль (MeN), 47.2 кДж/моль (MeON), 48.6 кДж/моль ( $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ) и 35.8 кДж/моль ( $\text{PhCH}_2\text{ON}$ ) [92]. Эти величины значительно превышают энергию активации образования фенилнитрозооксида в ацетонитриле (18 кДж/моль), измеренную экспериментально [98].

Некоторые авторы предполагают промежуточное образование нитрозооксидов в процессах, идущих без участия нитренов и кислорода [35, 106, 107]. Озонолиз фосфиниминов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 195 К приводит к образованию фосфиноксида и нитросоединения [106]. Для объяснения образования этих продуктов был предложен следующий механизм:



Реакция 1,2-диметилдiazена (**1**) с озоном в ацетоне- $d_6$  при 195 К приводит к образованию 1,2-диметилдiazен-*N*-оксида (**2**) (90%) и нитрометана (**5**) (10%) в качестве основных продуктов [107]. Согласно предложенному механизму, происходит промежуточное образование нитрозооксида при взаимодействии азоксисоединения и синглетного кислорода (схема 5). Элементарные стадии реакции изучены теоретическими методами. Показано, что наиболее вероятным механизмом образования нитрометана является перенос атома кислорода с метилнитрозооксида на нитрозосоединение (реакция **3**  $\rightarrow$  **5**, схема 5).

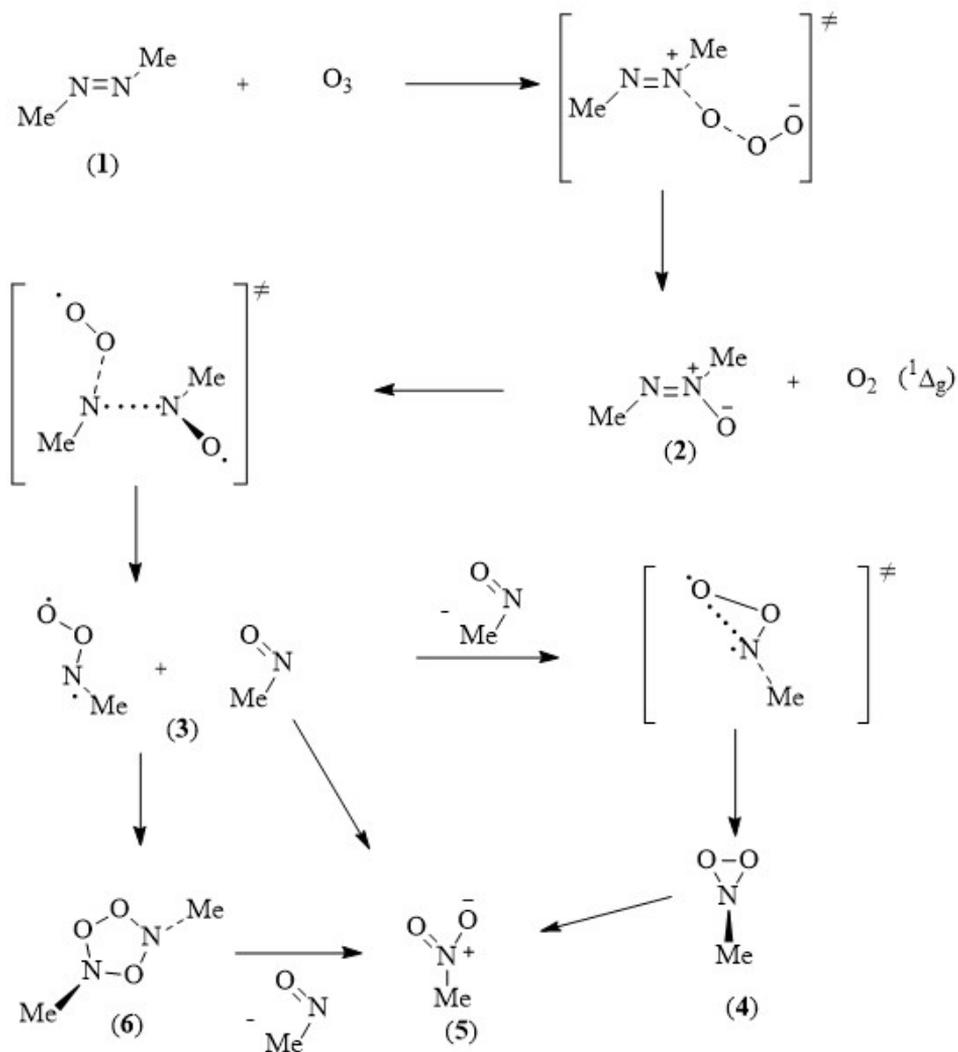


Схема 5. Возможные пути образования нитрометана в ходе озонлиза 1,2-диметилдiazена

### С. Методы регистрации и спектральные свойства ароматических нитрозооксидов

Аналогично другим короткоживущим интермедиатам химических реакций, спектральные свойства ароматических нитрозооксидов изучали в условиях матричной изоляции, либо методом импульсного фотолиза с разрешенной во времени спектроскометрией.

## 1. Матричная изоляция

Первое сообщение о регистрации ароматических нитрозооксидов относится к 1971 году, когда при фотолизе 1,4-дiazидобензола (7) в присутствии кислорода Бринен и Сингх наблюдали образование частиц двух видов в стеклюющихся матрицах (3-метилпентан (ЗМП), метилциклогексан, этанол) при 77 К [108]: парамагнитные частицы характеризовались сигналом в спектре ЭПР с параметром  $D^* = 0.110 \text{ см}^{-1}$ , а диамагнитные частицы имели максимум поглощения в видимой области спектра  $\sim 435 \text{ нм}$  (ЗМП). Обе частицы были отнесены авторами к продуктам взаимодействия триплетного нитрена с кислородом. Триплетный интермедиат, по их мнению, является 4-азидофенилиминодиоксильным бирадикалом (8а), а синглетный – бипольным нитрозооксидом (8б) (схема 6).

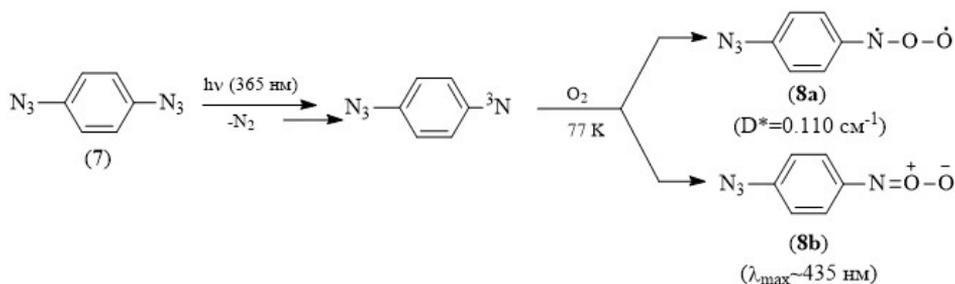
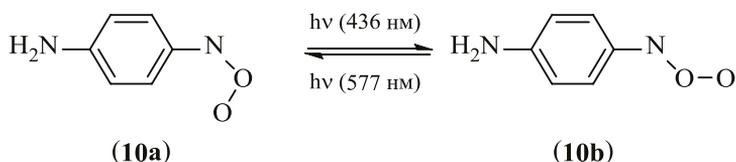


Схема 6. Предполагаемые интермедиаты фотоокисления 1,4-дiazидобензола в стеклюющейся матрице (3-метилпентан) при 77 К.

В этой же работе был изучен фотолиз фенил-, 4-метоксифенил- и 4-*N,N*-диметиламинофенилазида в присутствии кислорода в тех же условиях. Однако, в этом случае наблюдалось образование только диамагнитных частиц. Не удалось зарегистрировать ЭПР-сигналы и другим исследователям, которые изучали реакцию разнообразных триплетных ароматических нитренов с кислородом методами матричной изоляции [83, 84, 109]. Как отмечалось выше, нитрозооксиды в основном состоянии – синглетные частицы, но, возможно, способность одновременно существовать в синглетном и триплетном состояниях является уникальным свойством нитрозооксида 8.

Фотолиз 4-аминофенилазида (9) в стеклюющейся матрице тетрагидрофуран (ТГФ) – толуол (1:1) при 77 К в присутствии кислорода приводит к образованию триплетного нитрена [99, 110]. При нагревании матрицы до 95 К оптическое поглощение и ЭПР-сигнал, соответствующие нитрену, исчезают. При этом появляется широкая полоса в диапазоне длин волн 400–650 нм с максимумом на 495 нм и плечом в длинноволновой области. Полученное соединение было диамагнитно. При облучении матрицы светом с длиной волны 436 нм полоса с максимумом на 495 нм исчезала,

и появлялась полоса с максимумом на 588 нм. При облучении образца светом 577 нм восстанавливался первоначальный вид спектра. При нагревании до 100 К полоса на 588 нм исчезает, что сопровождается увеличением интенсивности полосы на 495 нм. Эти факты свидетельствуют о наличии двух частиц, способных превращаться друг в друга. Был сделан вывод, что этими частицами являются *цис*- (**10a**) и *транс*-изомеры (**10b**) 4-аминофенилнитрозооксида [99, 110]:

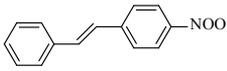
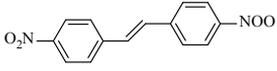
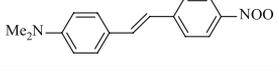
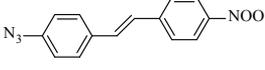
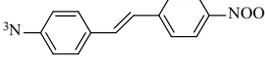
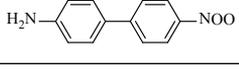
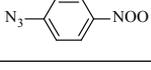
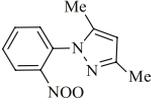
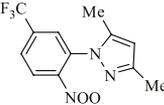
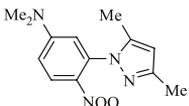
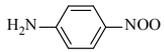


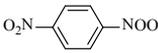
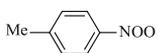
Квантово-химические расчеты свидетельствовали о том, что спектры поглощения *транс*-изомеров нитрозооксидов смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами *цис*-изомеров [99]. Исходя из этого, авторами было сделано отнесение полос в спектре нитрозооксида **10**: максимумы поглощения на 495 и 588 нм относятся к **10a** и **10b** соответственно.

Фотолиз азида **9** монохроматическим светом с длиной волны 254 нм при 12 К в матрице, состоящей из аргона (86%), азота (10%) и кислорода (4%), с последующим нагреванием ее до 30 К также приводит к образованию **10a** и **10b** [84]. Об этом свидетельствует появление характерной полосы в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ нм}$ ), а также ряда полос в ИК-спектре. Максимум поглощения *цис*-изомера приходился на 425 нм, а *транс*-изомера – на 460 нм. Если в стеклообразной смеси ТГФ–толуол при 95 К [99, 110] наблюдалось образование преимущественно *цис*-изомера, то в аргоновой матрице образуются оба изомера в сравнимых количествах [84]. Они превращаются друг в друга при облучении светом с длиной волны 365 и 515 нм. Спектр их поглощения довольно сильно смещен в коротковолновую область по сравнению со спектром, полученным в органической стеклообразной матрице [99, 110] (табл. 13).

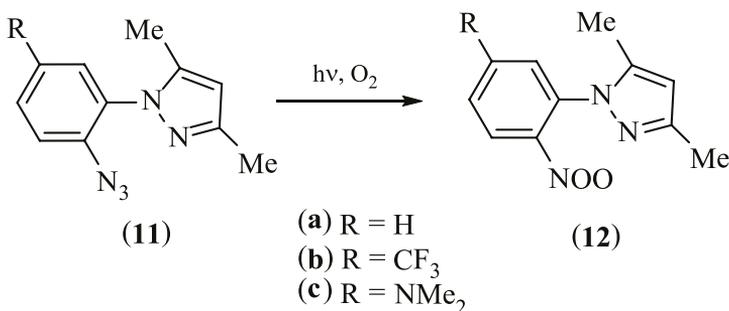
При фотолизе азидов в присутствии кислорода методом UV-Vis-спектроскопии зарегистрировано образование ряда нитрозооксидов, производных *транс*-стильбена и бифенила, в стеклообразном 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) при 95 К [109]. Полосы поглощения этих нитрозооксидов находятся в диапазоне 400–800 нм (максимумы приведены в табл. 13). Нитрозооксиды **12** с 3,5-диметилпиразольным заместителем, образующиеся при фотолизе (254 нм) азидов **11** в предварительно насыщенной кислородом этанольной матрице при 90 К, также поглощают свет в видимом диапазоне спектра (350–600 нм) [111] (табл. 13). В цитируемых работах [109, 111] не приводится отнесения спектра к конкретному изомеру нитрозооксида.

Табл. 13. Максимумы поглощения ароматических нитрозооксидов  $\lambda_{\max}$  (нм), зарегистрированные в условиях матричной изоляции. <sup>a</sup>

ArNOO	Матрица <sup>b</sup>	Т, К	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )		Лит.
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
	МТГФ	95	514		[109]
	МТГФ	95	486		[109]
	МТГФ	95	703		[109]
	МТГФ	115	541		[109]
	МТГФ	77	554		[109]
	МТГФ	95	612		[109]
	ЗМП	77	435		[108]
	Этанол	90	406 (3.9)		[111]
	Этанол	90	380 (3.9)		[111]
	Этанол	90	514 (3.5)		[111]
	Ar/N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (86:10:4)	12	425	460	[84]
	ТГФ-толуол (1:1)	77	495 (4.3)	588 (4.2)	[99, 110]
	—	—	[406]	[430]	[99]
	—	—	[413]	[448]	[84]

ArNOO	Матрица <sup>b</sup>	Т, К	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )		Лит.
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
	ТГФ-толуол (1:1) –	77	388 [381]	[393]	[99] [99]
	ТГФ-толуол (1:1) –	77	400 [393]	[415]	[99] [99]

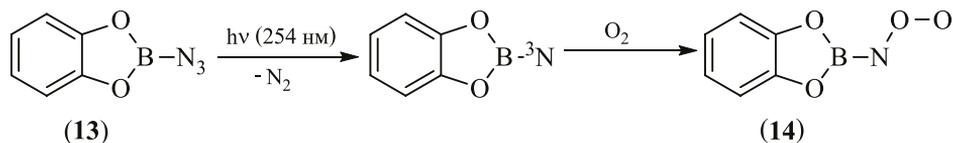
<sup>a</sup> В круглых скобках приведен логарифм коэффициента экстинкции нитрозооксида (в единицах л/моль·см), в квадратных скобках – результат теоретической оценки  $\lambda_{\max}$  (нм); <sup>b</sup> МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран, ЗМП – 3-метилпентан.



Оба изомера были идентифицированы для 4-нитрофенилнитрозооксида методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием при фотолизе 4-нитрофенилазида в ксенонной матрице, допированной кислородом (5%) [83]. Фотолиз проводили светом с длиной волны 365 нм при 10 К, наблюдали появление полос, соответствующих триплетному 4-нитрофенилнитрену. Матрицу нагревали до 50 К, что приводило к исчезновению нитрена и появлению ряда новых полос, которые на основании квантово-химических расчетов были отнесены к *цис*- и *транс*-изомеру 4-нитрофенилнитрозооксида.

Для исследования реакции триплетного фенилнитрена с кислородом Сандер с коллегами [82] генерировали его импульсным вакуумным термоллизом фенилазида с последующей изоляцией в O<sub>2</sub>-допированных матрицах. При нагревании полученной таким образом ксенонной матрицы до 40 К интенсивность полос, соответствующих ИК-спектру фенилнитрена, уменьшается, при этом наблюдается образование нового соединения, с интенсивными полосами поглощения при 990, 1000 и 1021 см<sup>-1</sup>. Сравнивая полученный спектр с расчетным (B3LYP/aug-cc-pVTZ) авторы пришли к выводу, что реакция фенилнитрена с O<sub>2</sub> приводит к образованию фенилнитрозооксида главным образом в виде *цис*-изомера.

Фотолиз неароматического азида **13** осуществляли в аргоновой матрице при 10 К в присутствии кислорода [71]. После нагревания матрицы до 35 К в ИК-спектре наблюдалось появление полос при 1375, 1302, 1119, 924  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют *транс*-нитрозооксиду **14**:



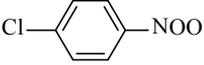
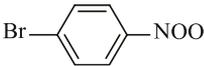
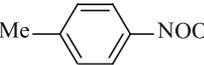
## 2. Импульсный фотолиз с разрешенной во времени спектроскопией

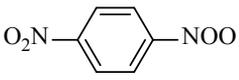
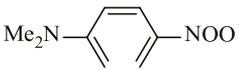
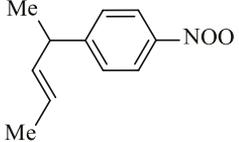
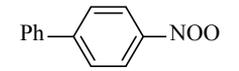
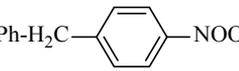
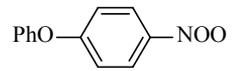
Электронные спектры ряда *para*-замещенных фенилнитрозооксидов изучены в растворах при умеренных температурах с помощью метода импульсного фотолиза [99, 110, 112-115]. Оказалось, что *цис*- и *транс*-изомеры нитрозооксидов обладают разной реакционной способностью в реакции гибели [112, 113]. Благодаря этому свойству удалось разделить спектры изомерных форм (табл. 14). В гексане положение максимумов поглощения двух частиц либо не различаются, либо различаются незначительно. При переходе к бензолу и ацетонитрилу можно наблюдать увеличение  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  для *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксидов, причем для 4-*N,N*-диметиламинофенилнитрозооксида в ацетонитриле эта величина достигает 100 нм (табл. 14). Столь же большая разница в положениях максимумов поглощения изомерных форм отмечалась для 4-аминофенилнитрозооксида в стеклообразной матрице ТГФ-толуол [99, 110] (табл. 13).

**Табл. 14.** Спектральные характеристики изомерных форм ароматических нитрозооксидов ( $\lambda_{\text{max}}$  (нм);  $\varepsilon$  (л/моль·см)) в растворах, полученные методом импульсного фотолиза. <sup>a</sup>

ArNOO	Растворитель	T, К	$\lambda_{\text{max}}$ (lg $\varepsilon$ )		Лит.
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
	Гексан	295	360	360	[114]
	Гептан		[347]	[403]	[91]
	Бензол	295	380	400	[114]
	Бензол		[351]	[407]	[91]
	Ацетонитрил	295	380	405	[114]
	Ацетонитрил		[349]	[417]	[91]
	(Ацетонитрил)		[386]	[416]	[38]

Продолжение таблицы 14

ArNOO	Растворитель	T, К	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )		Лит.
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
	Ацетонитрил	295	375	405	[116]
	(Ацетонитрил)		[391]	[419]	[38]
	Гексан	295	380	380	[114]
	Гептан		[354]	[392]	[91]
	Бензол	295	380	410	[114]
	Бензол		[354]	[393]	[91]
	Ацетонитрил	295	380	415	[114]
	Ацетонитрил		[357]	[398]	[91]
	(Ацетонитрил)		[389]	[416]	[38]
	Гексан	300	395		
	Гексан	295	390	390	[99]
	Бензол		380	410	[112]
	Ацетонитрил		390	425 (3.6)	
	–		[393]	[415]	[99]
	(Ацетонитрил)		[400]	[439]	[38]
	Толуол	285	460		
	Гексан	300	440		[99, 110]
	–		[406]	[430]	[84]
	–		[413]	[448]	
	(Ацетонитрил)		[454]	[517]	[38]
	Гексан	295	410	425	[114]
	Гептан		[367]	[430]	[91]
	Бензол	295	430	450	[114]
	Бензол		[371]	[436]	[91]
	Ацетонитрил	295	430	460	[114]
	Ацетонитрил		[370]	[455]	[91]
	Ацетонитрил	295	421 (4.09)	462 (4.20)	[104]
	(Ацетонитрил)		[429]	[484]	[38, 104]
	Ацетонитрил	295	420	460	[114]
	(Ацетонитрил)		[419]	[461]	[38]

ArNOO	Растворитель	T, К	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )		Лит.
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	
	Гексан	300	380		[99]
	Ацетонитрил	295	380	420	[112]
	Ацетонитрил		[369]	[372]	[91]
	–		[381]	[393]	[99]
	(Ацетонитрил)		[359]	[369]	[38]
	Гексан	295	470	520	[112]
	Гептан		[398]	[506]	[91]
	Бензол	295	500	550	[112]
	Бензол		[403]	[516]	[91]
	Ацетонитрил	295	500	600	[112]
	Ацетонитрил		[404]	[467]	[91]
	(Ацетонитрил)		[485]	[566]	[38]
	Гексан	295	385	410	
	Бензол	295	390	420	[113]
	Ацетонитрил	295	390	425	
	Ацетонитрил	295	405	450	[81, 115]
	Ацетонитрил	295	385	425	[81]
	Ацетонитрил	295	420	455	[81]

<sup>a</sup> В круглых скобках приведен логарифм коэффициента экстинкции нитрозооксида (в единицах л/моль·см), в квадратных скобках – результат теоретической оценки  $\lambda_{\max}$  (нм).

Методом TD-DFT проведено моделирование электронных спектров ряда *para*-замещенных *цис*- и *транс*-фенилнитрозооксидов [91]. Используемый метод расчета (UB3LYP/6-311+G(d,p)) качественно верно описывает влияние растворителя на положение максимума полосы поглощения в видимой области спектра, а также длинноволновый сдвиг для *транс*-изомеров по сравнению с *цис*-ArNOO. По абсолютной величине метод TD-UB3LYP пред-

сказывает положения  $\lambda_{\max}$  в области меньших длин волн относительно экспериментальных величин (табл. 14). Указанная систематическая погрешность была учтена с помощью корреляционных поправок, что позволило получить экспресс-метод предсказания оптических спектров арилнитрозооксидов.

Корректный расчет спектральных характеристик ArNOO требует максимально надежного определения их геометрических параметров. В связи с этим, проведены расчеты строения ряда *para*-замещенных ArNOO с помощью многоконfigurационного уровня теории CASSCF(14;13)/6-311+G(d,p) [38]. Для оптимизированных структур рассчитана энергетика  $\pi$ - $\pi^*$  перехода и  $\lambda_{\max}$  методом CIS(D,Full)/aug-cc-pVTZ со средней погрешностью 0.07 эВ относительно известных экспериментальных данных для ацетонитрильных растворов (табл. 14). Наличие электронодонорного заместителя вызывает длинноволновый сдвиг  $\lambda_{\max}$  для обоих изомеров по сравнению с PhNOO. Погрешность расчета возрастает до 0.4 эВ для 4-нитрофенилнитрозооксида (рис. 9). Отметим также, что для всех изученных 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO сила осциллятора  $f$  разрешенного электронного  $\pi$ - $\pi^*$  перехода лежит в интервале от 0.51 (R = H) до 0.81 (R = Me<sub>2</sub>N) для *cis*-изомера и 0.60 (R = H) до 0.82 (R = Me<sub>2</sub>N) для *trans*-изомера, причем во всех случаях  $f_{cis} < f_{trans}$ . Эти результаты согласуются с измерениями коэффициентов экстинкции для *para*-метоксифенилнитрозооксида, выполненными в работе [104]. Найдено, что  $\epsilon_{cis} = 12300 \pm 700$  л/моль·см,  $\epsilon_{trans} = 15700 \pm 300$  л/моль·см. Близкое значение коэффициента экстинкции (21000 л/моль·см) определено для 4-аминофенилнитрозооксида в [84].

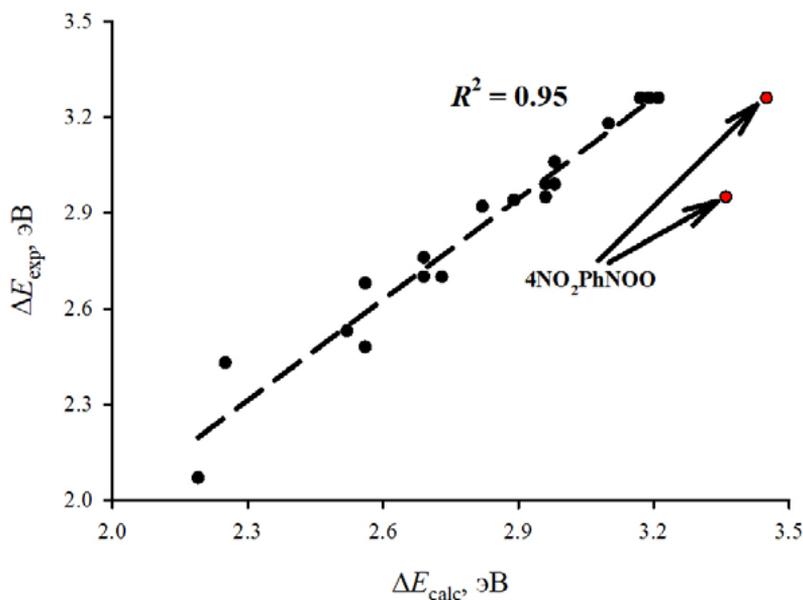


Рис. 9. Экспериментальные и CIS(D,Full)/aug-cc-pVTZ рассчитанные [CASSCF(14,13) оптимизация] энергии электронных  $\pi$ - $\pi^*$  переходов в замещенных PhNOO [38]

Благодаря тому, что NOO-группа имеет две оси свободного вращения вокруг связей C-N и N-O, арилнитрозооксиды с несимметричной структурой существуют в виде четырех конформеров. Методом импульсного фотолиза были получены электронные спектры конформеров (их максимумы приведены в табл. 15) несимметрично *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов **15** в ацетонитриле [76].

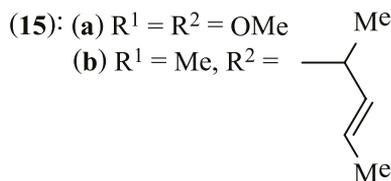
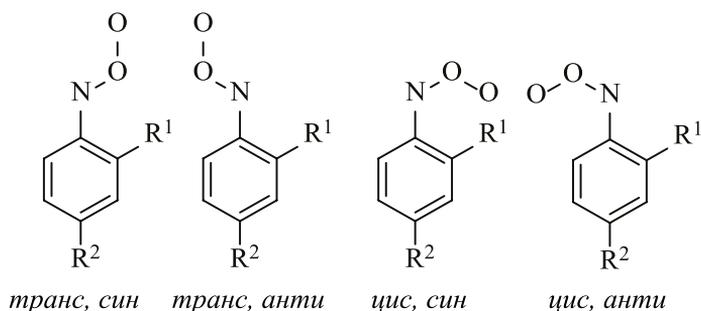


Табл. 15. Максимумы поглощения конформеров *орто-пара*-дизамещенных фенилнитрозооксидов в ацетонитриле (импульсный фотолиз, 295 К)

ArNOO	$\lambda_{\text{max}}$ (нм)			
	<i>цис, анти</i>	<i>цис, син</i>	<i>транс, син</i>	<i>транс, анти</i>
<b>15a</b>	380	450	490	510
Расчет [38]	461	430 – 491 <sup>a</sup>	492	550
<b>15b</b>	380	410	440	440
Расчет [38]	411	353 – 403 <sup>a</sup>	458	459

<sup>a</sup> Сила осциллятора  $f = 0.04$  (**15a**) и  $0.008$  (**15b**).

Наблюдаются определенные сложности при отнесении полос *цис*-форм, несмотря на хорошее соответствие результатов высокоуровневых расчетов [38] экспериментальным данным для *пара*-замещенных ArNOO (рис. 9). В *цис, син* изомерах нитрозооксидная группа выходит из плоскости ароматического кольца, теряет с ним сопряжение, поэтому полосы поглощения с большим значением силы осциллятора для **15a** ( $f = 0.18$ ) и **15b** ( $f = 0.16$ ), соответствующие  $\pi\text{-}\pi^*$  электронному переходу в нитрозооксидном фраг-

менте, смещаются в UV-область; при этом рассчитанные значения  $\lambda_{\max}$  и  $f$  становятся близки к максимуму поглощения *цис*-изомера простейшего нитрозооксида HNOO (табл. 4). В табл. 15 приведены максимумы низкоинтенсивных переходов, удовлетворительно согласующиеся с экспериментально определенными величинами  $\lambda_{\max}$  для *цис*, *син* изомеров.

## D. Реакция гибели нитрозооксидов: продукты, кинетика и механизм

### 1. Изучение механизма трансформаций нитрозооксидов в низкотемпературных матрицах

Что же происходит с нитрозооксидами при их расходовании? Бринен и Сингх, первооткрыватели этих частиц, наблюдали образование 4-азидонитробензола в стеклующихся матрицах при облучении нитрозооксида **8** (схема 7) светом с длиной волны 365 нм [108]. Они предположили, что нитрозооксиды превращаются в нитросоединение через промежуточное образование диоксазиридина **16** или [1,2,4,5]-тетраокса-3,6-дiazинана (**17**) (схема 7). При фотоокислении других азидов (фенилазида, 4-метоксифенилазида и 4-*N,N*-диметиламинофенилазида) в аналогичных условиях также зафиксировано образование соответствующих ароматических нитросоединений.

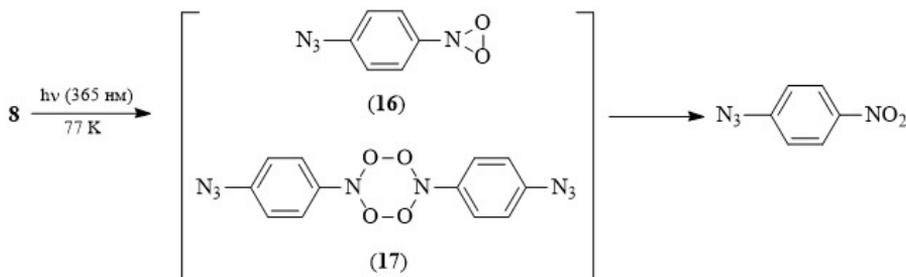


Схема 7. Предположительный механизм образования 4-азидонитробензола при фотоокислении 1,4-дiazидобензола в стеклующейся матрице (3-метилпентан) при 77 К

Продуктами фотолиза 4-аминофенилнитрозооксида (**10**) в стеклообразных матрицах при 77 К являются 4-нитро- (**18**) и 4-нитрозоанилин (**19**) [99, 110]. Соотношение их выходов (**18/19**) составляет  $1.5 \pm 0.2$ . Термическая трансформация **10** в конечные продукты происходит через промежуточное нестабильное соединение. При нагревании до 115 К образца, содержащего **10**, наблюдается образование соединения с максимумом поглощения 336 нм в метилциклогексане и 317 нм – в ТГФ с толуолом. В ходе размораживания и нагревания матрицы до комнатной температуры образуются конечные

стабильные продукты **18** и **19**. Был сделан вывод [99, 110], что интермедиатом этого процесса является [1,2,4,5]-тетраокса-3,6-дiazинан (**20**) который распадается либо на две молекулы нитросоединения, либо на две молекулы нитросоединения и кислород (схема 8).

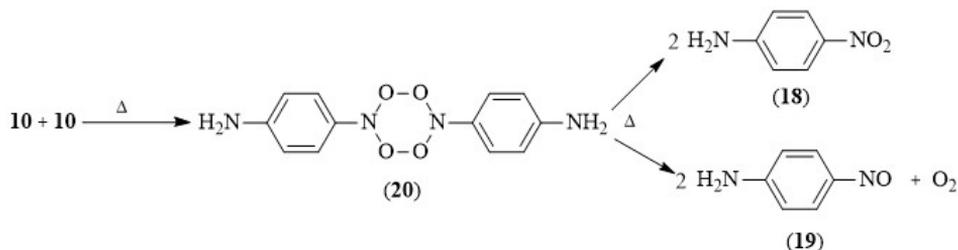


Схема 8. Предположительный механизм образования конечных продуктов при фотоокислении 4-аминофенилазида

В более поздней работе Грицан с сотр. [84] продукты расщедования нитрозооксида **10** изучали в матрице аргон–азот–кислород (86:10:4). Реакция соответствующего нитрена и кислорода при 30 К приводила к *цис*- и *транс*-формам нитрозооксида. При облучении матрицы светом с длиной волны  $> 515$  нм *цис*-изомер исчезает в течение 30 с, а *транс*-изомер – в течение 5 мин. Оба изомера превращаются в 4-нитроанилин без промежуточного образования diaзинана **20** и соответствующего диоксазиридина. Образование 4-нитрозоанилина также не зафиксировано. Предложена следующая последовательность превращений в изученных экспериментальных условиях (схема 9) [84]:

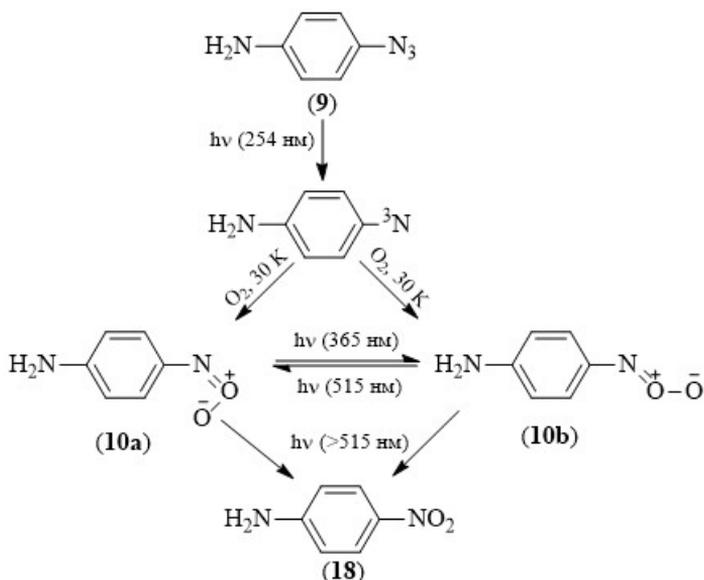
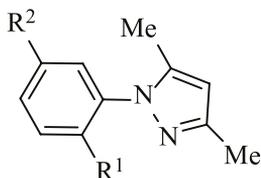


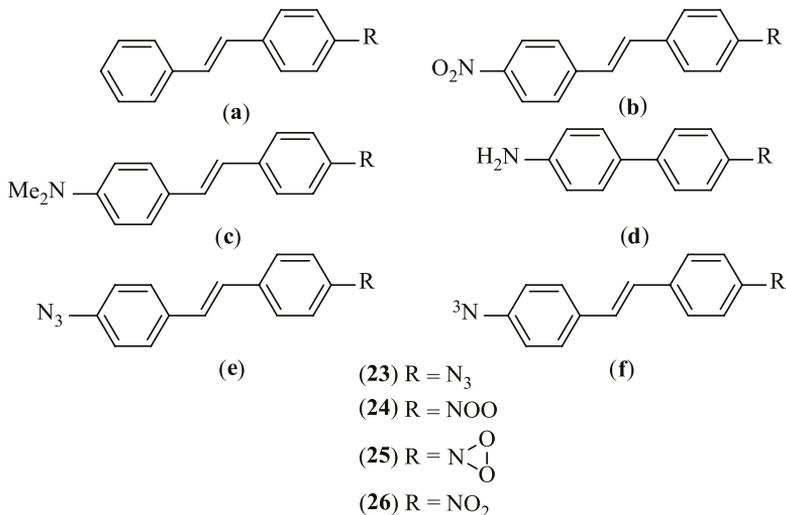
Схема 9. Трансформация интермедиатов при фотоокислении 4-аминофенилазида

При размораживании стеклообразной этанольной матрицы, содержащей нитрозооксиды **12a–c**, в качестве продуктов также были обнаружены соответствующие нитрозо- **21** и нитросоединения **22** [111]. Их выходы составили 49% (**21a**) и 13% (**22a**), 40% (**21b**) и 18% (**22b**), 10% (**21c**) и 14% (**22c**).



- (**21**) (a)  $R^1 = \text{NO}$ ,  $R^2 = \text{H}$       (**22**) (a)  $R^1 = \text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{H}$   
 (b)  $R^1 = \text{NO}$ ,  $R^2 = \text{CF}_3$       (b)  $R^1 = \text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{CF}_3$   
 (c)  $R^1 = \text{NO}$ ,  $R^2 = \text{NMe}_2$       (c)  $R^1 = \text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{NMe}_2$

Фотолиз азидов стильбенового и дифениленового ряда **23a–e** изучен в матрице азрированного стеклообразного 2-метилтетрагидрофурана [117]. Облучение **23a–e** при 77 К приводит к образованию триплетных нитренов. При нагревании полученных образцов до 95 К образуются соответствующие нитрозооксиды **24a–e**. Нитрозооксид **24f** образуется при фотолизе нитрозооксида **24e**.

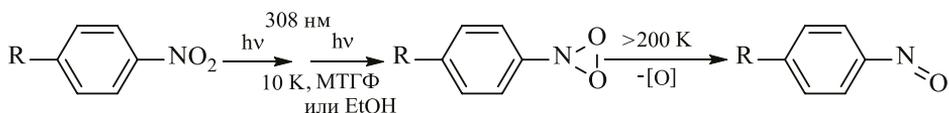


Максимумы поглощения **24a–f** приведены в табл. 13. Состав продуктов, которые образуются при фотолизе полученных нитрозооксидов, зависит от интенсивности облучения и температуры. Возбуждение нитрозооксидов **24a–e** монохроматическим светом низкой интенсивности ( $\lambda_{\text{exc}} = 550$  нм для **24a** и **24e**,  $\lambda_{\text{exc}} = 480$  нм для **24b**,  $\lambda_{\text{exc}} = 675$  нм для **24c** и  $\lambda_{\text{exc}} = 625$  нм для **24d**) при 95 К приводит к образованию только нитросоединений **26a–d** и **26f**. Продуктами термической трансформации нитрозооксидов **24a–e** ( $T > 120$  К) являются соответствующие нитрозосоединения. Если нитрозо-

оксиды **24a-e** облучали светом высокой интенсивности при 77 К, наблюдалось появление полос поглощения нестабильных интермедиатов, которые далее термически превращались в нитросоединения. Следовательно, для образования достаточных для регистрации концентраций этих интермедиатов необходима высокая интенсивность облучения, а для их стабилизации – низкая температура. Авторы [117] полагают, что интермедиатами являются диоксазиридины **25a-d** и **25f** (образования **25e** не наблюдается). Они крайне реакционноспособны в темновых условиях ( $\tau_{1/2} \approx 4$  мин при 77 К). Термическая реакция **25a-d** и **25f** приводит к образованию нитросоединений **26a-d** и **25f**. Величина константы скорости мономолекулярного расхождения для всех диоксазиридинов при 77 К равна  $(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Таким образом, предложена последовательность превращений, имеющих место при фотоокислении азидов **23a-e** [117]:



С другой стороны, при двухфотонном лазерном возбуждении (308 нм) четырех нитроаренов (матрица 2-метилтетрагидрофурана или этанола, 10 К) методом UV-Vis-спектроскопии обнаружено поглощение, отнесенное к соответствующим диоксазиридинам [118, 119]. Необходимость двухфотонного возбуждения обусловлена крайне короткоживущими нефлуоресцентными возбужденными состояниями нитросоединений. Полученные спектры свидетельствовали о стабильности диоксазиридинов в экспериментальных условиях. При размораживании выше 200 К диоксазиридины быстро теряют атом кислорода с образованием нитросоединений, дающих зеленую окраску. Предполагается, что эта термическая реакция может протекать через промежуточное образование нитрозооксида или напрямую [118, 119].



R = MeO; NH<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>Me; NO<sub>2</sub>

Инуи с коллегами попытались обнаружить диоксазиридин методом ИК-спектроскопии при фотолизе 4-нитрофенилазида в допированной кислородом ксенонной матрице при 50 К [83]. Было зарегистрировано образование *цис*- и *транс*-изомеров соответствующего нитрозооксида, которые при облучении светом с длиной волны > 590 нм распадаются на триплетный нитрен и молекулу кислорода. Фотохимическая реакция нитрозооксида при облучении светом с длиной волны > 415 нм приводит к образованию 1,4-динитробензола, 4-нитрозонитробензола и некоторого количества озона. Диоксазиридин обнаружен не был. Было сделано предположение, что фотолитический разрыв связи O-O в молекуле нитрозооксида приводит к

образованию нитрозосоединения и атомарного кислорода (схема 10). Их реакция в матричной клетке дает нитросоединение, а взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода приводит к образованию озона. Следует отметить, что это единственная работа, в которой предполагается образование атомарного кислорода при фотолизе нитрозооксида.

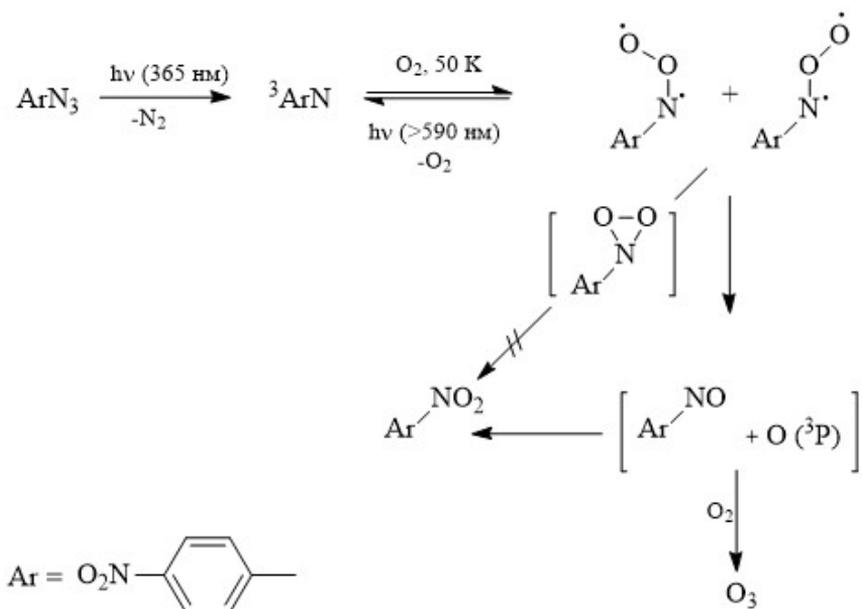


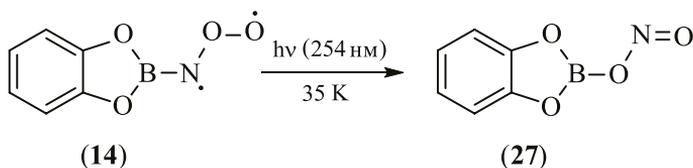
Схема 10. Предположительный механизм образования продуктов при фотоокислении 4-нитрофенилазида в ксеноновой матрице при 50 К

С помощью ИК-спектроскопии установлено, что триплетный фенилнитрен, образующийся с высоким выходом при импульсном вакуумном термоллизе фенилазида, стабилизируется при 4 К в ксеноновой матрице, допированной кислородом (4%) [82]. При нагревании матрицы до 40 К фенилнитрен реагирует с кислородом с образованием *цис*-изомера фенилнитрозооксида. Облучение последнего монохроматическим светом длиной волны 450 нм приводит к нитробензолу, образование диоксазиридина также не было зарегистрировано.

Анализ литературных данных свидетельствует, что предположения и доказательства промежуточного образования диоксазиридинов в ходе трансформаций ароматических нитрозооксидов являются косвенными и весьма противоречивыми. Результаты теоретических исследований, выполненные разными авторами, напротив, однозначны: образование диоксазиридина из нитрозооксида требует довольно больших энергетических затрат (160–190 кДж/моль) [34, 93, 107, 109, 120] и поэтому термодинамически маловероятно. Возможно, наблюдаемые противоречия могут быть объяснены тем обстоятельством, что образование диоксазиридина происходит только при

фотохимическом воздействии на нитрозооксид, а термическая активация  $\text{ArNOO}$  в условиях матричной изоляции не может обеспечить преодоление высокого активационного барьера циклизации нитрозооксидного фрагмента.

Необычный продукт был обнаружен при фотохимической изомеризации неароматического нитрозооксида **14**, который образуется при взаимодействии триплетного борилнитрена **13** с кислородом в аргоновой матрице [71]. При облучении этого нитрозооксида светом 254 нм образуется нитритоборан **27**. Он термодинамически стабильнее соответствующих диоксазиридина и нитроборана на 435 и 92 кДж/моль, соответственно. Тот факт, что фотолиз нитрозооксида **14** приводит к конечному продукту, который отличается от продуктов трансформации ароматических нитрозооксидов, объясняется прочной связью В-О в нитритоборане **27** [71].

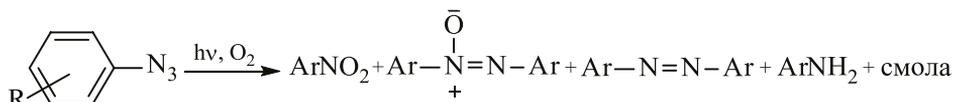


## 2. Исследование кинетики и механизма расходования нитрозооксидов в растворах

### а. Ранние исследования. Нитро- и нитрозосоединения – продукты фотоокисления ароматических азидов

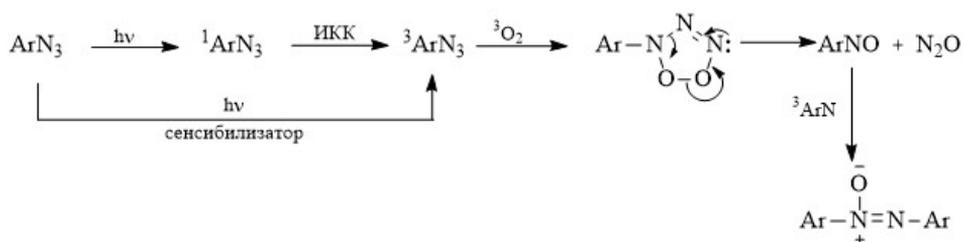
Первая работа, посвященная изучению продуктов фотолиза ароматических азидов в присутствии кислорода в растворах, вышла в 1971 году [121]. Объектом исследования был ферроценилазид. Его фотоокисление проводили в циклогексане и бензоле. В качестве основных продуктов реакции были получены нитроферроцен с выходом 21.2% в обоих растворителях, а также азоферроцен, как результат рекомбинации триплетных нитренов, с выходом 6.2% в циклогексане и 4.5% в бензоле. Было предположено, что нитроферроцен образуется при тушении триплетного нитрена кислородом. По мнению авторов, они обнаружили лучший из известных в то время методов синтеза нитроферроцена.

В продолжение данного исследования были изучены продукты фотоокисления ряда замещенных фенилазидов в ацетонитриле и в бензоле при 303 К [122]:



$\text{R} = \text{H}; 4\text{-MeO}; 4\text{-CN}; 4\text{-NO}_2; 2\text{-MeO}; 3\text{-NO}_2$

Выход продуктов зависит от строения азидов. Присутствие сенсбилизаторов (бенгальский розовый, метиленовый голубой) и тушителей синглетного кислорода (триэтиламин) не влияет на выход продуктов. Это свидетельствует о том, что синглетный кислород не принимает участия в процессе. Триpletные сенсбилизаторы (ацетофенон, ацетон) увеличивают, а триpletный тушитель (пиперилен) значительно снижает выход нитробензолов. Сделано предположение, что азоксисоединения являются продуктами реакции триpletных арилнитренов с нитрозобензолами, которые образуются при взаимодействии триpletно-возбужденного азидов и молекулярного кислорода (схема 11). В качестве доказательства предложенного механизма авторы сообщают о том, что при фотоокислении 4-нитрофенилазида среди продуктов реакции был обнаружен  $N_2O$ .



**Схема 11.** Предполагаемый механизм образования нитрозо- и азоксисоединений при фотоокислении ароматических азидов

Были изучены продукты фотолиза концентрированных и разбавленных растворов фенилазида в ацетонитриле в присутствии кислорода при комнатной температуре [123]. При облучении разбавленного раствора ( $1.1 \times 10^{-4}$  моль/л) был обнаружен единственный продукт – нитрозобензол. Продуктами длительного (15 ч) облучения (42% конверсия) концентрированного раствора  $\text{PhN}_3$  ( $1.2 \times 10^{-2}$  моль/л), являются азобензол (5.8%), азоксибензол (9.6%), нитробензол (78.2%) и нитрозобензол (6.4%). Были проведены контрольные эксперименты по фотолизу нитрозо-, азо- и азоксибензола. На основании полученных результатов предложен механизм фотоокисления фенилазида (схема 12). Согласно этому механизму, продуктом взаимодействия триpletного нитрена и кислорода является нитрозобензол. Нитробензол образуется при фотолизе последнего. Следует сказать, что в других исследованиях [98, 124] также проводился фотолиз нитрозобензола в ацетонитриле в присутствии кислорода, однако нитробензол не был обнаружен.

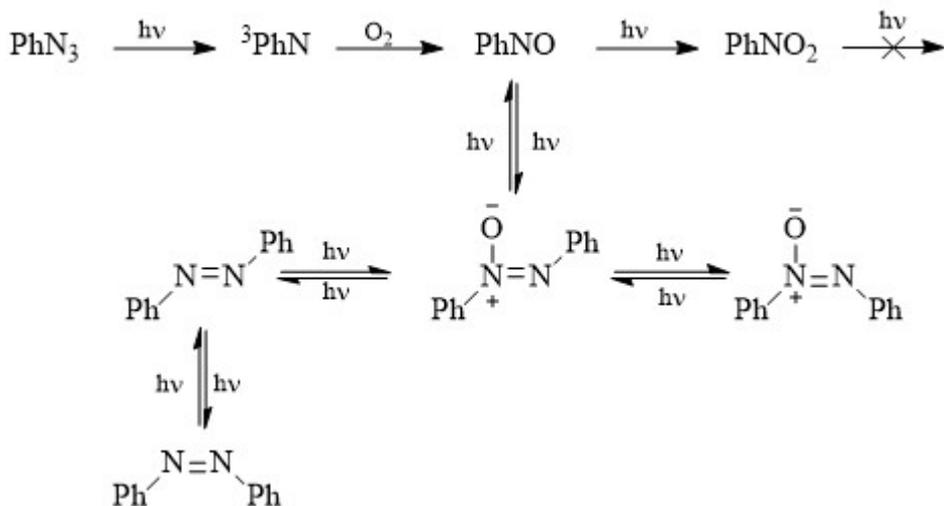
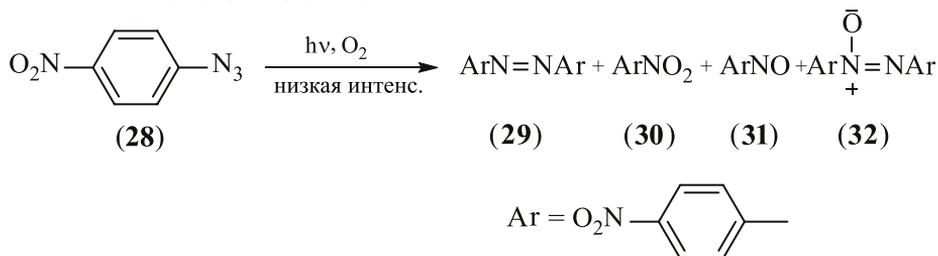


Схема 12. Предполагаемые трансформации продуктов фотоокисления фенилазида в ацетонитриле

Фотолиз раствора 4-нитрофенилазида (**28**) ( $6.0 \times 10^{-3}$  моль/л, 40% конверсия) в насыщенном кислородом ацетонитриле при облучении низкой интенсивности (200 Вт ртутная лампа, светофильтр – водный раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) привел к образованию соответствующего азобензола (**29**) (20%), 1,4-динитробензола (**30**) (12%), 4-нитрозонитробензола (**31**) (11%) и 4,4'-динитроазоксибензола (**32**) (28%) [101]:



Аналогичный эксперимент в условиях фотолиза с высокой интенсивностью облучения (1 МВт импульсный азотный лазер с длиной волны 337 нм), когда триплетный нитрен образуется с высокой начальной концентрацией, дал почти исключительно азобензол **29** (97%) и немного нитрозобензола **31** (3%), динитробензол **30** в этом случае не обнаружен.

Чтобы выяснить механизм образования азокисбензола **31**, был проведен фотолиз азида **28** облучением низкой интенсивности в обескислороженном растворе в присутствии 2-метил-2-нитропропана (0.15 моль/л). В продуктах реакции было обнаружено только смешанное азокиссоединение **33** (75%) и следы азобензола **29**:



При фотолизе такого же раствора облучением высокой интенсивности азобензол **29** образуется с выходом 55%, а выход нитрозосоединения **33** составляет всего 31%. Эти факты свидетельствуют о том, что при фотоокислении азида **28** азоксибензол образуется в реакции триплетного нитрена с нитрозосоединением. В атмосфере кислорода и облучении растворов азида **28** светом низкой интенсивности образование динитробензола **30** и азоксибензола **32** полностью подавляется в присутствии нитрозопропана. Образование нитрозобензола **31** значительно уменьшается, но не подавляется полностью (выход 4%). Основным продуктом является азоксисоединение **33** (80%). Исходя из того, что выход динитробензола **30** и нитрозобензола **31** зависит от интенсивности облучения, авторы сделали вывод, что триплетный нитрен реагирует с кислородом. При высокой интенсивности облучения, когда димеризация триплетных нитренов осуществляется с высокой скоростью, **30** не образуется, а выход **31** сокращается почти в четыре раза по сравнению с экспериментом в условиях облучения низкой интенсивности. Небольшой остаточный выход нитрозобензола свидетельствует о том, что существует дополнительный минорный канал его образования, независимый от концентрации триплетного нитрена. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что нитрозобензол **31** образуется с небольшим выходом в присутствии нитрозопропана, когда образование динитробензола **30** полностью ингибируется. Предложенный механизм фотоокисления азида **28** представлен на схеме 13 [101]. Он аналогичен механизму, предложенному для фотоокисления 4-аминофенилазида (схема 8) [99, 110]. Образующийся в качестве интермедиата нитрозооксид **34** димеризуется в тетраоксадиазинан **35**, который распадается на две молекулы динитробензола **30** или две молекулы нитрозобензола **31** и кислород. В качестве дополнительного канала образования нитрозобензола авторы предложили уже упоминавшийся безнитреновый путь (схема 11) [122], когда реакция триплетно-возбужденного азида с молекулярным кислородом дает нитрозобензол.

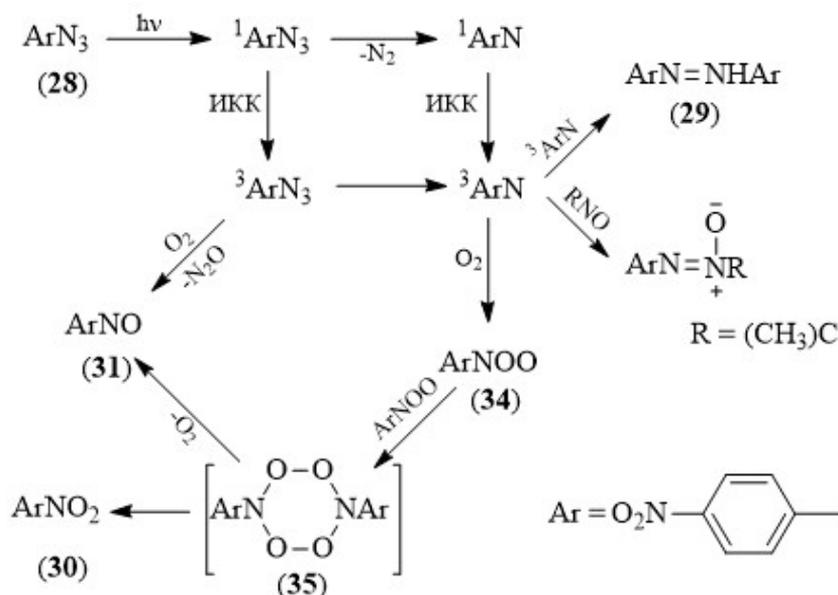
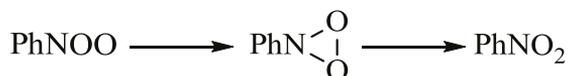


Схема 13. Механизм образования продуктов фотоокисления 4-нитрофенилазида в растворе ацетонитрила

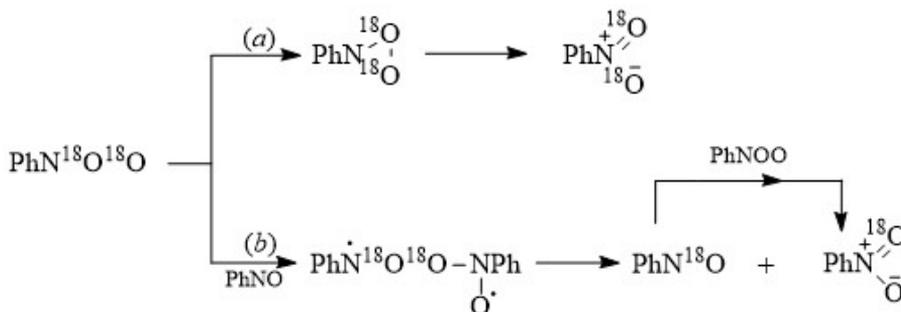
Механизм превращения ароматических нитрозооксидов в конечные продукты изучался Саваки с коллегами с помощью метода меченых атомов [124-126]. Фотолиз ( $\lambda > 350$  нм) растворов фенилазида ( $2-10 \times 10^{-3}$  моль/л) в насыщенном кислороде ацетонитриле при 293 К приводил к образованию нитробензола с выходом 30%, небольших количеств нитрозобензола (3-5%) и неидентифицируемых смолообразных продуктов:



Было сделано предположение, что нитробензол образуется в результате изомеризации фенилнитрозооксида в диоксазиридин:



Чтобы проверить это предположение, фотолиз фенилазида был проведен в присутствии смеси  $^{18}\text{O}_2$  и  $^{16}\text{O}_2$  [124, 125]. Методом хромато-масс-спектрометрии было определено содержание изотопов  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}$  в продуктах реакции. Если оба атома кислорода в молекуле нитробензола являются мечеными, следовательно, они происходят из одной молекулы  $\text{O}_2$ , и это означает, что нитробензол образуется в результате изомеризации фенилнитрозооксида (схема 14, путь (a)). Если же нитробензол образуется в результате передачи фенилнитрозооксидом атома кислорода на молекулу нитрозобензола, то молекула нитробензола будет содержать разные изотопы кислорода (схема 14, путь (b)).



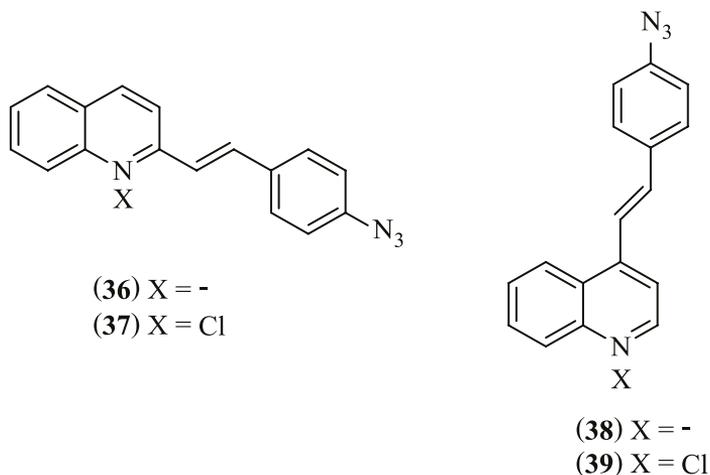
**Схема 14.** Два возможных пути образования нитробензола при фотоокислении фенилазида в ацетонитриле

Установлено, что реализуются оба пути, то есть нитробензол образуется как через изомеризацию фенилнитрозооксида, так в его реакции с нитробензолом. Таким образом, авторы предложили механизм образования нитробензола при фотоокислении фенилазида, но не объяснили причину появления нитробензола в продуктах этой реакции.

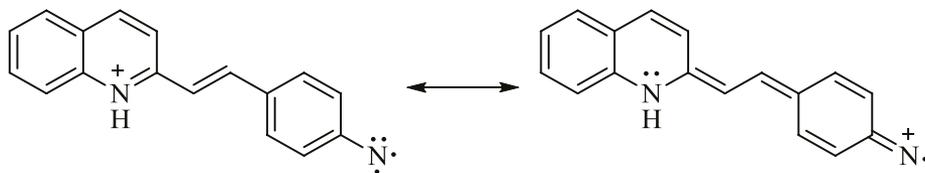
Как отмечено выше, образование диоксазиридина из нитрозооксида требует довольно больших энергетических затрат (160–190 кДж/моль) [34, 93, 107, 109, 120]. Следовательно, эта реакция не может осуществляться в термических условиях. Однако в экспериментальных условиях, в которых работали Саваки с сотрудниками, фенилазид подвергался фотолизу светом с длиной волны  $>350$  нм, и фотохимическая реакция изомеризации нитрозооксида в диоксазиридин [109] вполне могла иметь место, поскольку спектр поглощения ароматических нитрозооксидов находится как раз в этой области (табл. 14).

Продукты фотолиза азирированных растворов фенилазида ( $0.25\text{--}10 \times 10^{-3}$  моль/л) в ацетонитриле светом 270–380 нм при 293 К были изучены также в работе [98]. Конверсия азида составляла 90%. В качестве основного стабильного продукта (за исключением смол) был обнаружен нитробензол, выход которого составил  $\sim 15\%$ . Нитробензол также образуется в ходе реакции, его концентрация сначала растет, проходит через максимум и к концу падает практически до нуля, что объясняется фотоллабильностью  $\text{PhNO}$ . В контрольном эксперименте показано, что нитробензол подвергается фотолитическому превращению. UV-спектр продукта этого превращения не совпадает со спектром нитробензола. В этой же работе методом импульсного фотолиза была изучена кинетика расходования фенилнитрозооксида в ацетонитриле, бензоле и гексане. Показано, что  $\text{PhNOO}$  гибнет в мономолекулярной реакции (см. ниже). Исходя из этого, было сделано предположение, что продуктом данной реакции является нитробензол, а интермедиатом – диоксазиридин. В качестве источника образования нитробензола был предположен безнитреновый путь его образования по реакции триплетно-возбужденного азида с кислородом (схема 11) [122].

Продукты фотолиза 2- и 4-(4'-азидостирил)хинолинов **36** и **38**, а также их гидрохлоридов **37** и **39** в аэрированном этаноле были проанализированы с помощью электроспрейной масс-спектрометрии [127].



Наряду с первичным амином (продуктом отрыва атома водорода триплетным нитреном от молекулы растворителя) основными продуктами были соответствующие нитро- и нитрозосоединения. При фотолизе нейтральных растворов азидов **36** и **38** в присутствии кислорода воздуха относительный выход нитрозосоединений составил 99 и 61% соответственно. При этом выход нитросоединений был 51 и 40%. При фотолизе гидрохлоридов азидостирилхинолинов **37** и **39** образующийся нитрен протонирован по эндоциклическому атому азота. Положительный заряд частично локализован не только на хинолиновом, но на нитреновом атоме азота:



Это приводит к уменьшению нуклеофильности нитрена и снижению константы скорости его реакции с кислородом. В результате уменьшается выход продуктов фотоокисления азидов **37** и **39**. В случае азида **37** относительный выход нитрозосоединения составил 7%, а нитросоединения – 13%. При фотоокислении азида **39** выходы были: 7% (нитрозосоединение) и 31% (нитросоединение). Поскольку выход нитрозо- и нитросоединений по сравнению с фотоокислением азидов **36** и **38** снижается не в одинаковой степени, был сделан вывод, что эти продукты образуются в различных реакциях нитрозооксида, на которые протонирование влияет по-разному.

Как и в стеклообразных матрицах, фотолиз 4-аминофенилазида (**9**) в растворах в присутствии кислорода при комнатной температуре приводит к образованию 4-нитро- (**18**) и 4-нитрозоанилина (**19**) [99, 110]. В качестве растворителей были использованы гексан, 3-метилпентан, 3,3-диметилпентан, толуол, бензол, ацетонитрил, а также сжиженные при высоком давлении ксенон и CO<sub>2</sub>. Продукты **18** и **19** образуются с довольно высоким суммарным выходом, который меняется в зависимости от растворителя от 67 до 83% и не зависит от того, проводится эксперимент в растворе с естественным содержанием кислорода или его предварительно насыщают чистым кислородом. Соотношение выходов **18** и **19** зависит от свойств среды. В неполярных растворителях 4-нитроанилина (**18**) образуется в 1.4–2.8 раза больше, чем 4-нитрозоанилина (**19**). В растворителях с высокой полярностью (ацетонитрил) и полярностью (бензол, толуол) выход **18** в 1.3–1.9 раза превышает выход **19**.

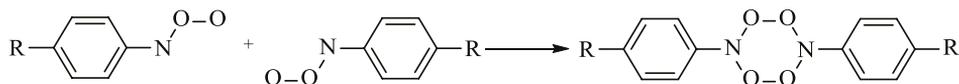
Методом импульсного фотолиза изучена кинетика гибели 4-аминофенилнитрозооксида (**10**) в толуоле и в гексане при 285 К. В этих условиях авторы не смогли кинетически разделить *цис*- и *транс*-изомерные формы нитрозооксида **10**. Кинетические кривые расщедования **10** регистрировали на длинах волн 470 нм в толуоле и 445 нм в гексане, то есть в области, где свет поглощает *цис*-форма нитрозооксида **10** (табл. 14). Гибель **10** протекает по кинетическому закону второго порядка, что соответствует предложенному авторами механизму образования продуктов при фотоокислении азида **9** (схема 8). Нитрозооксид **10** димеризуется с образованием тетраоксадиазинана **20**, распад которого приводит к конечным продуктам **18** и **19**. Найдены константы скорости бимолекулярной гибели **10**:  $(1.4 \pm 0.4) \times 10^9$  л/моль·с в толуоле и  $(7 \pm 2) \times 10^9$  л/моль·с в гексане. Методом импульсного фотолиза не удалось зарегистрировать промежуточное образование **20**. Константы скорости его распада при 298 К были измерены по кинетике накопления продуктов **18** и **19** в толуоле и гексане (табл. 16) [99, 110].

**Табл. 16.** Активационные параметры и константы скорости (298 К) образования 4-нитро- ( $k_{18}$ ) и 4-нитрозоанилина ( $k_{19}$ )

Растворитель	$k_{18}, \text{с}^{-1}$	$\lg A_{18}$	$k_{19}, \text{с}^{-1}$	$\lg A_{19}$	$E_{18} = E_{19}, \text{кДж/моль}$
Гексан	1.9	$15.8 \pm 0.8$	0.8	$15.4 \pm 0.8$	$88 \pm 5$
Толуол	0.8	$12.9 \pm 0.6$	1.0	$13.1 \pm 0.6$	$74 \pm 4$

Была сделана попытка изучить кинетику гибели 4-нитро- и 4-метилфенилнитрозооксидов в гексане [99]. Оказалось, что кинетическая кривая расщедования 4-нитрофенилнитрозооксида имеет неэкспоненциальный характер, но и не соответствует реакции второго порядка. Кинетическая кривая расщедования 4-метилфенилнитрозооксида хорошо соответствует кинети-

ческому уравнению первого порядка. Константа скорости равна  $0.2 \text{ с}^{-1}$  при  $293 \text{ К}$ . Этот факт не укладывается в предложенный механизм гибели нитрозооксида **10**, и авторы объясняют найденное несоответствие следующим образом [2]. Образование димерного пероксида возможно по реакции двух *транс*-нитрозооксидов:



Если 4-нитро- и 4-метилфенилнитрозооксиды образуются преимущественно в *цис*-конформации, то лимитирующей является стадия *цис-транс*-изомеризации. В таком случае гибель этих нитрозооксидов не будет описываться кинетическим законом второго порядка. Однако этим объяснением авторы вступают в противоречие со своим же экспериментом, поскольку, изучая кинетику гибели нитрозооксида **10**, они следили за расходом именно *цис*-изомера [99, 110].

Существование бимолекулярного канала расходования нитрозооксидов было показано также на примере неароматического бензил-*O*-нитрозооксида **40** (схема 15), который генерировали фотолизом *O*-замещенного диазениумдиолата **41** в насыщенном кислородом ацетонитриле-*d*<sub>3</sub> [70]. Продуктами реакции были бензилнитрат и бензальдегид. Кинетика образования этих продуктов изучена методом разрешенной во времени ИК-спектроскопии. Кинетический закон расходования нитрозооксида зависит от энергии вспышки, то есть от начальной концентрации образующихся частиц. При низкой энергии вспышки бензилнитрат и бензальдегид накапливаются по кинетическому закону первого порядка. При высокой энергии – по бимолекулярному закону. Для объяснения наблюдаемых закономерностей предложен механизм реакции гибели бензил-*O*-нитрозооксида **40** (схема 15).

Бензилнитрат и бензальдегид являются продуктами трансформации нитрозооксида **40**. Если его начальная концентрация **40** низкая, тогда он расходуется мономолекулярно с образованием диоксиазиридина **42** и бирадикала **43**. Интермедиаты **42** и **43** превращаются в бензилнитрат и бензальдегид с азотистой кислотой, соответственно. При высокой начальной концентрации нитрозооксид **40** рекомбинирует с образованием шестичленного циклического дипероксида **44**. Дипероксид распадается на бензилнитрат или пару радикалов  $\text{PhCH}_2\text{O}\cdot$  и  $\cdot\text{NO}_2$ , взаимодействие которых дает бензальдегид и азотистую кислоту.

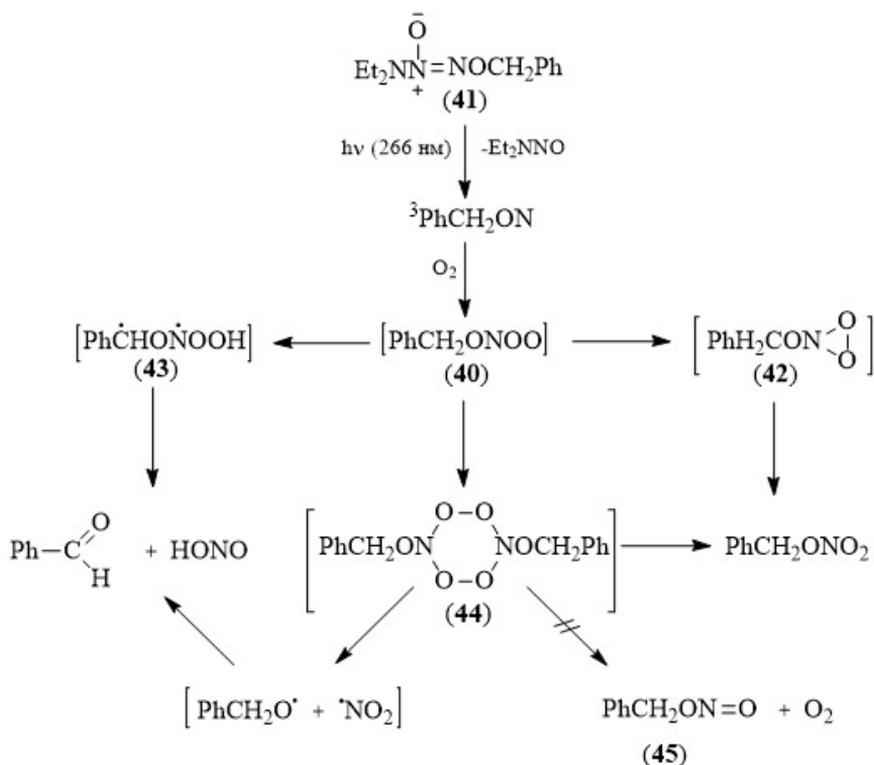
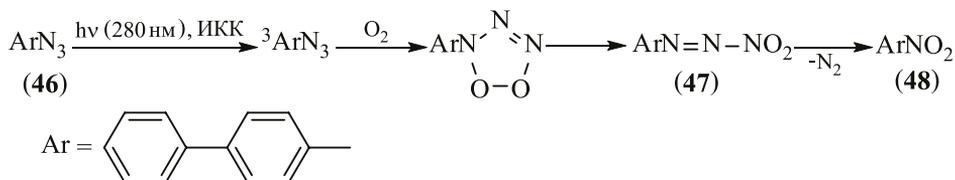


Схема 15. Возможные мономолекулярный и бимолекулярный пути расходования бензил-*O*-нитрозооксида (40) при фотолизе диазениумдиолата 41 в насыщенном кислороде ацетонитриле-*d*<sub>3</sub>

Найдены константы скорости первого порядка образования бензилнитрата и бензальдегида  $4.4 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$  и  $2.9 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ , соответственно. Бимолекулярные константы скорости образования этих продуктов  $1.2 \times 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  (бензилнитрат) и  $1.7 \times 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  (бензальдегид). По аналогии с фотоокислением ароматических азидов (схемы 8 и 13), следовало ожидать, что димер 44 может распадаться по второму пути, то есть на бензилнитрит (45) и кислород. Однако доказательств образования 45 не было найдено [70].

В ряде работ предполагается, что образование нитросоединений при фотоокислении ароматических азидов происходит без участия нитрозооксидов [128-130]. Барбойу с коллегами попытались доказать это предположение с помощью спектральных методов [130]. Фотолиз раствора 4-азидодифенила (46) ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л) светом с длиной волны 280 нм в дихлорметане в присутствии кислорода проводили до полного исчезновения полосы поглощения азида (276 нм). При этом появлялась новая полоса с максимумом на 342 нм. По окончании реакции растворитель удалили и получили светло-коричневое твердое вещество. Снова растворили его в дихлорметане и зарегистрировали спектр с максимумом поглощения на 336 нм. Приготовили таблетку

КВг с выделенным соединением и зарегистрировали ИК-спектр, который был очень похож на спектр 4-нитродифенила (**48**). UV-спектр дихлорметанового экстракта из таблетки КВг содержал максимум на 310 нм, что также очень близко к максимуму поглощения **48** (305 нм). Таким образом, исходя из полученных результатов, авторы полагают, что полученное ими соединение является 4-нитроазодифенилом (**47**), который образуется из азида в триплетном возбужденном состоянии и кислорода:



В процессе выделения и идентификации **47** теряет молекулу азота и превращается в **48**. Относительная стабильность **47** объясняется резонансной стабилизацией [130].

### в. Мономолекулярные трансформации арилнитрозооксидов: продукты, кинетика, теоретические исследования

Изложенные выше результаты фрагментарны и зачастую противоречивы. Для понимания природы реакционной способности ArNOO были необходимы систематические исследования кинетики их гибели, продуктов их трансформации с широким варьированием строения ароматического нитрозооксида, теоретической интерпретацией результатов кинетического эксперимента и анализа продуктов. Такие исследования были проведены в нашей лаборатории, основные результаты этих исследований излагаются в настоящем разделе.

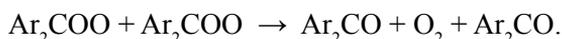
#### *i. Формальная кинетика расходования ароматических нитрозооксидов*

Исследование реакционной способности и химических свойств таких высокоактивных частиц, как ароматические нитрозооксиды невозможно без кинетических измерений. Малое время жизни ArNOO, сравнительно простой способ их генерации путем фотоокисления соответствующих азидов ArN<sub>3</sub> и удобные для спектрофотометрического исследования оптические свойства нитрозооксидов (интенсивный π-π\* переход в видимой области спектра) предопределили использование метода импульсного фотолиза в сочетании со время-разрешенной спектрофотометрии (ИФ-СФ) как основной экспериментальной методики изучения кинетики расходования ArNOO.

Схожим набором физико-химических свойств обладают изоэлектронные «родственники» нитрозооксидов – ароматические карбонилосиды Ar<sub>2</sub>COO. Систематическое исследование кинетических закономерностей их

гибели, проведенное в конце XX – начале XXI века рядом научных групп [105, 131-139], может быть сведено к следующим основным выводам:

– реакция гибели  $\text{Ar}_2\text{COO}$  в отсутствие активного сореагента характеризуется кинетическим порядком по концентрации карбонилоксида, равным двум, т.е. основным каналом гибели  $\text{Ar}_2\text{COO}$  является бимолекулярная реакция с образованием соответствующего карбонильного соединения и молекулярного кислорода:



Предполагается, что реакция идет через образование димера, – линейного или циклического, либо обеих форм, находящихся в динамическом равновесии;

– время жизни  $\text{Ar}_2\text{COO}$  в реакции бимолекулярной гибели лежит в миллисекундном диапазоне, причем в неполярных растворителях константа скорости реакции  $2k \sim 10^9$  л/моль·с близка к диффузионному пределу;

– полярный растворитель сильно замедляет реакцию бимолекулярной гибели  $\text{Ar}_2\text{COO}$ : например, для  $\text{Ph}_2\text{COO}$  в ацетонитрильных растворах  $2k = 1.8 \times 10^7$  л/моль·с [135-137], что объясняется высокой полярностью карбонилоксида и образованием прочного сольватного комплекса, стабилизирующего карбонилоксид;

– в реакции с активным сореагентом ароматические карбонилоксиды проявляют, как правило, электрофильные свойства и выступают как окислители – переносчики O атома по отношению к различным классам органических соединений: аминам [140], сульфидам [141] и т.д., эффективно вступают в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с олефинами [142], карбонильными соединениями [143], взаимодействуют с гидроксил-содержащими соединениями – спиртами [144], фенолами [145] и карбоновыми кислотами [146].

В силу близости электронного строения можно было ожидать схожих химических свойств у ароматических нитрозооксидов. Однако, как показано ниже, эти ожидания оправдываются лишь отчасти. Даже формальная кинетика гибели  $\text{ArNOO}$  демонстрирует существенное отличие их от карбонилоксидов как по времени жизни, так и по кинетическому закону расходования. Установлены следующие общие закономерности гибели ароматических нитрозооксидов.

1. Оптическое поглощение, возникающее после импульсного облучения раствора ароматического азида  $\text{ArN}_3$ , регистрируется в интервале от ~380 до ~600 нм. Оно обусловлено промежуточным образованием *цис*- (более коротковолновая область спектра) и *транс*-изомеров  $\text{ArNOO}$ , причем оптические спектры изомеров в значительной степени перекрываются.

2. Кинетика убыли оптической плотности обоих изомеров строго экспоненциальна, причем времена полупревращения изомеров различаются. Раз-

личие особенно заметно в растворах ацетонитрила. *Цис*-изомер расходуется быстрее, и это обстоятельство помогает разделить оптические спектры двух частиц. Первый порядок реакции по концентрациям изомеров ArNOO не зависит от их значения в начальный момент времени. Гибель по кинетическому закону первого порядка является принципиальным отличием формальной кинетики расходования ArNOO от таковой для ароматических карбонил-оксидов и указывает на принципиально иной механизм реакции. Отметим, что некоторое отклонение кинетики расходования от кинетического закона первого порядка наблюдается только для 4-*N,N*-диметиламинофенилнитрозооксида (**49**) в ацетонитрильных растворах и понижении температуры.

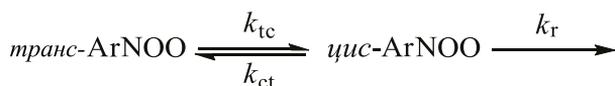
3. Другим следствием различия в скорости расходования изомеров является биекспоненциальный характер убыли оптической плотности в области перекрытия их спектров. Кинетические кривые превосходно описываются эмпирическим интегральным пятипараметровым уравнением (3.1), позволяющим определить эффективные константы скорости расходования изомеров ArNOO:

$$A = A_{\infty} + A_{cis} \exp(-k_{cis} \times t) + A_{trans} \exp(-k_{trans} \times t), \quad (3.1)$$

$k_{cis}$ ,  $k_{trans}$  – эффективные константы скорости первого порядка;  $A_{cis}$ ,  $A_{trans}$  – соответствующие предэкспоненциальные множители;  $A_{\infty}$  – оптическая плотность раствора по завершении реакции, обусловленная накоплением ее стабильных продуктов.

4. Значимым отличием ArNOO и Ar<sub>2</sub>COO является характер и масштаб влияния растворителя на величины констант скорости, регистрируемые в условиях импульсного фотолиза. В ряду «ацетонитрил – бензол – гексан» эффективная константа скорости гибели *цис*-изомеров нитрозооксидов уменьшается, но общий эффект невелик и, как правило, не превышает одного порядка (исключением является нитрозооксид **49**). Для *транс*-изомеров ряд изменения  $k_{trans}$  обратный, а его масштаб еще меньше.

На основании комплексного анализа кинетики, продуктов расходования ArNOO, теоретических *ab initio* и DFT расчетов было установлено, что основным каналом трансформации *транс*-изомера (в отсутствие активных добавок, например, непредельных соединений) является его конформационный переход в *цис*-форму. *Цис*-изомер, находящийся в динамическом равновесии с *транс*-ArNOO, необратимо изомеризуется в нетривиальной реакции *орто*-циклизации, сопровождающейся разрушением ароматической системы нитрозооксида (см. следующий раздел). Таким образом, было установлено, что процесс гибели ArNOO полно описывается формальной кинетической схемой из трех элементарных реакций:



Система дифференциальных уравнений, описывающая трехстадийную кинетику (tc, ct и r) имеет аналитическое решение [75], совпадающее по форме с эмпирическим уравнением (3.1). Это позволяет раскрыть физический смысл эффективных параметров уравнения (3.1). В общем случае эффективные константы  $k_{cis}$  и  $k_{trans}$  связаны с элементарными константами скорости  $k_{tc}$ ,  $k_{ct}$  и  $k_r$  следующими соотношениями:

$$k_{cis/trans} = 0.5(\sigma \pm \delta) \quad (3.2)$$

$$\sigma = k_{tc} + k_{ct} + k_r \quad (3.3)$$

$$\delta = (\sigma^2 - 4k_{tc} k_r)^{1/2} \quad (3.4)$$

Величина  $A_\infty$  представляет собой остаточную оптическую плотность исследуемого раствора по завершении реакции и определяется поглощением стабильных продуктов. Выражения для предэкспоненциальных множителей  $A_{cis}$  и  $A_{trans}$  имеют сложный вид [104]:

$$A_{cis/trans} = B + C \pm D \quad (3.5)$$

$$B = E\delta \{ [cis]_0 (\varepsilon_{cis} - \varepsilon_p) + [trans]_0 (\varepsilon_{trans} - \varepsilon_p) \} \quad (3.6)$$

$$C = E[cis]_0 \{ \varepsilon_p (k_r - k_{ct} - k_{tc}) + \varepsilon_{cis} k_{tc} + k_{ct} (2\varepsilon_{trans} - \varepsilon_{cis}) \} \quad (3.7)$$

$$D = E[trans]_0 \{ \delta \varepsilon_p + k_{tc} (\varepsilon_{trans} - 2\varepsilon_{cis}) - \varepsilon_{trans} (k_{ct} + k_r) \} \quad (3.8)$$

$$E = 2k_{tc} k_r l / \{ \delta(\sigma^2 - \delta^2) \}, \quad (3.9)$$

$[cis]_0$ ,  $[trans]_0$  – начальные концентрации *цис*- и *транс*-изомера;  $\varepsilon_{cis}$ ,  $\varepsilon_{trans}$ ,  $\varepsilon_p$  – молярные коэффициенты экстинкции изомеров и продукта реакции;  $l$  – длина оптического пути.

Уравнения (3.2–3.9) упрощаются при введении некоторых допущений, реализация которых в реальных системах вполне возможна. Так, можно пренебречь изомеризацией *цис*-изомера в *транс*-форму (стадия ct), т.е. принять, что скорость необратимой гибели *цис*-изомера выше скорости конформационного перехода,  $k_{ct} \ll k_r$ . В этом случае константа  $k_{cis}$  суть константа скорости *орто*-циклизации  $k_r$ , а  $k_{trans}$  представляет собой константу скорости конформационного *транс*→*цис* перехода  $k_{tc}$ . Соответственно, упрощаются выражения для предэкспоненциальных множителей уравнения (3.1):

$$A_{cis} = \{ [cis]_0 l(\varepsilon_{cis} - \varepsilon_p)(k_{tc} - k_r) + [trans]_0 l(\varepsilon_{cis} - \varepsilon_p) k_{tc} \} / (k_{tc} - k_r) \quad (3.10)$$

$$A_{trans} = ([trans]_0 l(k_{tc} \varepsilon_{trans} - k_r \varepsilon_{trans} - k_{tc} \varepsilon_{cis} + k_r \varepsilon_p)) / (k_{tc} - k_r) \quad (3.11)$$

При увеличении отношения  $\alpha = k_t/k_{tc}$  и малой величине  $\varepsilon_p$  предэкспоненциальные множители стремятся к интуитивно понятному тривиальному пределу:

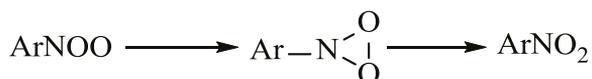
$$\lim_{(\alpha \rightarrow \infty)} A_{cis} = [cis]_0 \varepsilon_{cis} l = A_{0,cis};$$

$$\lim_{(\alpha \rightarrow \infty)} A_{trans} = [trans]_0 \varepsilon_{trans} l = A_{0,trans},$$

а именно, к начальным оптическим плотностям изомеров ArNOO.

*ii. Орто-циклизация ароматических нитрозооксидов*

Природа реакции мономолекулярной гибели ароматических нитрозооксидов оставалась неясной довольно длительное время. Предполагалось, что они превращаются в нитробензолы через промежуточное образование диоксазиридинов [98, 108, 124-126]:



Теоретические исследования показали, что для изомеризации нитрозооксида в диоксазиридин требуется 160–190 кДж/моль [34, 93, 107, 117, 120], то есть, если эта реакция и может протекать, то только фотохимически. Существует единственное экспериментальное свидетельство промежуточного образования диоксазиридинов, когда они были зарегистрированы с помощью UV-Vis-спектроскопии в низкотемпературных стеклюющихся матрицах при фотолитическом превращении ряда нитрозооксидов, производных стильбена, в соответствующие нитросоединения [117].

Мономолекулярное расхождение арилнитрозооксидов, регистрируемое методом импульсного фотолиза, является термической реакцией, поскольку длительность вспышки света (50 мкс) на несколько порядков короче времени жизни этих частиц (как правило, интервал нескольких секунд) [112]. Продукт данной реакции был обнаружен при фотоокислении 4-метоксифенилазида (**50**) в ацетонитриле [147]. Раствор азиды, насыщенный кислородом, был подвергнут воздействию одного импульса света. Нитрозооксид (**51**), генерированный таким образом, расходовался в темноте, а продукты его трансформаций гарантированно не подвергались вторичному фотолизу, который может иметь место при проведении эксперимента в условиях стационарного облучения. Реакционную смесь анализировали методом обращенно-фазной ВЭЖХ, в качестве мобильной фазы использовали ацетонитрил. Основными продуктами реакции были два соединения, одно из которых – соответствующий азобензол (**52**), образующийся в результате рекомбинации триплетных нитренов и/или их реакции с исходным азидом. Второе соединение, которое не являлось ни соответствующим нитро-, ни нитрозобензолом (в сравнении с аутентичными образцами), после выделения при комнатной температуре в ацетонитриле медленно расходовалось, однако было стабильно в течение нескольких недель при хранении в холодильнике. Его UV-спектр в ацетони-

триле содержит максимум, приходящийся на 300 нм, а в ИК-спектре наблюдается интенсивная полоса в области валентных колебаний тройных связей ( $2295 \text{ см}^{-1}$ ). Масс-спектр отрицательных ионов, полученный химической ионизацией при атмосферном давлении, содержит пик иона  $[M-H]^-$  с  $m/z = 152$  максимальной интенсивности. В масс-спектре положительных ионов содержатся пики с  $m/z = 154$  ( $MH^+$ , 11.7%), 195 ( $[MH + MeCN]^+$ , 32.0%), 213 ( $[MH + MeCN + H_2O]^+$ , 13.7%) и 236 ( $[MH + 2MeCN]^+$ , 10.5%). Это означает, что молекулярная масса полученного соединения равна 153 и соответствует молекулярной массе 4-метоксифенилнитрозооксида ( $C_7H_7NO_3$ ). Этот факт дает основания полагать, что данное соединение является продуктом изомеризации нитрозооксида. Его спектр ЯМР  $^1H$  в  $CD_3CN$  содержит четыре дублета с химическими сдвигами ( $\delta$ , ppm,  $J$ , Hz): 9.90 (1 H,  $J = 7.3$ ), 7.42 (1 H,  $J = 11.3$ ), 5.95 (1 H,  $J = 11.3$ ), 5.60 (1 H,  $J = 7.3$ ) и синглет на 3.82 ppm (3H). В спектре ЯМР  $^{13}C$  содержатся сигналы на 189.2, 167.59, 134.8, 121.57, 108.26, 105.29 и 57.44 ppm. Анализ спектральных данных позволил сделать вывод, что продуктом изомеризации 4-метоксифенилнитрозооксида является (2*Z*,4*E*)-4-метокси-6-оксогексадиен-нитрилоксид (**53**) (схема 16). Он образуется в результате реакции *орто*-циклизации, когда терминальный атом кислорода *цис*-изомера нитрозооксида реагирует с *орто*-положением ароматического кольца с образованием диоксазолового цикла, раскрытие которого приводит к диеновому нитрилоксиду **53**. Было показано, что количество образующегося нитрилоксида равно суммарному количеству генерируемых *цис*- и *транс*-изомеров 4-метоксифенилнитрозооксида [147]. Следовательно, **53** является продуктом трансформаций обеих изомерных форм. Реакцию *орто*-циклизации способен претерпевать только *цис*-изомер нитрозооксида, поэтому наблюдаемая экспериментально мономолекулярная реакция расщепления *транс*-изомера является его обратимая изомеризация в *цис*-изомер.

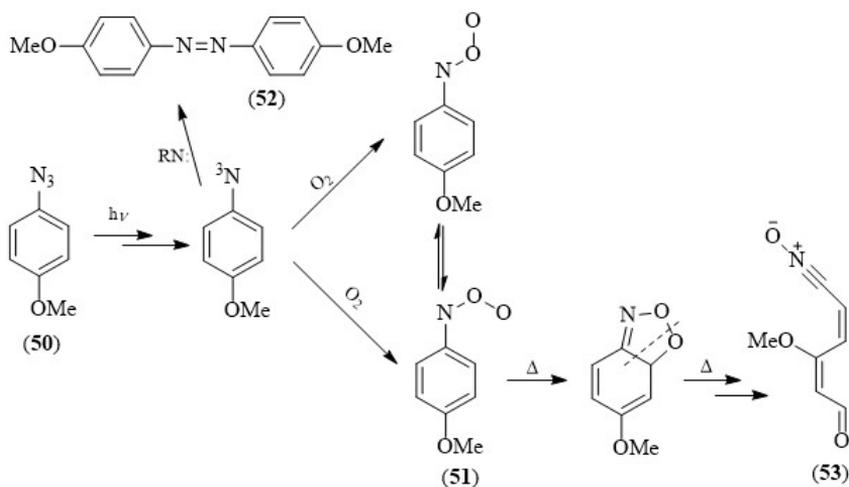


Схема 16. Механизм образования нитрилоксида **53** при фотоокислении 4-метоксифенилазида **50**

Образование стабильного диенового нитрилоксида наблюдалось при фотоокислении 2,4-диметоксифенилазида (**54**) в ацетонитриле [76]. Реакцию проводили в условиях стационарного фотолиза при 293 К. В качестве основного продукта с выходом 93% был выделен (2*Z*,4*E*)-4-метокси-6-оксогепта-2,4-диен-нитрилоксид (**55**) (схема 17). Его идентификация была осуществлена на основании следующих спектральных данных.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.90 (d,  $^3J_{2-3} = 11.4$  Hz, 1 H, H(2)), 5.84 (dd,  $^3J_{3-2} = 11.4$  Hz,  $^4J_{3-5} = 1.4$  Hz, 1 H, H(3)), 5.35 (d,  $^4J_{5-3} = 1.4$  Hz, 1 H, H(5)), 3.79 (s, 3 H, H(8)), 3.66 (s, 3 H, H(7)).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 167.65 (C(6)), 164.48 (C(4)), 136.21 (C(2)), 103.87 (C(3)), 96.65 (C(5)), 57.14 (C(8)), 51.99 (C(7)). APCI-MS,  $m/z$  (отн. интенсивность): (M+H)<sup>+</sup> 184 (100), (M-H)<sup>-</sup> 182 (100), (M + H + MeCN)<sup>+</sup> 225 (23), (2M + H)<sup>+</sup> 367 (13). HR-MS (MALDI) расч. для  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4$  [M + H]<sup>+</sup>: 184.0604. Найдено: 184.0631. ИК спектр (KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2297 (C  $\equiv$  N). UV-Vis (ацетонитрил):  $\lambda_{\text{max}} = 295$  nm ( $\epsilon = 1.0 \times 10^4$  л/моль·см).

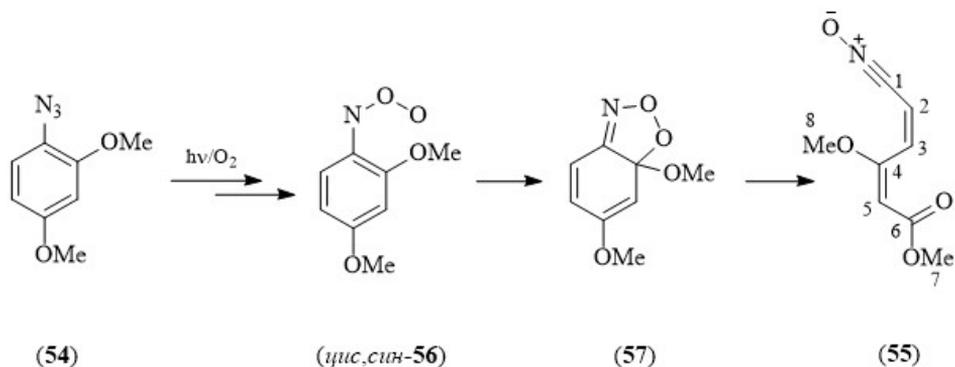


Схема 17. Образование (2*Z*,4*E*)-4-метокси-6-оксогепта-2,4-диен-нитрилоксида (**55**) при фотоокислении 2,4-диметоксифенилазида (**54**)

Исходя из того, что нитрозооксид **56** имеет несимметричную структуру, можно было бы ожидать, что реакцию *орто*-циклизации будут претерпевать *цис,син*- и *цис,анти*-формы этой частицы с образованием двух изомерных нитрилоксидов в качестве конечных продуктов. Однако реакция протекает исключительно по замещенному *орто*-положению ароматического кольца нитрозооксида. Для объяснения столь высокой региоселективности было предпринято теоретическое моделирование с помощью DFT-методов трансформации двух *цис*-изомеров нитрозооксида **56** в соответствующие нитрилоксиды [76]. Энергия активации Гиббса стадии образования бицикла **57** (схема 17) из *цис,син-56* составила 43.1 кДж/моль, в то время как активационный барьер аналогичного превращения *цис,анти-56* оказался почти в два раза выше: 84.7 кДж/моль. Столь существенное различие в энергиях активации двух вероятных мономолекулярных каналов расходования нитрозо-

оксида **56** является причиной того, что нитрилоксид **55** был единственным продуктом фотоокисления азида **54**.

В поисках кинетически значимых мономолекулярных реакций **56** были рассмотрены различные варианты взаимодействия между нитрозооксидной и метоксильной группами (схема 18) [148]. Однако, рассчитанные активационные барьеры реакций (*a-d*) оказались слишком высоки для того, чтобы они могли играть сколько-нибудь существенную роль в трансформациях нитрозооксидов. В частности, энергии активации переноса атома водорода от метокси- к нитрозооксидной группе (*a*), миграции метильной группы (*b*) и элиминирования ОН-радикала (*c*) равны 117.8, 172.2 и 170.7 кДж/моль (UB3LYP/6-311+G(d,p)). Циклизация нитрозооксидной группы с образованием диоксазиридинового цикла (*d*), которой часто приписывают роль основного направления термической гибели нитрозооксидов, также мало-реальна ввиду высокого активационного барьера (167.1 и 142.9 кДж/моль для *цис*- и *транс*-**56**, G3MP2B3). В тоже время, внутримолекулярное взаимодействие нитрозооксидной группы с *орто*-атомом углерода ароматического кольца (*e*) характеризуется достаточно низкой активационной энергией, которая в случае **56** составляет, в зависимости от метода расчета, 43.7 кДж/моль (UB3LYP/6-311+G(d,p)) либо 50.4 кДж/моль (G3MP2B3). Атака на незамещенный атом углерода менее выгодна, то есть метоксигруппа, вопреки ожидаемым стерическим затруднениям, оказывает активирующее действие на связанный с ней атом углерода.

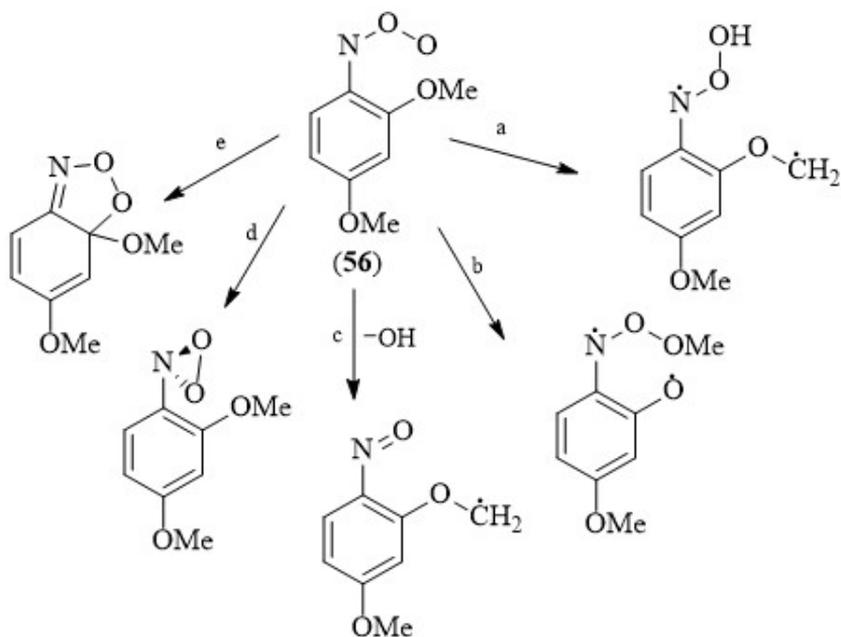
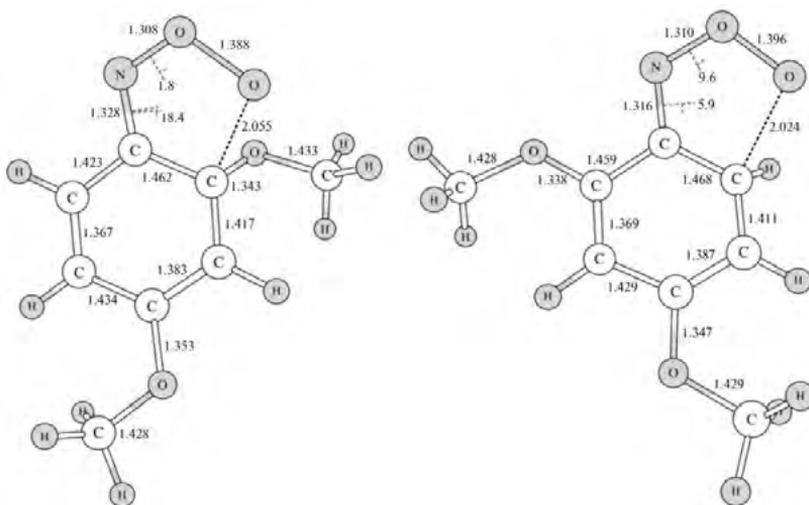
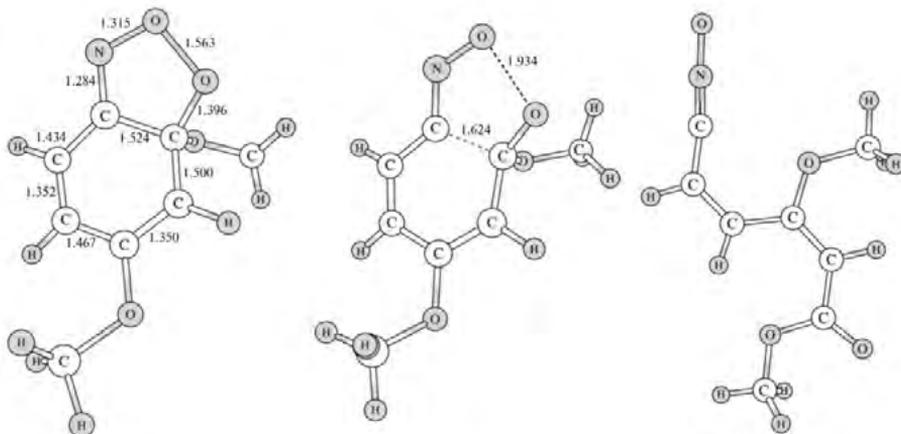


Схема 18. Гипотетические механизмы мономолекулярной трансформации нитрозооксида **56**

DFT моделирование образования нитрилоксидного интермедиата из нитрооксидов **56** [148], которое позднее было подтверждено на большом количестве примеров, свидетельствует, что каскадная трансформация нитрооксидов в нитрилоксид осуществляется через переходные состояния и промежуточные структуры, приведенные на рис. 10 и 11.



**Рис. 10.** Структура переходных состояний *орто*-циклизации нитрооксидов **56** ( $\nu_{\text{imag}} = 340i \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 66 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{imag}} = 347i \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 83 \text{ см}^{-1}$ , соответственно). Расчеты выполнены методом UB3LYP/6-311+G(d,p)



**Рис. 11.** Исходное ( $\nu_1 = 35 \text{ см}^{-1}$ ), переходное ( $\nu_{\text{imag}} = 174i \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 44 \text{ см}^{-1}$ ) и конечное ( $\nu_1 = 28 \text{ см}^{-1}$ ) состояния распада 6,7а-диметокси-7аН-1,2,3-бенздиоксазола (**57**) (схема 17). Расчет в приближении UB3LYP/6-311+G(d,p)

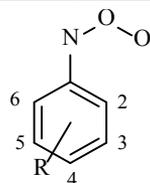
Этот пример демонстрирует важное влияние положения заместителя в ароматическом кольце на активационные параметры *орто*-циклизации. Эффект заместителя был детально изучен в работе [80] на примере PhNOO и 23 моно-замещенных фенилнитрозооксидов по всем возможным положениям ароматического кольца. Массив энтальпий активации *орто*-циклизации всех изученных нитрозооксидов приведен в табл. 17. Анализ этих данных позволил сделать ряд выводов о взаимосвязи между строением нитрозооксида и его реакционной способностью в исследуемой трансформации. Так, наличие *пара*-заместителя в ароматическом кольце оказывает незначительный эффект на энергию активации *орто*-циклизации, изменяющуюся в достаточно узком интервале 72.9–79.5 кДж/моль. В этом случае ни электронные, ни стерические свойства заместителя R не оказывают заметного влияния на реакционную способность ArNOO. Напротив, для 3-замещенных фенилнитрозооксидов ( $\Delta H^\ddagger = 63.7\text{--}82.5$  кДж/моль) весь набор эффектов заместителя R (индуктивный, резонансный, стерический) оказывает значительный вклад в реакционную способность. Авторам не удалось разделить индивидуальные вклады всех эффектов с приемлемой степенью достоверности. Если один из эффектов, в частности, стерический, исключается, что имеет место для 5-замещенных фенилнитрозооксидов ( $\Delta H^\ddagger = 60.1\text{--}86.3$  кДж/моль), то тестовый набор энтальпий активации может быть удовлетворительно описан в рамках уравнения Гаммета:

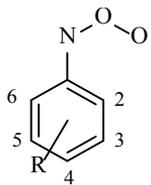
$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_0 + \alpha \cdot \rho^\circ \cdot \sigma^\circ + \alpha \cdot \rho^R \cdot \sigma^R, \alpha = 2.303RT,$$

где  $\rho^\circ$ ,  $\rho^R$  – константы реакционной серии, являющиеся мерой чувствительности реакции к индуктивному и резонансному эффекту соответственно;  $\rho^\circ = (2.0 \pm 0.3)$ ,  $\rho^R = (0.17 \pm 0.05)$ . В целом, индуктивный эффект примерно в два раза сильнее выражен, чем мезомерный.

**Табл. 17.** Влияние природы и положения заместителя в ароматическом кольце моно-замещенного *цис*-изомера фенилнитрозооксида на величину активационного барьера *орто*-циклизации, [ $\Delta H^\ddagger$  (кДж/моль)]. Расчет в приближении M06L/6-311+G(d,p)

R	2	3	4	5	6
H			76.6		
NMe <sub>2</sub>	29.3	70.7	79.5	79.8	57.8
NH <sub>2</sub>	66.8	75.8	77.6	82.6	80.3
OMe	32.1	81.4	72.9	78.1	70.9



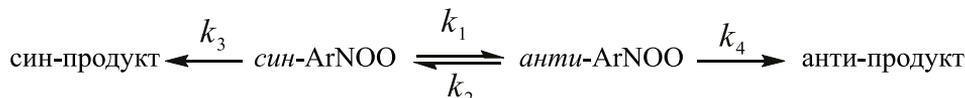
					
R	2	3	4	5	6
NO <sub>2</sub>	49.1	68.0	77.7	68.2	66.0
NO	48.9	59.8	76.2	60.1	74.6
Me	57.8	74.3	75.6	78.1	71.2
Et	53.0	73.1	75.2	76.9	71.3
Pr	53.1	73.4	74.6	76.2	71.2
<i>i</i> -Pr	46.5	71.5	75.9	77.1	69.8
Bu	53.4	71.9	74.2	75.5	72.0
<i>t</i> -Bu	25.8	72.5	75.4	77.0	61.5
F	41.3	82.3	75.3	81.2	77.3
Cl	54.0	76.2	76.4	77.7	73.0
Br	54.4	76.1	77.0	77.3	71.6
CCl <sub>3</sub>	28.9	70.2	73.5	70.9	64.0
C(O)H	57.6	69.3	75.3	66.5	69.3
C(O)Me	54.9	67.4	78.8.	69.0	71.8
CH=CH <sub>2</sub>	57.7	63.7	77.3	73.3	68.6
C(O)OH	61.1	68.5	78.8	69.6	62.0
C(O)OMe	62.9	69.5	78.1	71.4	61.6
OC(O)Me	53.0	78.4	78.2	78.3	72.9
C≡CH	71.0	72.7	79.2	73.2	72.8
C≡N	71.5	70.8	77.2	70.6	85.3

Хотя влияние заместителя R на *орто*-циклизацию ArNOO имеет довольно сложный характер, стерический эффект определенно доминирует в формировании реакционной способности ароматических нитрозооксидов. Пространственные затруднения особенно сильны и ясно прослеживаются для 2-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO,  $\Delta H^\ddagger = 29.3\text{--}71.5$  кДж/моль. В этом случае наблюдается

достаточно редкий пример «инвертированного» стерического эффекта, когда увеличение размера заместителя ускоряет внутримолекулярную трансформацию. В наборе 6-замещенных фенилнитрозооксидов (за исключением  $R = F, NH_2$  и  $CN$ ) инверсия стерического эффекта также имеет место, хотя он значительно менее выражен по сравнению с 2- $R-C_6H_4NOO$ ,  $\Delta H^\ddagger = 57.8\text{--}85.3$  кДж/моль. Региоселективность *орто*-циклизации может быть количественно охарактеризована из расчетных данных с помощью формулы

$$R = \frac{\text{син-продукт}}{\text{анти-продукт}} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 \cdot k_4},$$

где константы скорости соответствуют схеме реакции:



DFT-расчеты предсказывают, что изомеризация 2-PhNOO значительно более вероятна в паре 2/6 изомеров; исключение составляют фенилнитрозооксиды с  $C(O)OH$  и  $C(O)OMe$  заместителями. Результаты теоретического моделирования прекрасно согласуются с экспериментальными наблюдениями (см. ниже).

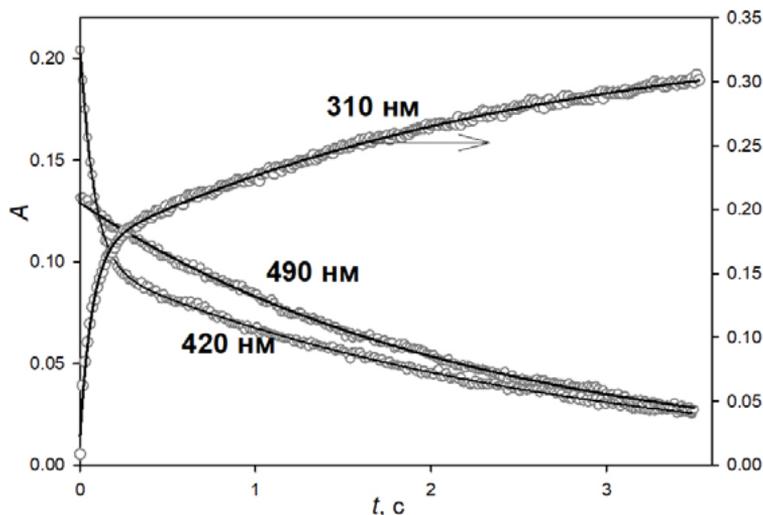
iii. Глобальный кинетический и спектральный анализ фотоокисления 4-метоксифенилазида

Существенно, что величины  $A_{cis}$  и  $A_{trans}$  в уравнении (3.1) являются нелинейной функцией элементарных констант скорости, начальных концентраций изомеров ArNOO, а также коэффициентов экстинкции изомеров  $\epsilon_{cis}$ ,  $\epsilon_{trans}$  и продукта реакции  $\epsilon_p$ , – уравнения (3.5–3.9). Отметим, что сведения о коэффициентах экстинкции арилнитрозооксидов немногочисленны и противоречивы [149, 150]. Функциональная связь (3.1–3.9) позволила провести глобальный спектральный и кинетический анализ экспериментальных данных, полученных методом ИФ-СФ ацетонитрильных растворов 4-метоксифенилазида (**50**) [104]. Выбор объекта исследования обусловлен рядом соображений. Во-первых, **50** эффективно фотолизуется и дает нитрен 4- $MeOC_6H_4N_2$ , который не склонен к реакции расширения цикла и с высоким выходом окисляется до нитрозооксида 4- $MeOC_6H_4NOO$  (**51**). Во-вторых, фактически единственным побочным продуктом фотоокисления **50** является соответствующий *бис*-4-метоксиазобензол (**52**), спектральные характеристики которого хорошо известны. Наконец, нитрилоксидный продукт *орто*-циклизации **53** надежно идентифицирован спектральными методами [147].

Импульсный фотолиз ацетонитрильных растворов **50** приводит к появлению оптического поглощения  $A$  во всем изученном спектральном диапазоне 300 – 500 нм. В области 300 – 350 нм наблюдается рост  $A$  до некоторого пре-

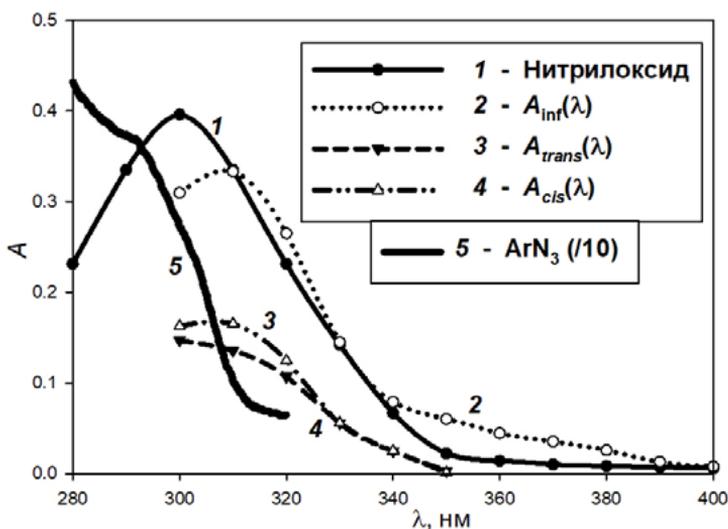
дельного значения (рис. 12). Наблюдаемый эффект обусловлен накоплением первичного продукта реакции – нитрилоксида **53**. В диапазоне 370 – 500 нм имеет место быстрый рост оптической плотности за время, сопоставимое со временем вспышки импульсной лампы, и последующая убыль  $A$  до некоторого малого предельного значения (рис. 12). В этой области поглощают изомеры нитрозооксида **51**, причем их оптические спектры перекрываются. Важно отметить, что характерное время жизни наблюдаемого сигнала составляло несколько секунд во всем диапазоне используемых длин волн, что свидетельствует о внутренней связи регистрируемых кинетических зависимостей и позволяет анализировать их в рамках одного массива экспериментальных данных.

В спектральном диапазоне 300 – 470 нм кинетические кривые изменения  $A$  прекрасно описываются в рамках пятипараметрового уравнения (3.1). В длинноволновой области ( $\lambda > 470$  нм) регистрируется моноэкспоненциальная кинетика убыли  $A$  (рис. 12). Установлено, что эффективные константы скорости  $k_{cis}$  и  $k_{trans}$  остаются постоянными в пределах экспериментальной погрешности во всем спектральном диапазоне. Константа скорости, полученная из моноэкспоненциальной зависимости, соответствует эффективной константе  $k_{trans}$ . Таким образом, для изученного спектрального диапазона найдены эффективные константы скорости, равные  $k_{cis} = 12.7 \pm 0.4 \text{ с}^{-1}$  и  $k_{trans} = 0.42 \pm 0.01 \text{ с}^{-1}$ . С фиксированными значениями эффективных констант получены три функциональные зависимости  $A_{cis}(\lambda)$ ,  $A_{trans}(\lambda)$  и  $A_{\infty}(\lambda)$ , которые использованы далее в спектрально-кинетическом анализе.



**Рис. 12.** Кинетические кривые изменения оптической плотности раствора 4-метоксифенилазида ( $3 \times 10^{-5}$  моль/л), регистрируемые в условиях импульсного фотолиза на различных длинах волн. Сплошная линия – аппроксимация кинетической кривой (310, 420 нм) в соответствии с уравнением (3.1), либо моноэкспоненциальной функцией (490 нм). Растворитель – ацетонитрил, 295 К

Для упрощения анализа коэффициентов  $A_i(\lambda)$  абсолютные значения констант скорости  $k_{ic}$ ,  $k_{ct}$  и  $k_r$  можно рассчитать отдельно, из эффективных констант  $k_{cis}$  и  $k_{trans}$  по уравнениям (3.2–3.4). В работе [81] показано, что необходимое третье независимое соотношение между элементарными константами дает константа равновесия  $K = k_{ic}/k_{ct}$ , рассчитанная из разности свободной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  изомеров нитрозооксида. Найдено, что  $\Delta G^\circ = 2.54$  кДж/моль (M06L/6 311+G(d,p) + IEFPCM(SMD)) и  $K = 2.81$ , т.е. *цис*-изомер **51** является более стабильным. Отсюда,  $k_{ic} = 0.45$  с<sup>-1</sup>;  $k_{ct} = 0.16$  с<sup>-1</sup>;  $k_r = 12.5$  с<sup>-1</sup>. Вторая возможность сократить число аргументов функций  $A_i(\lambda)$  состоит в следующем. Коротковолновая составляющая зависимостей  $A_{cis}(\lambda)$  и  $A_{trans}(\lambda)$  ( $\lambda < 350$  нм) практически повторяет известный оптический спектр нитрилоксида **53** (рис. 13, кривые 1, 3, 4). Существенное отличие – нитрилоксид имеет максимум поглощения при 300 нм ( $\lambda_{max} = 2.0 \times 10^4$  л/моль·см), однако в условиях ИФ он фиксируется при 310 нм вследствие эффекта внутреннего фильтра за счет сильного поглощения света зондирующей лампы азидом **50** на длине волны 300 нм (см. рис. 13, кривая 5). Это приводит к нарушению закона Бугера-Ламберта-Бера и снижению регистрируемого поглощения нитрилоксида **53**.



**Рис. 13.** Оптические спектры нитрилоксида **53** (1) и азида **50** (5) и функции  $A_i$  (2–4) пятипараметрового уравнения (3.1). Условия:  $[50] = 1.1 \times 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda_{max} = 254.5$  нм,  $\epsilon_{max} = 2.0 \times 10^4$  л/моль·см, длина оптического пути – 10 см. Растворитель – ацетонитрил, 295 К

При анализе функций  $A_{cis}(\lambda)$  и  $A_{trans}(\lambda)$  использовали известные значения  $\epsilon_p(\lambda)$  нитрилоксида в области, где эффект внутреннего фильтра пренебрежимо мал ( $\lambda \geq 310$  нм). Кроме того, в соответствии с материальным балансом реакции суммарная начальная концентрация изомеров нитрозооксида **51** равна концентрации образовавшегося нитрилоксида  $C_p$ :

$$C_0 = [cis]_0 + [trans]_0 = C_{p,\infty} = A_\infty / \epsilon_p \cdot l$$

Это позволило при обработке функций  $A_i(\lambda)$  варьировать отношение начальных концентраций изомеров **51**, уменьшив таким образом размерность массива определяемых параметров еще на единицу. Наконец, оптические спектры изомеров **51** аппроксимировали гауссовой зависимостью известного вида

$$\varepsilon_i(\nu) = \varepsilon_{i,\max} \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{i,\max})^2}{2\delta_i^2}\right),$$

где  $\nu = 10^7/(\lambda, \text{нм})$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ),  $\delta$  – полуширина гауссовой кривой ( $\text{см}^{-1}$ ),  $i \equiv cis$  или  $trans$ ,  $\lambda_{cis,\max} = 420.8 \text{ нм}$  и  $\lambda_{trans,\max} = 462.4 \text{ нм}$ .

Таким образом, с помощью нелинейного регрессионного анализа функций  $A_{cis}(\lambda)$  и  $A_{trans}(\lambda)$  были найдены пять параметров:  $[cis]_0/[trans]_0$ ,  $\varepsilon_{cis,\max}$ ,  $\varepsilon_{trans,\max}$ ,  $\Delta\lambda_{cis}$  и  $\Delta\lambda_{trans}$  (табл. 18), качество аппроксимации (рис. 14) характеризует средняя погрешность расчета  $A_i$ , не превышающая 5%. Отношение  $[cis]_0/[trans]_0$  близко к единице, что, по-видимому, отражает быстрое не-селективное окисление триплетного нитрена молекулярным кислородом, мало зависящее от взаимной ориентации  $^3(\text{RN}\cdot)$  и  $^3\text{O}_2$  в переходном состоянии. Отметим, что аналогичная близость профилей ППЭ для реакции родительского нитрена  $\text{HN}\cdot$  с молекулярным кислородом, ведущей к образованию *цис-транс* изомеров  $\text{HNOO}$ , была показана в [34].

**Табл. 18.** Результаты глобального кинетического и спектрального анализа процесса фотоокисления 4-метоксифенилазида

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

Примечания: <sup>a</sup> Первая и вторая серии экспериментов. <sup>b</sup> Среднее абсолютное отклонение.

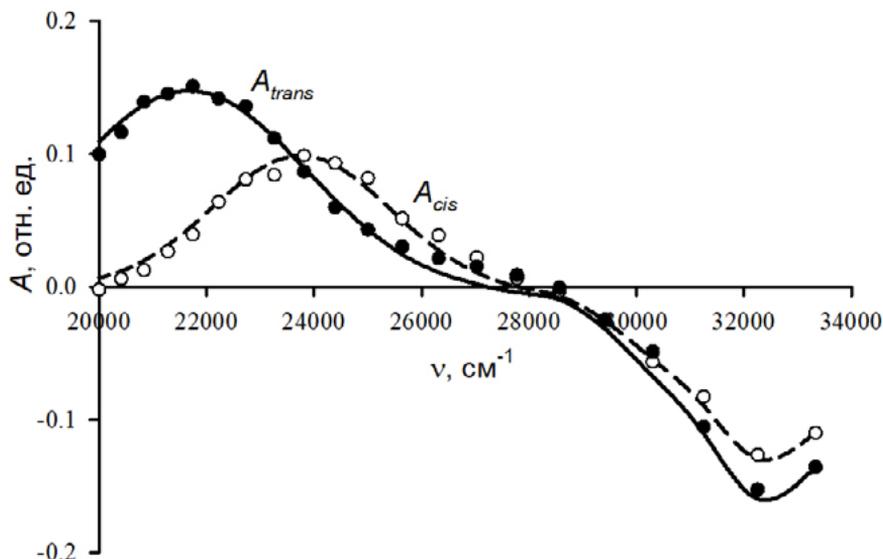
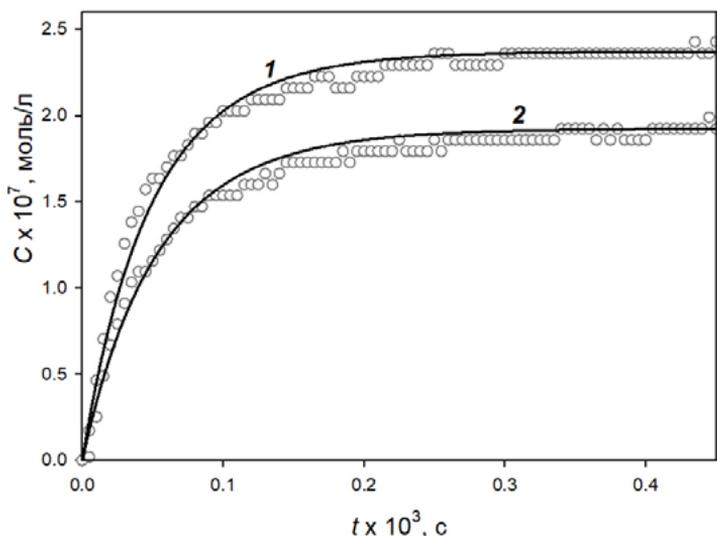


Рис. 14. Функции  $A_{trans}$  и  $A_{cis}$  и их аппроксимации

Физический смысл постоянного члена в уравнении (3.1) – оптическая плотность нитрилоксида при полном расхождении изомеров нитрозооксида. Следовательно, вид функции  $A_{\infty}(\lambda)$  должен соответствовать оптическому спектру нитрилоксида **53**. Действительно, при  $\lambda > 370$  нм  $A_{\infty}$  близко к нулю, а в коротковолновой области зависимость  $A_{\infty}(\lambda)$  имеет максимум, близкий к  $\lambda_{max}$  **53**. Выше обсуждается соответствие  $A_i(\lambda)$  и оптического спектра нитрилоксида, равно как и причина сдвига наблюдаемого экстремума функций  $A_i(\lambda)$  на 310 нм. Аналогичный эффект имеет место для спектра  $A_{\infty}(\lambda)$  (рис. 13, кривая 2). Кроме того, в области 340 – 370 нм наблюдается систематическое отклонение спектра предельной оптической плотности от оптического спектра **53**, обусловленное быстрым накоплением побочного продукта фотолиза азида **50** – азобензола **52** – в результате рекомбинации нитрена. Действительно, разностный спектр  $A_{\infty} - A_{53}$  имеет максимум и ширину полосы, разумно совпадающие с формой оптического спектра **52**. Достижение предельной оптической плотности завершается примерно через 0.5 мс, дальнейший незначительный дрейф  $A_{\infty}$  в секундном диапазоне обусловлен накоплением **53** ( $\lambda < 360$  нм) либо расхождением **51** ( $\lambda > 360$  нм), имеющих в данном спектральном диапазоне небольшие величины коэффициентов экстинкции. И временные, и спектральные различия позволяют отнести наблюдаемую кинетику быстрого изменения оптической плотности в области 340 – 370 нм к накоплению *бис*-4-метоксиазобензола **52**. На рис. 15 показаны типичные кинетические кривые накопления **52**, пересчитанные из оптической плотности в концентрацию с использованием известного значения  $\epsilon_{max} = 3.1 \times 10^4$  л/моль·см при  $\epsilon_{max} = 350$  нм.



**Рис. 15.** Кинетические кривые накопления *бис*-4-метоксиазобензола, регистрируемые в условиях импульсного фотоллиза 4-метоксифенилазида ( $3 \times 10^{-5}$  моль/л) после первого (1) и второго (2) импульсов. Условия: 355 нм, растворитель – ацетонитрил, 295 К

Формально-кинетическое описание наблюдаемых зависимостей  $C(t)$  в координатах уравнения второго порядка неудовлетворительно. Действительно, скорость накопления **52** определяется текущей концентрацией нитрена, на которую оказывает доминирующее влияние реакция нитрена с кислородом. С учетом того, что концентрация молекулярного кислорода в ацетонитриле  $[O_2] = 7.7 \times 10^{-3}$  моль/л значительно превышает концентрацию нитрена, формальная кинетика образования **52** определяется конкурирующими реакциями второго (реакция  $RN: + RN: \rightarrow \mathbf{52}$ , константа скорости  $2k_D$ ) и псевдопервого (реакция  $RN: + O_2 \rightarrow \mathbf{51}$ , константа скорости  $k_{O_2}$ ) порядков по концентрации нитрена. Для такого механизма сложной реакции аналитическое решение существует:

$$[ArN=NAr] = \frac{1}{2} \left[ ([ArN]_0 - [ArN]) - \alpha \left( \ln \frac{[ArN]_0}{[ArN]} - \tau \right) \right], \quad (3.12)$$

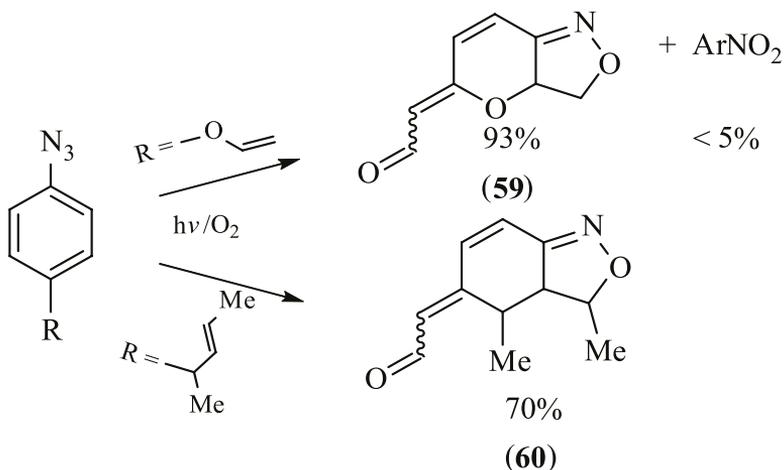
$$[ArN] = \alpha \cdot \left[ \left( 1 + \frac{\alpha}{[ArN]_0} \right) \cdot e^{\tau} - 1 \right]^{-1}, \quad (3.13)$$

где  $\alpha = k_{O_2} [O_2] / 2k_D$  – имеет физический смысл концентрации нитрена, при которой скорости реакций рекомбинации и окисления нитрена равны,  $\tau = k_{O_2} [O_2] t$  – безразмерное время реакции.

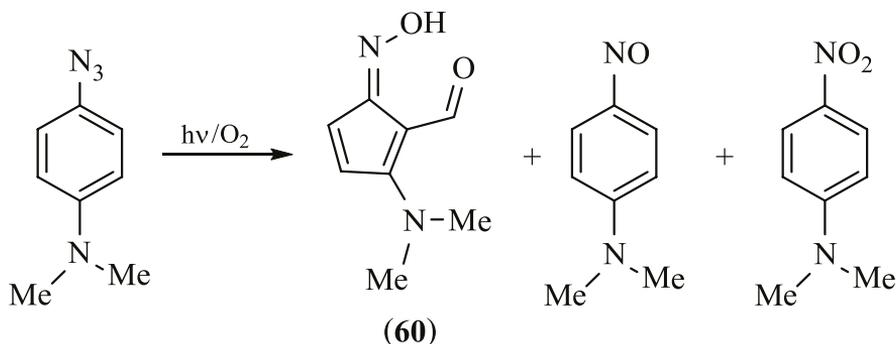
Методом нелинейного регрессионного анализа зависимости  $C(t)$  в соответствии с уравнениями (3.12) и (3.13) найдены константы скорости  $2k_D = (8.7 \pm 1.0) \cdot 10^8$  л/моль·с и  $k_{O_2} = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^6$  л/моль·с (295 К, ацетонитрил). Высокая точность аппроксимации кинетических кривых очевидна из рис. 15. Отметим, что в начальный момент времени отношение скоростей



Основными продуктами фотоокисления ароматических азидов, содержащих в *para*-положении заместитель с двойной связью, в ацетонитриле были 3,3*a*-дигидро-5*H*-пирано[3,3*a*-*c*]изоксазол-5-илиденэтаналь (**59**) [114] и (3,4-диметил-3*a*,4-дигидро-2,1-бензизоксазол-5(3*H*)-илиден)ацетальдегид (**60**) [113, 153], которые образуются в результате внутримолекулярного [3+2]-циклоприсоединения соответствующих нитрилоксидов по двойной связи *para*-заместителя:



Было изучено влияние условий проведения реакции на количественный состав продуктов фотоокисления 4-*N,N*-диметиламинофенилазида и, следовательно, на механизм расходования соответствующего нитрооксида [154]. Реакцию проводили в ацетонитриле или гексане, меняя температуру, интенсивность облучения и/или начальную концентрацию исходного азиды. Состав образующихся соединений типичен – продукт изомеризации нитрилоксида (**60**) и соответствующие нитрозо- и нитробензол, соотношение их выходов зависело от условий, в которых проводилась реакция.



Как отмечалось выше, параллельное образование нитрозо- и нитробензолов является результатом бимолекулярного расходования нитрозооксидов [99, 101, 110]. С помощью теоретического моделирования с использованием композитного метода G3MP2B3 было показано, что (5*Z*)-2-(диметиламино)-5-(гидроксиимино)циклопента-1,3-диен-1-карбальдегид (**60**) образуется в результате внутримолекулярных трансформаций *цис*-формы 4-*N,N*-диметиламинофенилнитрозооксида (схема 19) [154]. Благодаря тому, что нитрилоксидный интермедиат содержит сильный электронодонорный заместитель  $\text{NMe}_2$ , становится возможной внутримолекулярная электрофильная атака нитрилоксидной группы по активированному заместителем атому С двойной связи углеродного каркаса с образованием циклопентадиенового продукта. Энергия активации Гиббса этой реакции составляет 88.4 кДж/моль. Если диметиламинильный заместитель в молекуле нитрилоксида заменить на  $\text{MeO}$ , тогда  $\Delta G^\ddagger$  стадии образования циклопентадиена увеличивается до 121.4 кДж/моль. Поэтому продукт, аналогичный **60**, при фотоокислении 4-метоксифенилазида либо не был зафиксирован вообще [147], либо обнаружен с небольшим выходом [152].

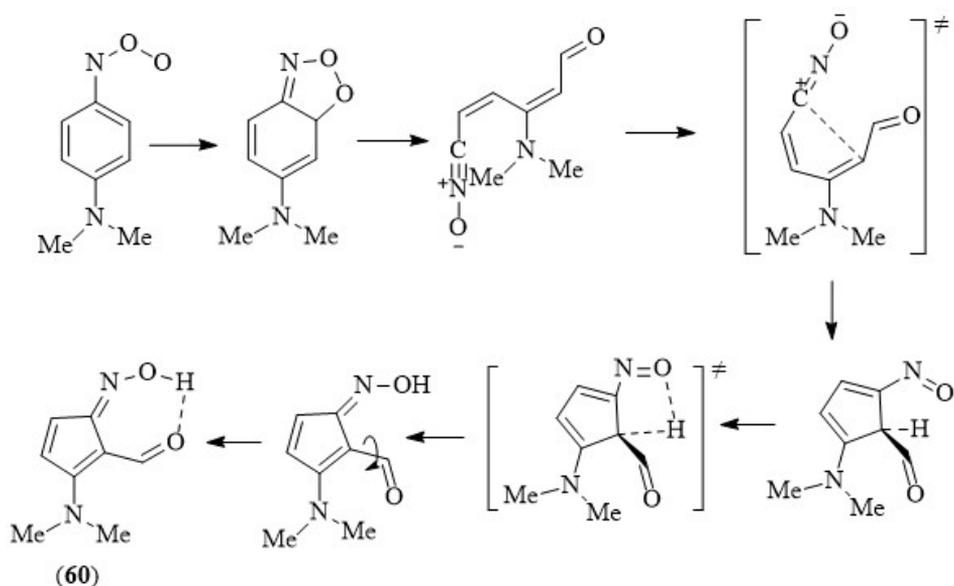
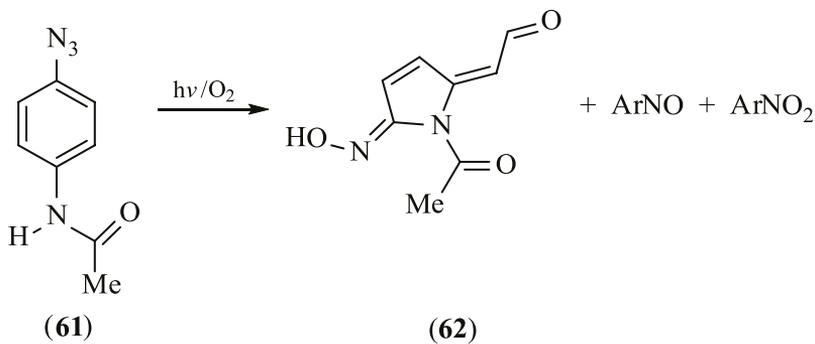


Схема 19. Механизм образования циклопентадиена **60** при фотоокислении 4-*N,N*-диметиламинофенилазида

Показано [154], что мономолекулярные трансформации 4-*N,N*-диметиламинофенилнитрозооксида, конечным продуктом которых является циклопентадиен **60**, преобладают в неполярной среде, при повышенных температурах, низкой начальной концентрации исходного азида и низкой

интенсивности облучения. Наоборот, полярная среда, низкая температура, высокая интенсивность облучения и высокая концентрация азидов способствуют протеканию бимолекулярных реакций нитрозооксида с образованием соответствующих нитрозо- и нитробензола. Так, например, в гексане при 45°C в условиях стационарного фотолиза ( $[ArN_3]_0 = 5 \times 10^{-5}$  моль/л) циклопентадиен **60** образуется с выходом 92%. В ацетонитриле при 23°C при импульсном фотолизе ( $[ArN_3]_0 = 2.2 \times 10^{-5}$  моль/л) **60** не образуется совсем, суммарный выход нитрозо- и нитробензола составляет 65%.

Продуктами фотоокисления 4-азидоацетанилида (**61**), в ацетонитриле были (2*E*)-(5*E*)-1-ацетил-5-(гидроксиимино)-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-илиден]этаналь (**62**) и соответствующие нитрозо- и нитросоединение [77].



Оксим **62** является продуктом мономолекулярных трансформаций соответствующего нитрозооксида **63**. Теоретическое моделирование с использованием приближения M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (растворитель – ацетонитрил) показало, что наиболее вероятным механизмом внутримолекулярного присоединения группы CNO к атому азота в нитрилоксиде **64**, образуемому из *цис*-изомера нитрозооксида **63**, является амид-оксииминная таутомеризация в структуру **65** с последующей циклизацией, в переходном состоянии которой синхронно формируются связи C-N и O-H, что приводит к образованию оксима **62** (схема 20).

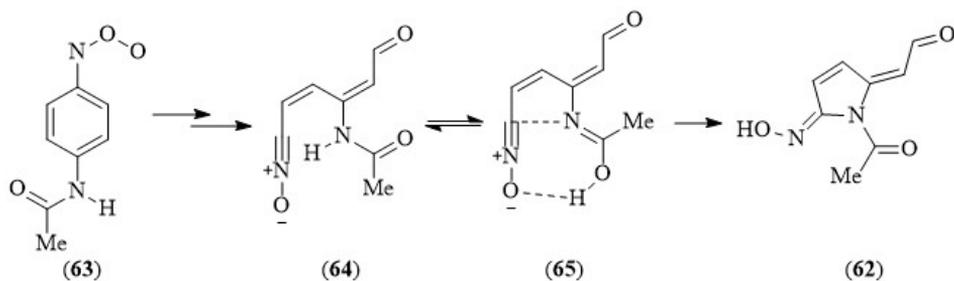
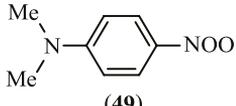
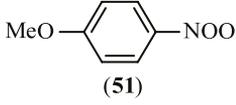
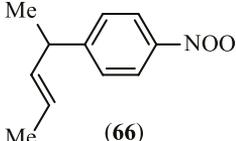
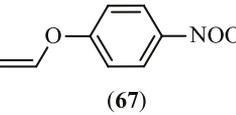
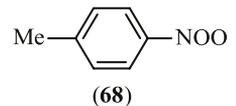
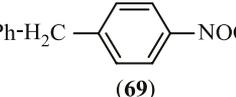
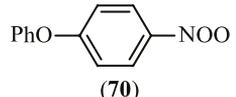
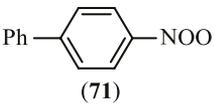
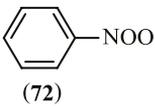
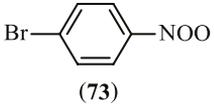
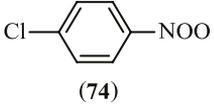
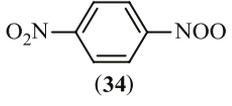


Схема 20. Механизм образования оксима **62** при фотоокислении 4-азидоацетанилида

Кинетика гибели изомерных форм ряда ароматических нитрозооксидов в ацетонитриле, бензоле и гексане была изучена методом импульсного фотоллиза (табл. 19) [112-116, 147]. Обе изомерные формы перечисленных нитрозооксидов расходятся в мономолекулярной реакции. Порядок реакции не зависит от начальной концентрации нитрозооксидов.

**Табл. 19.** Константы скорости гибели изомерных форм ароматических нитрозооксидов ( $s^{-1}$ ) в различных растворителях при  $295 \pm 2$  К

ArNOO		Ацетонитрил	Бензол	Гексан	Лит.
 (49)	<i>цис</i>	$150 \pm 5$	$2.3 \pm 0.2$	$1.86 \pm 0.03$	[112]
	<i>транс</i>	$260 \pm 10$	$8 \pm 1$	$9.9 \pm 0.5$	
 (51)	<i>цис</i>	$11.3 \pm 0.2$	$6.9 \pm 0.1$	$4.7 \pm 0.06$	[112]
	<i>транс</i>	$0.37 \pm 0.02$	$0.56 \pm 0.04$	$1.00 \pm 0.05$	[147]
 (66)	<i>цис</i>	$2.75 \pm 0.08$	$1.45 \pm 0.09$	$0.52 \pm 0.02$	[113]
	<i>транс</i>	$0.133 \pm 0.002$	$0.172 \pm 0.006$	$0.25 \pm 0.04$	
 (67)	<i>цис</i>	$5.9 \pm 0.5$	–	–	[114]
	<i>транс</i>	$0.30 \pm 0.02$			
 (68)	<i>цис</i>	$2.25 \pm 0.06$	$1.6 \pm 0.2$	$0.26 \pm 0.02$	[112]
	<i>транс</i>	$0.17 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.02$		
 (69)	<i>цис</i>	$2.78 \pm 0.06$	–	–	[81]
	<i>транс</i>	$0.15 \pm 0.02$			
 (70)	<i>цис</i>	$4.3 \pm 0.4$	–	–	[81]
	<i>транс</i>	$0.22 \pm 0.02$			

ArNOO		Ацетонитрил	Бензол	Гексан	Лит.
 (71)	<i>цис</i>	$2.5 \pm 0.3$	–	–	[81]
	<i>транс</i>	$0.19 \pm 0.02$	–	–	[115]
 (72)	<i>цис</i>	$1.19 \pm 0.06$	$0.45 \pm 0.04$	$0.30 \pm 0.03$	[112]
	<i>транс</i>	$0.10 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$		
 (73)	<i>цис</i>	$1.45 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.1$	$0.28 \pm 0.03$	[112]
	<i>транс</i>	$0.14 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.01$		
 (74)	<i>цис</i>	$1.77 \pm 0.03$	–	–	[116]
	<i>транс</i>	$0.15 \pm 0.01$	–	–	
 (34)	<i>цис</i>	$0.09 \pm 0.01$	–	–	[112]
	<i>транс</i>		–	–	

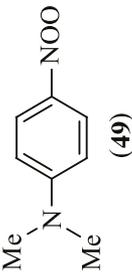
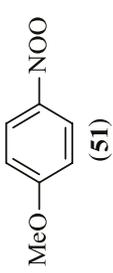
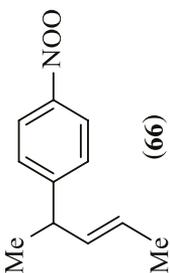
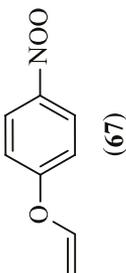
Изомерные формы ArNOO претерпевают обратимую трансформацию друг в друга, и только *цис*-изомер необратимо расходуется, превращаясь в продукт реакции. Теоретические исследования показывают, что *цис*-ArNOO, как правило, являются термодинамически более стабильными [75]. Поэтому  $k_{\text{цис}} \geq k_{\text{кт}}$ . Поскольку скорость расходования *цис*-формы в реакции *орто*-циклизации заметно выше, чем скорость расходования *транс*-формы:  $k_{\text{цис}} > k_{\text{транс}}$ , тогда  $k_{\text{цис}} \gg k_{\text{кт}}$ . То есть в реакции обратимой и необратимой гибели *цис*-изомера преобладает последняя. Это означает, что константы скорости расходования *транс*-изомеров нитрозооксидов, полученные экспериментально (табл. 19), являются константами скорости их конформационного превращения в *цис*-изомеры, которые необратимо гибнут во внутримолекулярной реакции в результате атаки терминального атома кислорода нитрозооксидной группы на *орто*-углеродный атом ароматического кольца [147].

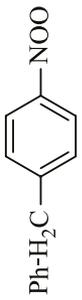
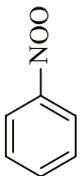
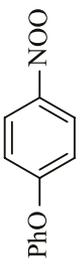
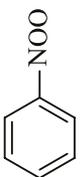
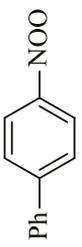
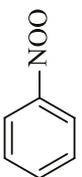
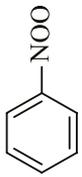
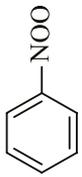
Для нитрозооксидов **51**, **66**, **68**, **72**, **73** природа растворителя противоположным образом влияет на константы скорости этих двух реакций. При переходе от гексана к бензолу и ацетонитрилу константа скорости гибели *цис*-формы увеличивается, а *транс*-формы – уменьшается (табл.

19). Соотношение констант скорости  $k_{\text{цис}}/k_{\text{транс}}$  в гексане составляет 1 (для нитрозооксидов **68**, **72**, **73**),  $\sim 2$  (**66**) и  $\sim 5$  (**51**). В бензоле это соотношение находится в диапазоне от  $\sim 4$  до  $\sim 12$ , в ацетонитриле – от  $\sim 10$  до  $\sim 30$ . Исключение составляют нитрозооксиды **34** и **49** (табл. 19). В случае **34** обе изомерные формы расходятся с одинаковыми константами скорости даже в ацетонитриле. Нитрозооксид **49** отличается от всех остальных тем, что его *транс*-изомер расходуется быстрее, чем *цис*-изомер во всех использованных растворителях (табл. 19). Константа скорости гибели *цис*-формы этого нитрозооксида приблизительно одинаковая ( $\sim 2 \text{ с}^{-1}$ ) в гексане и в бензоле и резко, почти на два порядка, увеличивается в ацетонитриле ( $150 \text{ с}^{-1}$ ). Аналогично: константа скорости гибели *транс*-изомера **49** в гексане и бензоле близка к  $10 \text{ с}^{-1}$ , в ацетонитриле она увеличивается больше, чем на порядок ( $260 \text{ с}^{-1}$ ).

Изучены температурные зависимости и получены активационные параметры для реакции гибели изомерных форм ряда нитрозооксидов (табл. 20). Аномально низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для гибели обеих изомерных форм нитрозооксида **49** и значительное увеличение констант скорости реакции в ацетонитриле (табл. 19) свидетельствуют об изменении ее механизма. Как отмечалось выше, количественный состав продуктов фотоокисления соответствующего азида определяется условиями проведения реакции [154]. В полярной среде бимолекулярные процессы оказывают существенное влияние на суммарную кинетику расщепления нитрозооксида **49**, что приводит к росту эффективных констант скорости и снижению энергии активации реакции.

Табл. 20. Активационные параметры ( $E_a$  (кДж/моль)) гибели изомерных форм фенилнитрозооксидов.<sup>a</sup>

ArNOO	Ацетонитрил		Бензол		Гексан		Лит.	
	lg A	$E_a$	lg A	$E_a$	lg A	$E_a$		
 (49)	<i>цис</i>	3.7 ± 0.1	7.8 ± 0.6	11.9 ± 0.2	65 ± 0.1	11.9 ± 0.2	61 ± 0.2	[112]
	<i>транс</i>	4.8 ± 0.1	13.7 ± 0.3				(79.5) <sup>b</sup>	[80]
 (51)	<i>цис</i>	11.7 ± 0.1	60.5 ± 0.3	12.4 ± 0.1	65.5 ± 0.5	11.5 ± 0.2	61 ± 1	[112]
	<i>транс</i>	11.4 ± 0.2	67.2 ± 0.9	12.2 ± 0.1	70.4 ± 0.6	11.8 ± 0.1	66.9 ± 0.7	(72.9) <sup>b</sup>
 (66)	<i>цис</i>	12.0 ± 0.2	66 ± 2	11.3 ± 0.1	68.2 ± 0.7	9.7 ± 0.5	56 ± 3	[113]
	<i>транс</i>	12.0 ± 0.1	73.7 ± 0.7	12.8 ± 0.2	71.4 ± 0.9	10.6 ± 0.2	64 ± 1	(66.4) <sup>d</sup>
 (67)	<i>цис</i>	11.9 ± 0.2	64.3 ± 0.5					[114]
	<i>транс</i>	12.1 ± 0.1	70 ± 1				(69.2) <sup>d</sup>	

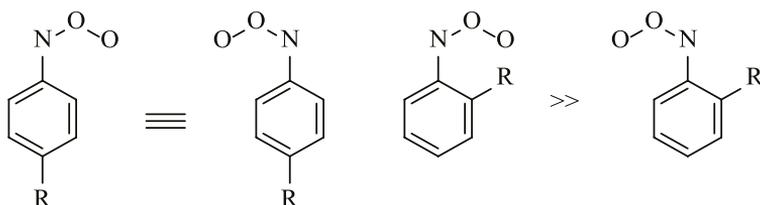
 Ph-H <sub>2</sub> C-  -NOO (69)	цис	12.5 ± 0.1	69 ± 1					[81]
	транс	11.4 ± 0.2	70 ± 2				(74.4) <sup>b</sup>	
 PhO-  -NOO (70)	цис	12.0 ± 0.1	64 ± 1					[81]
	транс	12.4 ± 0.1	74 ± 1				(74.1) <sup>b</sup>	
 Ph-  -NOO (71)	цис	12.9 ± 0.2	70 ± 1					[81]
	транс	10.3 ± 0.2	63 ± 1				(77.7) <sup>b</sup>	
  -NOO (72)	цис	12.6 ± 0.2	70 ± 1					[112]
	транс	10.0 ± 0.3	62 ± 2				(76.6) <sup>b</sup>	[80]
			(67.6) <sup>c</sup>					[112]
								[75]

<sup>a</sup> В скобках приведены энthalпии активации, рассчитанные теоретическими методами. <sup>b</sup> Метод M06L/6-311+G(d,p). Расчет без учета влияния растворителя. <sup>c</sup> Метод M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM. <sup>d</sup> Метод UmPWPW91/6-311+G(d,p) без учета влияния растворителя.

Были проведены теоретические исследования реакции гибели изомерных форм *пара*-замещенных фенилнитрозооксидов. Величины рассчитанных энтальпий активации реакции *транс*-ArNOO  $\rightarrow$  *цис*-ArNOO [75] и *орто*-циклизации *цис*-изомеров [80], полученные как с учетом, так и без учета влияния растворителя приведены в табл. 20. Наблюдается неплохое соответствие рассчитанных и экспериментальных результатов. Влияние природы заместителя в ароматическом кольце нитрозооксидов на величину активационного барьера реакции *орто*-циклизации изучено теоретическими методами для 24-х монозамещенных фенилнитрозооксидов [80]. Показано, что природа *пара*-заместителя не оказывает существенного влияния на энтальпию активации, величина которой в изученном ряду нитрозооксидов меняется в узком диапазоне от 72.9 до 79.5 кДж/моль.

*в. Несимметричные орто-замещенные фенилнитрозооксиды*

*Пара*-замещенные арилнитрозооксиды сохраняют локальную  $C_2$  симметрию ароматического остова молекулы, поэтому оба *орто*-углеродных атома эквивалентны для *орто*-атаки нитрозооксидной группы:



Ситуация принципиально изменяется при наличии *орто*-заместителя в ароматическом кольце (*мета*-замещенные ArNOO рассмотрены в следующем разделе). Неэквивалентность реакционных центров должна в принципе приводить к усложнению состава продуктов трансформации *орто*-замещенных ArNOO при *орто*-циклизации. Однако, в ряде случаев наблюдается высокая региоселективность реакции. Как отмечено выше, единственным продуктом фотоокисления 2,4-диметоксифенилазида (**54**) в ацетонитриле с выходом 93% является (*2Z,4E*)-4-метокси-6-оксогепта-2,4-диеннитрилоксид (**55**), который образуется из *цис,син*-формы нитрозооксида **56** (схема 17) [76]. Характерно, что реакция протекает по замещенному *орто*-положению, т.е. вопреки ожидаемому пространственному затруднению для протекания реакции, наблюдается инверсия стерического эффекта (ускорение реакции при наличии пространственных затруднений).

Методом M06L/6-311+G(d,p) проведено исследование влияния природы заместителя на величину активационного барьера  $\Delta H^\ddagger$  *орто*-циклизации *цис,син*- и *цис,анти*-изомеров 24-х *орто*-замещенных фенилнитрозооксидов [80]. В случае *цис,анти*-изомеров изученных нитрозооксидов энергия активации *орто*-циклизации изменялась от 57.8 до 85.3 кДж/моль. Для *цис,син*-изомеров активационный барьер реакции меняется в более широком диапазоне ( $\Delta H^\ddagger = 29.3\text{--}71.5$  кДж/моль), причем заместители любой электронной природы приводят к снижению  $\Delta H^\ddagger$  по сравнению

с незамещенным фенилнитрозооксидом (76.6 кДж/моль). Причиной снижения активационного барьера *орто*-циклизации для *цис,син*-изомеров *орто*-замещенных ArNOO является нарушение планарности исходной молекулярной структуры. Из-за стерического эффекта *орто*-заместителя нитрозооксидная группа отклоняется от плоскости бензольного кольца, что делает геометрическое строение молекулы ближе к переходному состоянию *орто*-циклизации и приводит к снижению ее активационного барьера (рис. 16). В соответствии с постулатом Хэммонда [90] создаются предпосылки для формирования «раннего» переходного состояния, которое соответствует более реакционноспособной химической системе.

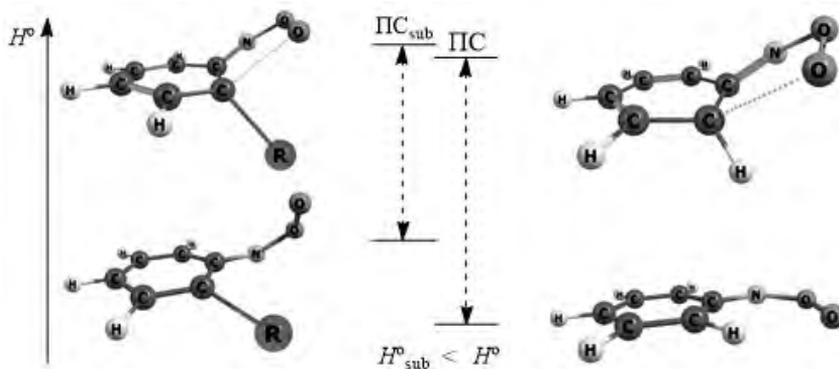


Рис. 16. Природа инвертированного стерического эффекта объемных *орто*-заместителей в *орто*-циклизации 2-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO

Установлена корреляция между величиной  $\Delta H^\ddagger$  и параметром  $r(N\dots N)$ , характеризующим смещение атома азота в молекуле нитрозооксида по сравнению с переходным состоянием, который является мерой отклонения структуры ArNOO от планарности. Чем больше величина  $r(N\dots N)$ , тем меньше отклонение молекулы от планарной структуры, тем больше активационный барьер *орто*-циклизации.

Наиболее сильно дифференциация двух *орто*-положений наблюдается для метокси-замещенного фенилнитрозооксида:  $\Delta H^\ddagger = 32.1$  кДж/моль (атака по 2 положению – *цис,син*-изомер 2-МеО-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO) против 70.9 кДж/моль (трансформация *цис,анти*-изомера) [80] несмотря на относительно небольшой размер заместителя. Причиной необычно сильного влияния 2-МеО-группы на снижение энthalпии *орто*-циклизации, наряду с упомянутым нарушением планарности исходной структуры нитрозооксида, является стереоэлектронный эффект метоксильного заместителя в переходном состоянии реакции, выявленный с помощью NBO анализа электронной плотности. Переходное состояние *орто*-циклизации существенно стабилизируется  $n_p(O) \rightarrow \sigma^*(C\dots O)$  перекрыванием орбитали неподеленной электронной пары атома кислорода метоксильной группы с  $\sigma$ -орбиталью образующейся связи C $\cdots$ O (рис. 17).

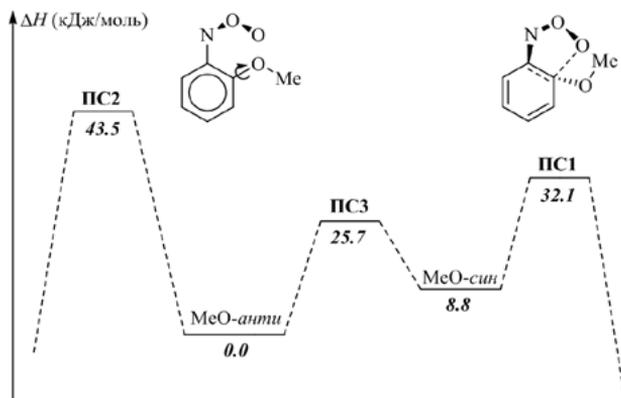
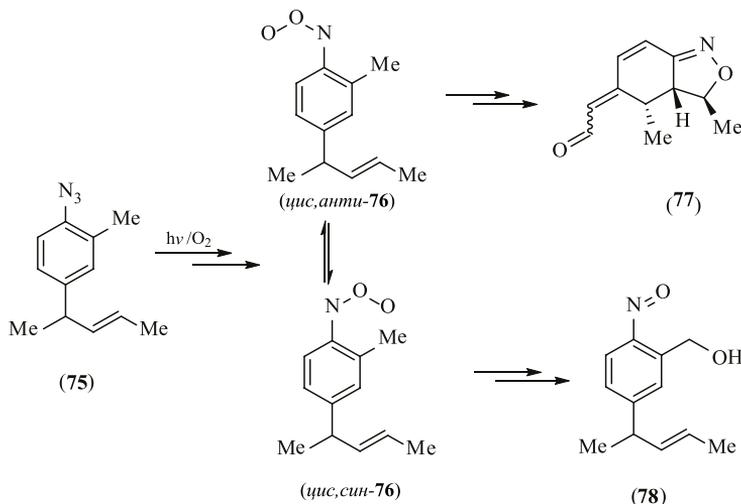


Рис. 17. Энергетическая диаграмма орто-циклизации 2-МеО-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>NOO.

Ключевые орбитальные взаимодействия:  
 в МеО-анти-конформере –  $n_{\pi}(O) \rightarrow \pi^*(C-C)$ , 125.6 кДж/моль и в ПС1 –  $n_{\pi}(O) \rightarrow \sigma^*(C \cdots O)$ , 227.8 кДж/моль

Интересно отметить, что пространственная ориентация метоксильной группы в наиболее стабильном МеО-анти-конформере 2-МеО-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>NOO неблагоприятна для реализации термодинамически самого выгодного переходного состояния ПС1, поэтому орто-циклизации предшествует его конформационный переход в менее стабильное, но более подходящее для внутримолекулярной циклизации МеО-син конформационное состояние.

Метильная группа оказывает не столь значительные стерический и электронный эффекты, поэтому для орто-метил-замещенных ArNOO теория предсказывает примерно равную вероятность превращения *цис*-изомеров в *син*- и *анти*-конформациях [80]. Действительно, нитрозооксид (76), генерируемый из 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилазида (75), претерпевает трансформацию в обеих *цис*-формах, однако механизм гибели *цис*, *син*-ArNOO оказался иным. Продуктами фотоокисления 75 в ацетонитриле являются (3,4,7-триметил-3а,4-дигидро-2,1-бензизоксазол-5(3*H*)-илиден) этаналь (77), [(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]-2-нитрозофенил-метанол (78), а также соответствующие нитрозо- и нитробензол [76]:



Бензизоксазол **77** образуется благодаря цепочке превращений *цис,анти*-изомера **76**, первой стадией которой является *орто*-циклизация с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием нитрилоксида. Затем следует внутримолекулярное [3+2]-циклоприсоединение нитрилоксидной группы по двойной связи аллильного заместителя с образованием конечного продукта **77**. Рассчитанная методом M06-L/6-311+G(d,p) энергия активации Гиббса *орто*-циклизации *цис,анти*-**76** составляет 77.1 кДж/моль. Аналогичная трансформация *цис,син*-конформера нитрозооксида **76** с энергией активации  $\Delta G^\ddagger = 67.2$  кДж/моль экспериментально не наблюдается, поскольку существует энергетически более выгодный канал расхождения этой частицы, а именно окисление *орто*-метильного заместителя нитрозооксидной группой с образованием нитрозобензилового спирта **78**. Рассчитанная энергия активации Гиббса этого канала приблизительно на 10 кДж/моль ниже аналогичной величины для *орто*-циклизации *цис,син*-изомера нитрозооксида **76**. Это означает, что скорость внутримолекулярного окисления *орто*-метильного заместителя нитрозооксидной группой приблизительно в 60 раз превышает скорость ее присоединения к *орто*-положению ароматического кольца ( $T = 295$  K). Теоретическое моделирование процесса образования продукта **78** было предпринято в приближении M06-L/6-311+G(d,p), полученные результаты приведены на рис. 18.

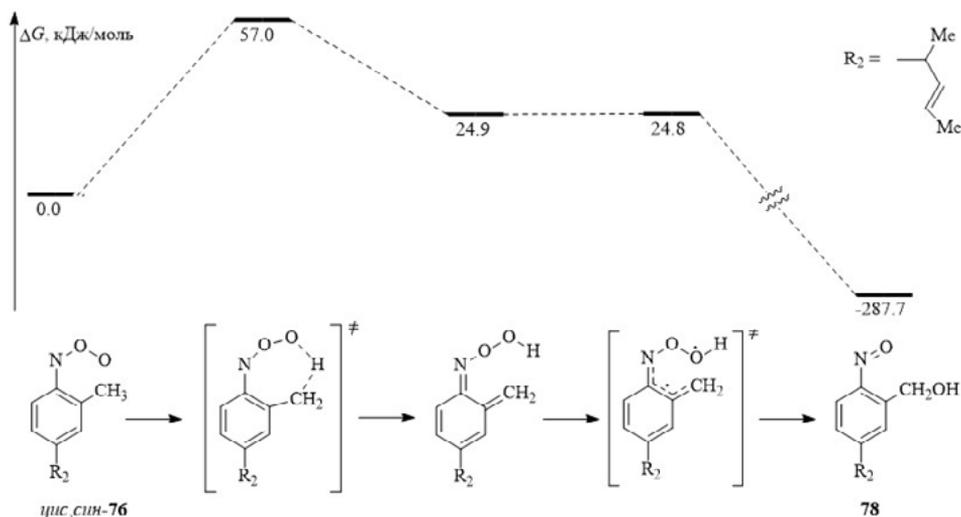


Рис. 18. Энергетическая диаграмма образования нитрозобензилового спирта **77**. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d,p) + IEPSCM

Методом импульсного фотолитиза изучена кинетика расхождения изомерных форм нитрозооксидов **54** и **76** в ацетонитриле при 295 K [76]. Поскольку

изомерные формы  $\text{ArNOO}$  претерпевают взаимные конформационные превращения, полученные константы скорости являются эффективными, то есть включают в себя элементарные константы скорости обратимых конформационных переходов и необратимых превращений в продукты реакции. Для расчета констант скорости элементарных стадий реакции гибели нитрозооксидов **56** и **76** было предпринято кинетическое моделирование процесса в рамках механизма, представленного на схемах 21 и 22. Найденны оптимальные значения свободных энергий Гиббса участников реакции и соответствующие им величины  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta G^\ddagger$ , а также элементарные константы скорости отдельных стадий процесса. Полученные результаты представлены в табл. 21.

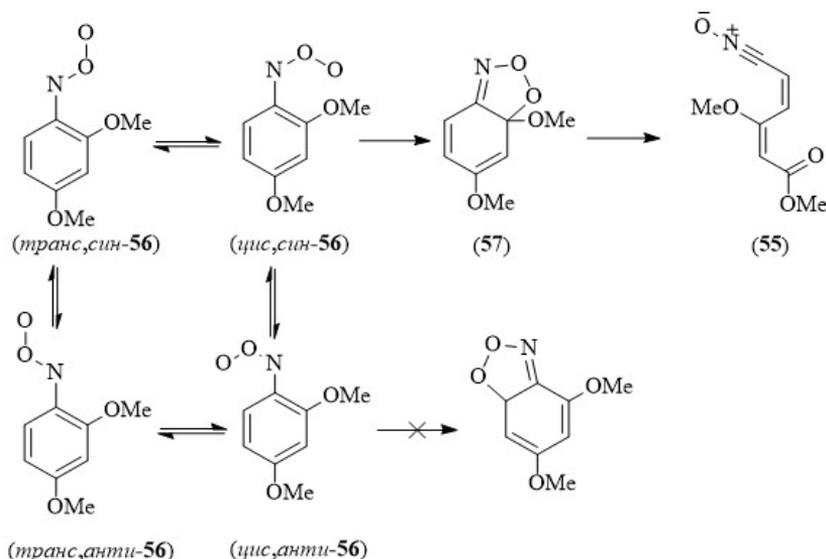


Схема 21. Трансформации конформеров нитрозооксида **56**

В процессе гибели нитрозооксид **76** претерпевает более разнообразные трансформации по сравнению с нитрозооксидом **56**, о чем свидетельствует состав продуктов фотоокисления соответствующего азида. Параллельное образование нитро- (**79**) и нитрозобензола (**80**) указывает на наличие бимолекулярного канала расходования **76** наряду с двумя мономолекулярными каналами с образованием продуктов **77** и **78**. В ходе математического моделирования бимолекулярную реакцию описывали как рекомбинацию *транс,син*- и *транс,анти*-изомеров нитрозооксида **76**. Условием сходимости математической модели и эксперимента служило совпадение эффективных констант скорости расходования изомеров, а также соответствие рассчитанного отношения выхода продуктов реакции  $\mathbf{78} : \mathbf{77} : (\mathbf{79} + \mathbf{80}) = 69 : 16 : 15\%$  с экспериментом. Результаты математического моделирования реакции гибели нитрозооксида **76** представлены в табл. 21.

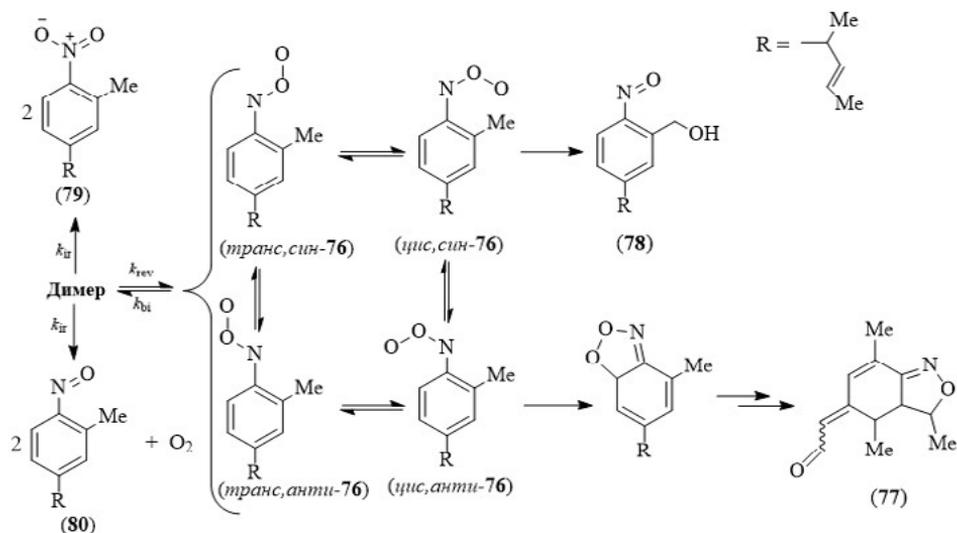


Схема 22. Трансформации конформеров нитрозооксида 76

 Табл. 21. Результаты математического моделирования процесса гибели нитрозооксидов 56 и 76. <sup>a</sup>

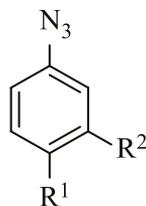
Трансформация	$\Delta G^\circ$	$\Delta G^\ddagger$	$k_+^b$	$k_-^b$	$k_{\text{eff}}^c$	Эксп.
<b>56</b>						
<i>транс, анти</i> -56 $\rightleftharpoons$ <i>транс, син</i> -56	-0.4	70.8	2.4	2.1	0.77	0.77
<i>транс, син</i> -56 $\rightleftharpoons$ <i>цис, син</i> -56	9.5	88.6	0.0018	0.086	1.63	1.63
<i>цис, син</i> -56 $\rightleftharpoons$ <i>цис, анти</i> -56	-20.3	56.9	660	0.18	3100	3100
<i>цис, син</i> -56 $\rightarrow$ 57	–	47.9	2400	–		
<i>цис, анти</i> -56 $\rightleftharpoons$ <i>транс, анти</i> -56	11.2	80.8	0.043	3.9	0.14	0.14
<b>76<sup>d</sup></b>						
<i>транс, анти</i> -76 $\rightleftharpoons$ <i>транс, син</i> -76	6.7	63.1	54	800	0.50 (15)	0.50 (15)
<i>транс, син</i> -76 $\rightleftharpoons$ <i>цис, син</i> -76	-8.7	86.0	0.0052	0.00016		
<i>цис, син</i> -76 $\rightleftharpoons$ <i>цис, анти</i> -76	-13.0	63.2	51	0.27	75 (69)	75 (69)
<i>цис, син</i> -76 $\rightarrow$ 78	–	65.0	25	–		
<i>цис, анти</i> -76 $\rightleftharpoons$ <i>транс, анти</i> -76	15.0	91.6	0.00055	0.23	0.10 (16)	0.10 (16)
<i>цис, анти</i> -76 $\rightarrow$ 77	–	82.2	0.024	–		

<sup>a</sup> Относительная стабильность изомеров ( $\Delta G^\circ$ ), энергия Гиббса активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) выражены в кДж/моль, константы скорости – в с<sup>-1</sup>. Расчет в приближении M06-L/6-311+G(d, p) + IEFPCM. <sup>b</sup> Индексы “+” и “–” соответствуют прямому и обратному

направлению реакции, соответственно. <sup>c</sup> Для нитрозооксида **75** в скобках указан выход соответствующего продукта реакции, %. <sup>d</sup> Константы скорости  $k_{bi} = 1.0 \times 10^6$  л/моль·с,  $k_{rev} = 2.4$  с<sup>-1</sup>,  $k_{ir} = 36$  с<sup>-1</sup>.

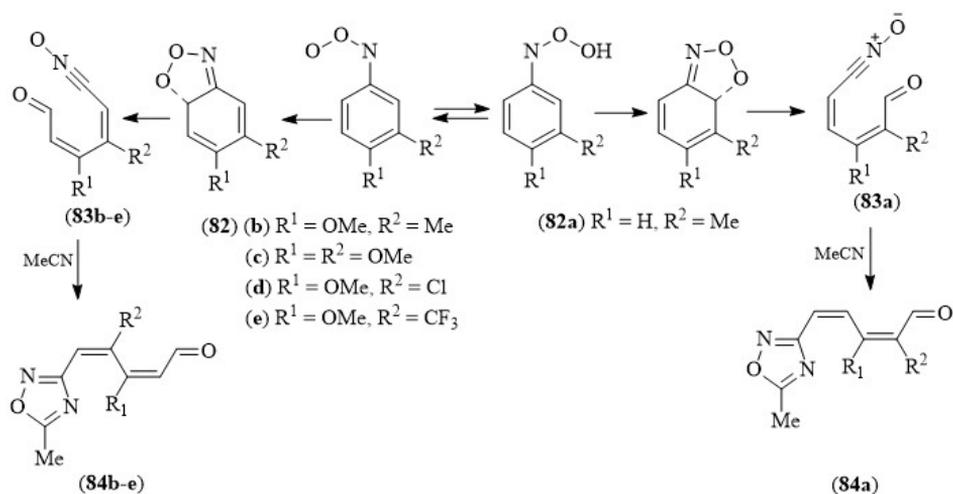
*vi. Несимметричные мета-замещенные фенилнитрозооксиды*

Несмотря на удаленность *мета*-заместителя от реакционного центра, значительное уменьшение или полное отсутствие стерического эффекта, *мета*-замещенные фенилнитрозооксиды также демонстрируют региоселективность в *орто*-циклизации, при этом механизм возникновения избирательности места атаки может быть различен. Региоселективное протекание *орто*-циклизации наблюдали для нитрозооксидов **82a-e**, которые образуются при фотоокислении соответствующих азидов **81a-e** в ацетонитриле [78]. Основными продуктами реакции являются 1,2,4-оксадиазолы **83** (схема 23) в виде смеси нескольких изомеров, отличающихся *Z/E*-конфигурацией двойных связей.

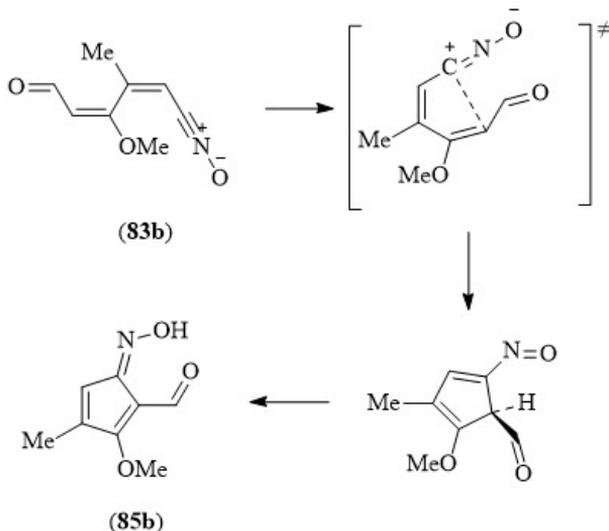


- (81) (a)  $R^1 = H, R^2 = Me$   
 (b)  $R^1 = OMe, R^2 = Me$   
 (c)  $R^1 = R^2 = OMe$   
 (d)  $R^1 = OMe, R^2 = Cl$   
 (e)  $R^1 = OMe, R^2 = CF_3$

В случае нитрозооксида **82a** преимущественно *цис,син*-форма (91%) претерпевает *орто*-циклизацию, превращаясь в нитрилоксид **83a**, реакция которого с растворителем приводит к образованию конечного продукта – 1,2,4-оксадиазола **84a** (схема 23). DFT-расчеты активационных барьеров двух направлений расходования нитрозооксида *цис-82a* дают величину энтапии активации 77.3 и 74.4 кДж/моль для *орто*-циклизации *цис,анти*- и *цис,син*-формы, соответственно, что свидетельствует о сравнимости скоростей этих реакций с преобладанием последней. Теоретический анализ *орто*-циклизации 3-*Me*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO правильно предсказывает избирательность *син*-направления реакции с отношением выхода продуктов реакции, равным 3.4, т.е. ~77% [80]. С учетом модельных ограничений, в первую очередь, игнорирование эффекта растворителя, соответствие расчета и эксперимента является удовлетворительным. Обнаружен интересный эффект для нитрозооксидов **82b-e**, согласно которому *пара*-метокси-заместитель, независимо от природы *мета*-заместителя, на 100% направляет реакцию по альтернативному направлению, когда продукты **84** образуются из *цис/анти*-формы нитрозооксидов (схема 23).


 Схема 23. Трансформации *цис*-изомеров нитрозооксидов **82a–e**

При фотоокислении азида **81b**, наряду с 1,2,4-оксадиазолом **84b** (выход 30%) – продуктом [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **83b** к ацетонитрилу, был получен циклопентадиен **85b** (34%), который образуется в результате внутримолекулярного электрофильного присоединения атома углерода нитрилоксидной группы к  $sp^2$ -гибридизированному С-атому углеродной цепи (схема 24). Аналогичный продукт является основным (92%) при фотоокислении 4-*N,N*-диметиламинофенилазида в гексане (схема 19) [154] и образуется в небольшом количестве (6%) при стационарном фотоллизе 4-метоксифенилазида в ацетонитриле в присутствии кислорода [152].


 Схема 24. Образование циклопентадиена **85b** из нитрилоксида **83b** – интермедиата фотоокисления 2-метил-4-метокси-фенилазида (**81b**) в ацетонитриле

Анализ продуктов трансформации 3-метил-замещенных нитрозооксидов **82a** и **82b** согласуется с результатами M06L/6-311+G(d,p) расчета энтальпий активации конкурирующих направлений *орто*-циклизации AgNOO и свидетельствует, что появление метокси-заместителя в *пара*-положении фенолнитрозооксида приводит к изменению направления реакции, так что она осуществляется исключительно через *цис,анти*-форму нитрозооксида (схема 23). Это направление более выгодно и для других 3-замещенных-4-метоксифенилнитрозооксидов. Энтальпия активации *орто*-циклизации *цис,анти*-изомеров нитрозооксидов **82b-e** равна 76.6, 73.8, 75.8 и 73.0 кДж/моль, соответственно. Разница между энтальпиями активации  $\Delta\Delta H^\ddagger$  *орто*-циклизации *цис,син*- и *цис,анти*-**82b-c** увеличивается с ростом донорных свойств *мета*-заместителя и составляет для Cl- (**82d**), Me- (**82b**) и MeO-замещенного (**82c**) нитрозооксидов 7, 11 и 27 кДж/моль, соответственно. Это означает, что реакция должна протекать через *анти*-ориентированные *цис*-AgNOO с региоселективностью больше 95%. Для *мета*-CF<sub>3</sub>-замещенного нитрозооксида **82e** величина  $\Delta\Delta H^\ddagger = 3.4$  кДж/моль относительно небольшая в пользу реакции *цис,анти*-формы частицы, тем не менее, продукты возможного минорного пути *орто*-циклизации не были обнаружены.

Региоселективность протекания *орто*-циклизации фенолнитрозооксидов **82b-e** объясняется экстростабилизацией переходного состояния *цис,анти*-направления реакции благодаря стереоэлектронному эффекту *пара*-метокси-заместителя. Этот эффект наблюдается только в присутствии *мета*-заместителя, электронная природа которого имеет второстепенное значение. Стерическое отталкивание заместителей ориентирует MeO-группу и, следовательно, несвязывающие орбитали (неподеленные электронные пары) атома кислорода единственно возможным образом (схема 25). Поскольку реакция протекает с разрушением ароматической системы, и происходит альтернирование C-C-связей, только одно из переходных состояний *орто*-циклизации дополнительно стабилизируется орбитальным взаимодействием  $n_o \rightarrow \sigma^*(C-C)$ , то есть частичным переносом электронной плотности с неподеленной электронной пары атома кислорода метокси-группы на  $\sigma^*$ -разрыхляющую орбиталь двойной связи C=C углеродного скелета молекулы. Таким образом, энергия ПС *цис,анти*-направления *орто*-циклизации понижается, что определяет наблюдаемую региоселективность этой трансформации ряда 3-замещенных 4-метоксифенилнитрозооксидов.

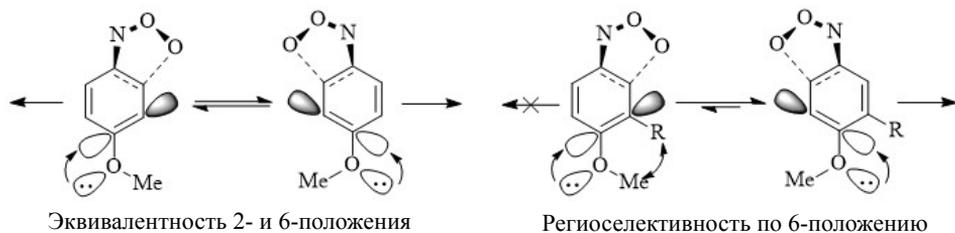


Схема 25. Стереоэлектронный механизм возникновения региоселективности *орто*-циклизации AgNOO с помощью *мета*-заместителя R в 3-R-4-метокси-замещенных фенолнитрозооксидах

Описанная выше региоселективность *орто*-циклизации ArNOO обусловлена совместным действием 4-метокси- и 3-R заместителей и не прослеживается явно для монозамещенных 3-R-фенилнитрозооксидов. Энтальпии активации *транс-цис*-изомеризации ряда таких нитрозооксидов найдены с использованием приближения M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (MeCN) [155]. В среднем, величина  $\Delta H^\ddagger$  составляет 67.0 кДж/моль и не зависит от природы заместителя в изученном ряду (NMe<sub>2</sub>, OMe, Me, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>). В тоже время наблюдается некоторое снижение активационного барьера *син-анти*-конформационного перехода как для *цис*-, так и *транс*-изомеров ArNOO с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя. Из двух возможных направлений реакции расщедования *мета*-замещенных фенилнитрозооксидов несколько преобладает *орто*-циклизация *цис,син*-формы, энтальпия активации которой составляет 64.4–76.5 кДж/моль, тогда как аналогичная величина для *цис,анти*-формы немного выше: 66.4–84.3 кДж/моль.

vii. Полиароматические нитрозооксиды

Теоретическими методами показана и объяснена возможность облегченной *орто*-циклизации для нитрозооксидов, имеющих полиароматическую систему [148]. Стабилизация системы кратных C=C связей нитрилоксида за счет сопряжения с соседним ароматическим фрагментом проявляется в заметном снижении активационного барьера реакции, ряд показательных примеров приведен на схеме 26.

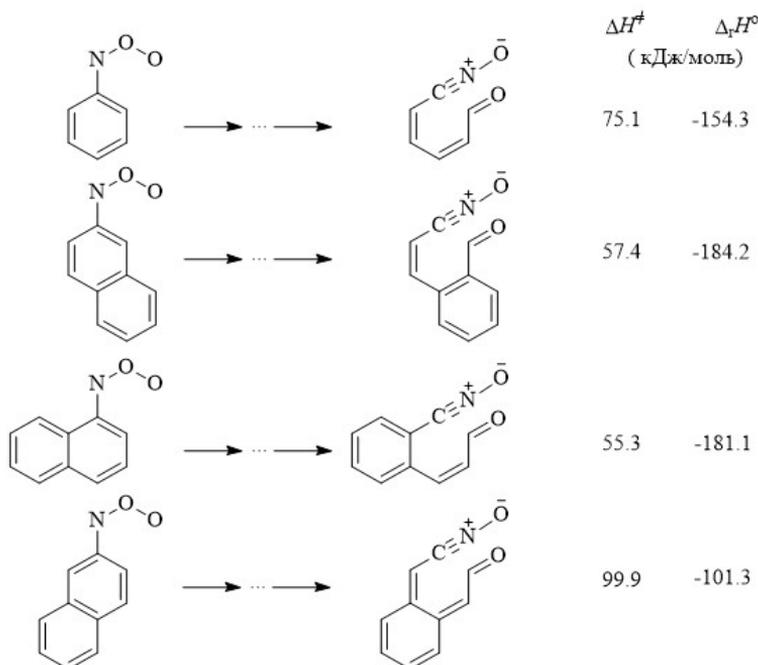


Схема 26. Влияние сопряжения в нитрилоксидном интермедиате на величину активационного барьера и общую экзотермичность *орто*-циклизации, расчет в приближении UB3LYP/6-311+G(d,p)

Работа Альбини с коллегами [156] является первой, в которой было постулировано промежуточное образование нитрилоксидов из нитрозооксидов при фотоокислении ароматических азидов. Авторы исследовали внутри- и межмолекулярные реакции нитренов при фотолизе 2-азидофеназинов **86** в бензольных растворах (схема 27). При проведении реакции в присутствии кислорода среди других продуктов были обнаружены пирролохиноксалины **90** с довольно высокими выходами (57% в случае **86a** и 42% в случае **86b**). Соответствующие нитросоединения были выделены с выходами 6% (**86a**) и 1% (**86b**). Для объяснения образования **90** авторы предложили цепочку превращений (схема 27), в которой нитрозооксид **87** превращается в циклоаддукт **88**, раскрывающийся по С-С и О-О связям с образованием нитрилоксида **89**. Внутримолекулярная циклизация нитрилоксидной группы по атому азота дает пирролохиноксалин **90**.

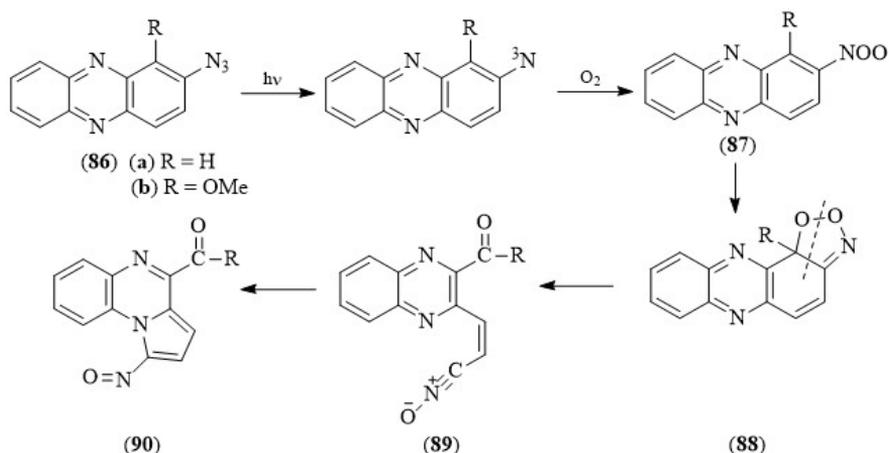
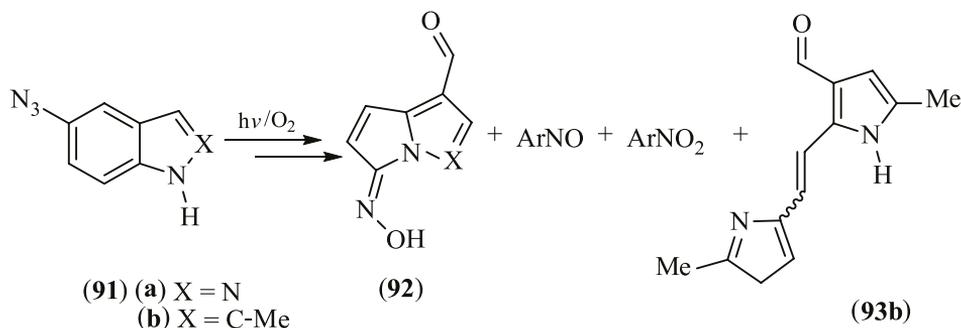


Схема 27. Предположительная последовательность трансформаций, приводящая к образованию пирролохиноксалинов **90** при фотоокислении 2-азидофеназинов **86**

Региоселективность *орто*-циклизации нитрозооксидов **87** объяснена теоретическими исследованиями [148]. Рассчитанная энергия активации реакции **86** → **87** составляет 52.0 и 19 кДж/моль для нитрозооксидов **87a** и **87b**, соответственно (UB3LYP/6 311+G(d,p)).

Продуктами фотоокисления 6-азидо-1*H*-индазола (**91a**), 2-метил-5-азидо-1*H*-индола (**91b**) в ацетонитриле являются 6-(гидроксиимино)-6*H*-пирроло[1,2-*b*]пирозол-3-карбальдегид (**92a**) и 3-(гидроксиимино)-5-метил-3*H*-пирролизин-7-карбальдегид (**92b**), а также соответствующие нитрозо- и нитросоединения [77]. Наряду с этим при фотоокислении азида **91b** в продуктах реакции был обнаружен 5-метил-2-[2-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)этилен]-1*H*-пиррол-3-карбальдегид (**93b**).



Оксимы **92** являются продуктами мономолекулярных трансформаций соответствующих нитрозооксидов. Если при фотоокислении азида **91a** оксим **92a** образуется с хорошими выходами как при 60°C (95%), так и при 20°C (84%), то в случае азида **91b** выход оксима **92b** при 20°C составляет всего 4%, а основными продуктами реакции в этих условиях являются соответствующие нитрозо- и нитросоединение. При повышении температуры до 75°C выход **92b** увеличивается до 40%, и с выходом 20% образуется оксадиазол **93b**, который представляет собой продукт [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида к молекуле ацетонитрила.

Для объяснения различий в качественном и количественном составе продуктов фотоокисления азидов **91a** и **91b** было предпринято DFT-моделирование реакций с участием соответствующих нитрозооксидов и образующихся из них нитрилоксидов. Аннелированные пятичленные гетероциклы вносят асимметрию в конформационные состояния нитрозооксидов **94**. Имеет место равновесие между четырьмя конформерами (схема 28). На схеме приведены относительные энергии Гиббса конформеров и конформационные барьеры. *Транс*-изомеры участвуют в реакциях рекомбинации с образованием нитрозо- и нитросоединений или превращаются в *цис*-изомеры. Из двух возможных путей *орто*-циклизации *цис*-изомеров реализуется только один (схема 28), поскольку, как уже отмечалось выше, предпочтительное направление *орто*-циклизации бициклических арилнитрозооксидов ведет к частичному разрушению ароматической системы и образованию нитрилоксида, в молекуле которого второе кольцо сохраняет ароматичность [148]. В данном случае это нитрилоксиды **95**.

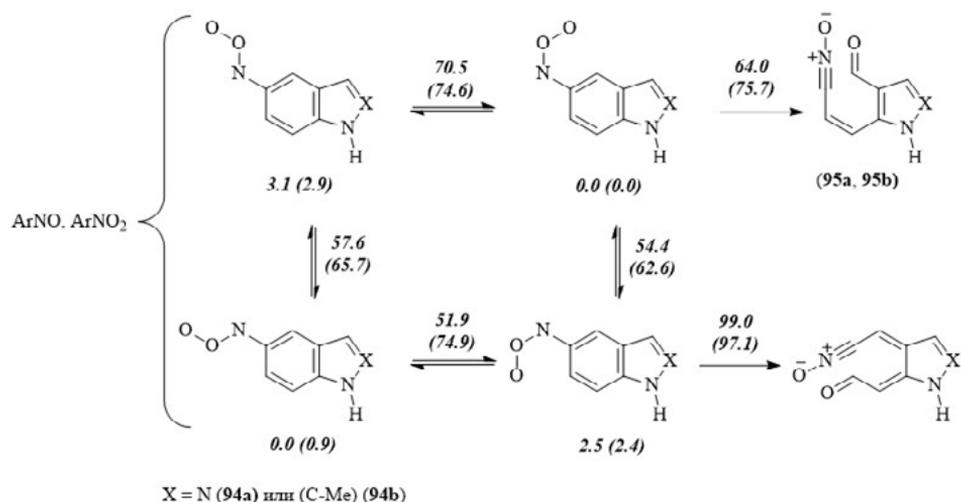


Схема 28. Равновесие между конформерами нитрозооксидов **94a** и **94b** и образование нитрилоксидов при фотоокислении азидов **91a** и **91b**. Энергии Гиббса даны в кДж/моль

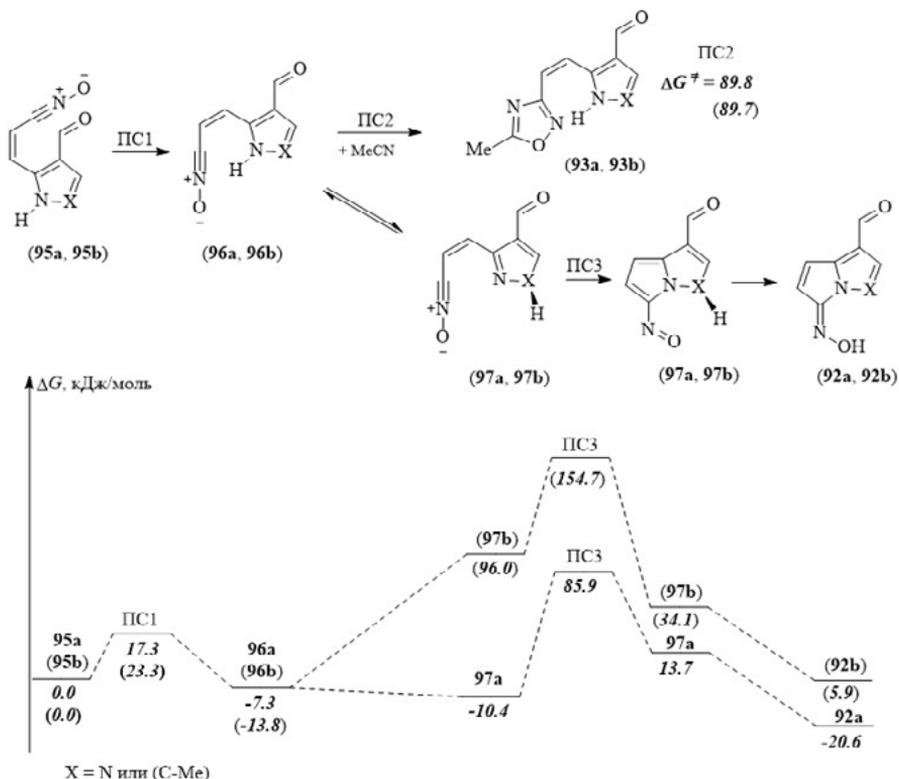


Рис. 19. Энергетическая диаграмма превращений нитрилоксидов **95a**, **95b** в оксадиазолазы **93a**, **93b** и оксимы **92a**, **92b**. Условия расчетов: M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM, ацетонитрил, стандартное состояние, 298 К

Нитрилоксиды **95** претерпевают конформационный поворот в плоское предреакционное состояние **96** (рис. 19). Его трансформация в конечный продукт – оксим **92** – осуществляется через реакционноспособную таутомерную форму **97**, доля которой в случае индольного нитрилоксида **96b** невелика. Поэтому выход оксима при фотоокислении азида **91b** становится ощутимым только при повышенной температуре. Кроме того, в этих условиях нитрилоксид **96b** вовлекается в бимолекулярную реакцию с растворителем с образованием 1,2,4-оксадиазола **93b**, энергия активации Гиббса которой составляет ~90 кДж/моль. В реакционной смеси, полученной фотоокислением азида **91b** при низкой температуре, преобладают соответствующие нитрозо- и нитросоединения – продукты бимолекулярных реакций нитрозооксида. Нитрилоксид **96b**, образовавшийся в результате внутримолекулярных трансформаций этой частицы, подвергается фотолитическим превращениям прежде, чем успевает стабилизироваться в оксим **92b** или прореагировать с растворителем.

Высокие выходы оксима **92a** и отсутствие продукта [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **96a** к ацетонитрилу при фотоокислении индазольного азида **91a** объясняется легкостью таутомерного превращения **96a** → **97a** (рис. 19)

Еще один пример региоселективной *орто*-циклизации *цис*-формы нитрозооксидов наблюдали при фотоокислении 6-азидохинолина (**98**) в ацетонитриле [153]. Атака терминального атома кислорода NOO-группы нитрозооксида **99** осуществляется исключительно по пятому атому углерода хинолинового каркаса с образованием бенздиоксазола **100**, распад которого дает нитрилоксид **101** и далее 3-нитрозоиндолизин-8-карбальдегид (**102**) – основной продукт реакции с выходом 60% (схема 29). Кроме того, в небольшом количестве был выделен 6-нитрохинолин (**103**) (9%). Количественный ВЭЖХ анализ реакционных смесей показал, что на выход продуктов влияет диапазон длин волн фотолитического источника (табл. 22). Сужение волнового диапазона приводит к уменьшению выхода 6-нитрохинолина и увеличению выхода нитрозоиндолизина **102**. Это свидетельствует о фотохимической природе реакции изомеризации нитрозооксида **99** в 6-нитрохинолин.

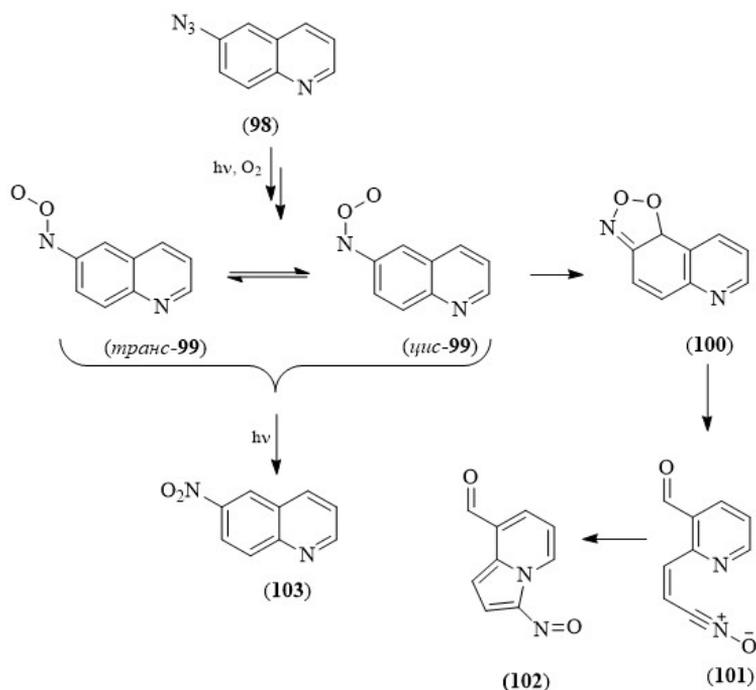


Схема 29. Образование продуктов при фотоокислении 6-азидохинолина

Табл. 22. Выход продуктов фотоокисления 6-азидохинолина (98) в ацетонитриле (Т = 293 К)

Диапазон длин волн $\Delta\lambda$ , нм	$[98]_0$ , моль/л	Выход (%) <sup>a</sup>	
		102	103
>300	$1.07 \times 10^{-4}$	70	14
270–380	$1.09 \times 10^{-4}$	84	4
300–380	$1.03 \times 10^{-4}$	86	3
300–380	$1.06 \times 10^{-4}$	95	4
300–380	$1.08 \times 10^{-4}$	87	4

<sup>a</sup> На израсходованный азид

### 3. Некоторые выводы относительно механизмов расходования нитрозооксидов. Термический и фотохимический каналы его протекания

Результаты исследований, посвященных изучению продуктов и механизма реакции расходования нитрозооксидов, позволяют сделать ряд заключений. Основной вывод, ясно следующий из изложенных выше результатов,

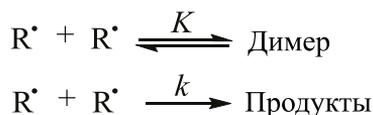
состоит в том, что следует различать термический и фотохимический путь гибели  $\text{ArNOO}$ . Очевидно, что результаты кинетических исследований с использованием метода импульсного фотолиза со спектрофотометрической регистрацией оптического поглощения арилнитрозооксидов в большей степени относятся к термической реакции.

Самой очевидной фотохимической реакцией расщепления ароматических нитрозооксидов является изомеризация в нитросоединение (схемы 7, 9, 14, 29) [84, 108, 109, 124–126, 153]. Некоторые авторы полагают, что эта реакция осуществляется через промежуточное образование диоксазиридина [98, 109, 124–126]. Отмечен случай фотохимической изомеризации нитрозооксида в соответствующий нитрит, которая наблюдалась для неароматического борилнитрозооксида **14** [71]. Как правило, при фотоокислении ароматических азидов наряду с нитросоединениями образуются нитрозо-соединения. В нескольких работах в качестве источника их образования предполагалась реакция азидов в триплетном возбужденном состоянии с кислородом (схемы 11 и 13) [101, 122]. Иногда протеканием этой реакции объясняется образование также и нитросоединений [128–130]. Однако эти предположения, по всей видимости, следует признать ошибочными, поскольку возбужденный ароматический азид в синглетном состоянии диссоциирует на синглетный нитрен и молекулу азота за время  $\sim 10^{-13}$  с [157, 158]. Для интеркомбинационной конверсии требуется гораздо больше времени. Возможно, в условиях стационарного фотолиза нитрозо-соединения образуются при фотолитическом разрыве связи O–O в молекуле нитрозооксида, как предполагалось в работе Инуи с коллегами (схема 10) [83]. Но совершенно ясно, что эта реакция не может протекать в термических условиях. Параллельное образование нитро- и нитрозо-соединений легко объясняется в рамках бимолекулярного механизма гибели нитрозооксидов (схемы 8, 13) [99, 101, 110]. Однако второй порядок был найден для кинетики расщепления только одного (4-аминофенилнитрозооксида (**10**)) из всех изученных ароматических нитрозооксидов. Остальные арилнитрозооксиды расщепляются в мономолекулярной реакции [81, 112–115]. Саваки с сотрудниками полагают, что нитрозооксиды способны реагировать с растворителем [124–126]. Эта реакция также могла бы служить источником образования нитрозо-соединений при фотоокислении арилазидов. Фотолиз фенилазида в присутствии кислорода при добавлении к ацетонитрилу в качестве соразтворителя бензола (10%) привел к образованию фенола с выходом 15% [126]. В присутствии 10% толуола образуются крезол (12%) и бензальдегид (5%). Циклогексан (10%) окислялся до циклогексанона (5%) и циклогексананола (17%) [126]. Правда, нельзя исключать вероятность реакции триплетных нитренов с соразтворителем. Эта реакция, если она имеет место, скорее всего, в присутствии кислорода должна привести к таким же продуктам. Кроме того, нитрозо-соединения образуются при фотоокислении ароматических азидов в чистом ацетонитриле [76, 78, 98, 99, 101, 110, 123,

126, 154], который считается инертным растворителем. И, наконец, кинетику гибели нитрозооксидов исследовали в бензольных растворах (табл. 19) [112, 113]; при этом, найденные мономолекулярные константы скорости для большинства нитрозооксидов в бензоле имеют такой же порядок, как в ацетонитриле. Для нитрозооксида **49** константа скорости гибели в бензоле почти на порядок ниже, чем в ацетонитриле. Нитрозооксид **10** в толуоле и гексане расходуется по бимолекулярному закону [99, 110]. Таким образом, образование нитрозосоединений при фотоокислении ароматических азидов за счет реакции нитрозооксидов с растворителем представляется маловероятным.

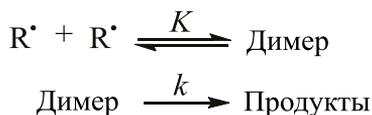
В качестве рабочей гипотезы, объясняющей приведенные противоречивые факты, можно использовать кинетическую аналогию с реакцией диспропорционирования пространственно-затрудненных феноксильных радикалов [159]. ЭПР-слежение за концентрацией радикалов  $R^\bullet$  выявило, что в определенных условиях регистрируется их убыль по кинетическому закону первого порядка, несмотря на очевидный бимолекулярный характер реакции. Механистическое объяснение наблюдаемой кинетической закономерности может быть дано на основе двух различных механизмов, кинетически неотличимых друг от друга [159]:

Механизм 1.



В нестационарных условиях и при выполнении соотношения  $2K[R^\bullet] \gg 1$ , эффективная константа скорости первого порядка для гибели  $R^\bullet$  равна  $k_{\text{eff}} = k/2K$ .

Механизм 2.

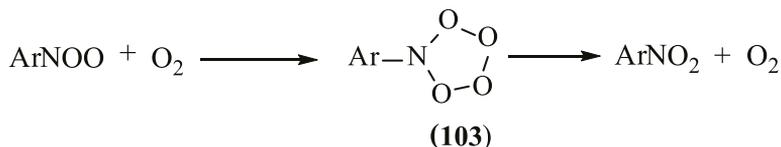


В тех же экспериментальных условиях для данного механизма  $k_{\text{eff}} = k/2$  [159]. Возможно, аналогичная ситуация реализуется и для расходования  $ArNOO$ . При определенных условиях, когда реакция *орто*-циклизации практически или полностью подавляется, один из двух механизмов может объяснить и общий первый порядок по концентрации  $ArNOO$ , и темновой механизм образования  $ArNO_2$  и  $ArNO$ . Очевидно, что для более надежных выводов нужны дополнительные кинетические исследования.

К настоящему времени существуют достаточно многочисленные примеры фотоокислительной трансформации ароматических азидов в про-

дукты, образование которых может быть объяснено только мономолекулярными превращениями нитрозооксидов, коими являются обратимые конформационные переходы изомерных форм этих частиц и необратимая *орто*-циклизация *цис*-формы с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием нитрилоксидов (схемы 16, 17, 19-21, 23, 24, 26–29) [77, 78, 81, 113, 114, 147, 152-154, 156]. Нитрилоксиды могут реагировать с ацетонитрилом, используемым в качестве растворителя, или, при наличии определенных структурных предпосылок, претерпевать дальнейшие внутримолекулярные превращения. В рамках этого механизма объясняется наблюдаемый первый порядок реакции гибели ароматических нитрозооксидов. Таким образом, можно было бы утверждать, что этот механизм расщепления в термических условиях универсален для всех ароматических нитрозооксидов, а нитро- и нитрозосоединения являются продуктами фотохимических реакций этих частиц. Однако такой вывод не позволяет сделать тот факт, что при размораживании стеклообразных матриц, в которых было зарегистрировано образование нитрозооксидов, продуктами оказывались соответствующие нитро- и нитрозосоединения [99, 110, 111]. При размораживании стеклообразного 2-метилтетрагидрофурана, содержащего нитрозооксиды **24**, производные стильбена, продуктами были только нитрозосоединения [109]. Нет сомнения, что в этих случаях трансформация нитрозооксидов в продукты осуществлялась в термических условиях. Кроме того, при фотоокислении 4-*N,N*-диметиламинофенилазида найдено, что соотношение выходов циклопентадиена **60**, продукта мономолекулярных превращений соответствующего нитрозооксида (схема 19), и суммы выходов нитрозо- и нитросоединения зависят от условий проведения реакции: полярности среды, температуры, начальной концентрации азида, интенсивности облучения [154]. В ацетонитриле в условиях импульсного фотолиза при пониженной температуре продуктами реакции являются соответствующие нитрозо- и нитробензол. В гексане при повышенной температуре и низкой начальной концентрации азида в условиях стационарного фотолиза циклопентадиен **60** образуется с выходом 92%. Очевидно, что варьированием условий проведения реакции можно изменять соотношение конкурирующих механизмов расщепления 4-*N,N*-диметиламинофенилнитрозооксида (**49**). Аномально низкие значения предэкспоненциального множителя и энергии активации гибели его изомерных форм, а также значительное увеличение наблюдаемых констант скорости реакции в ацетонитриле, по всей видимости, свидетельствует о существенном вкладе бимолекулярных процессов в наблюдаемые кинетические закономерности (табл. 19, 20), несмотря на то, что формальный кинетический порядок по концентрации **49** остается первым. Возможное объяснение этих закономерностей приведено выше. В то же время, в гексане активационные параметры гибели *цис*- и *транс*-**49** имеют нормальные для мономолекулярных реакций значения:  $\lg A \sim 12$ ,  $E_a \sim 60$  кДж/моль.

Грир с соавторами предполагают, что возможно протекание реакции нитрозооксидов с кислородом с образованием нитросоединений [5]:



Если тетроксазолидин **103** способен распадаться также на нитросоединение и озон, то этим можно было бы объяснить параллельное образование нитро- и нитросоединений при фотоокислении ароматических азидов, в случаях, когда расхождение нитрозооксидов происходит по мономолекулярному закону. К сожалению, интересная и яркая гипотеза пока не находит своего подтверждения. Во-первых, реакция синглетного ArNOO и триплетного молекулярного кислорода должна приводить к триплетному состоянию **103**, поэтому образование синглетных состояний ArNO и озона запрещено по правилу сохранения спина. Во-вторых, даже линейные тетроксиды стабильны при температурах ниже 180 К [160], а термодинамическая вероятность существования циклических полиоксидных структур, да еще в триплетном состоянии, исчезающе мала. Наконец, M06L/6-311+G(d,p) оптимизация строения синглетного и триплетного состояний *N*-фенил-тетроксазолидина (Ar = Ph) приводит к самопроизвольному распаду цикла, что свидетельствует об их нестабильности относительно продуктов распада (PhNO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). Возможно, структура **103** представляет собой переходное состояние изомеризации ArNOO под действием молекулярного кислорода. Это предположение нуждается в проверке как экспериментальными, так и теоретическими методами исследования.

Следует также упомянуть работу Тоскано с сотрудниками [70], в которой методом разрешенной во времени ИК-спектроскопии изучали кинетику образования бензилнитрата при расходе неароматического бензил-*O*-нитрозооксида (**40**) (схема 15). В этом эксперименте также соблюдались термические условия. Порядок изучаемой реакции менялся от первого при низкой начальной концентрации нитрозооксида **40** до второго – при высокой. Это может быть косвенным доказательством образования диоксазиридина с последующей его изомеризацией в нитрат. Если исходить из теоретических исследований, в случае ароматических нитрозооксидов образование диоксазиридинов требует больших энергетических затрат (160–180 кДж/моль) [74, 93, 120] и не может протекать в термических условиях. Энтальпия активации образования диоксазиридинового цикла из метилнитрозооксида также слишком высокая ~190 кДж/моль [107]. Рассчитанная энергия активации Гиббса ( $\Delta G^\ddagger$ ) превращения метил-*O*-нитрозооксида в соответствующий диоксазиридин значительно ниже ~90 кДж/моль [92]. Возможно, для протекания аналогичной реакции бензил-*O*-нитрозооксида требуется еще меньше энергии, поскольку кон-

станта скорости его расходования (образования бензилнитрата) первого порядка имеет довольно большую величину  $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$  [70].

Итак, ароматические нитрозооксиды могут претерпевать различные превращения: при фотохимическом воздействии они образуют соответствующие нитропроизводные, возможно, через образование диоксазиридинового интермедиата; в темновых условиях при пониженных температурах и полярном растворителе возможна реализация бимолекулярного канала гибели  $\text{ArNOO}$  с образованием  $\text{ArNO}_2$  и  $\text{ArNO}$ , однако этот механизм изучен явно недостаточно; наконец, при комнатных и повышенных температурах реализуется нетривиальная реакция *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов, сопровождающаяся разрушением ароматической системы  $\text{ArNOO}$ , образованием нитрилоксидных интермедиатов, способных к дальнейшим каскадным трансформациям в направлении различных гетероциклических структур в зависимости от строения и электронных свойств заместителей в ароматическом кольце исходного нитрозооксида.

## Е. Реакции нитрозооксидов с органическими соединениями

### 1. Соединения с двойной $\text{C}=\text{C}$ связью

Реакционная способность нитрозооксидов по отношению к непредельным соединениям вызывает интерес в свете генетического родства  $\text{RNOO}$  с карбонилксидами и озонем. Действительно, наряду с реакцией [3+2] циклоприсоединения,  $\text{R}_2\text{COO}$  и  $\text{O}_3$  способны к эпоксирированию кратной связи и одноцентровой атаке терминальным атомом кислорода на один из атомов углерода  $\text{C}=\text{C}$  связи с образованием бирадикального интермедиата. По аналогии такие же превращения можно предположить для реакции нитрозооксидов с непредельными соединениями (схема 30).

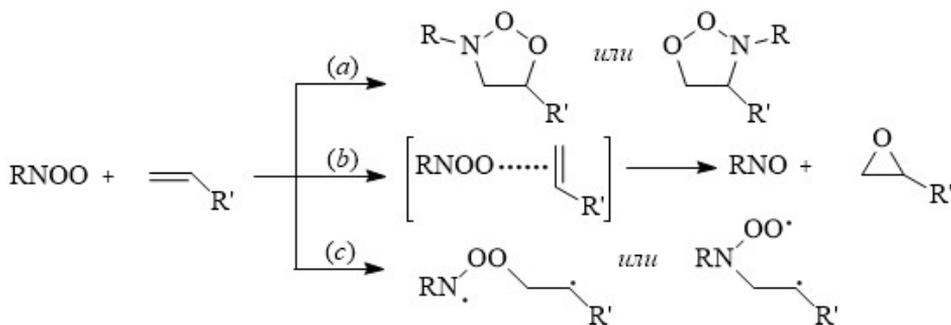


Схема 30. Предполагаемые механизмы взаимодействия нитрозооксидов с непредельными соединениями

Различные направления реакции RNOO с олефинами были проанализированы с помощью DFT и *ab initio* расчетов [47, 161]. В частности, на примере трех тестовых систем – модельной (HNOO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) и двух приближенных к реальным (PhNOO с тетраметилэтиленом и гексен-1) с помощью метода B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) показано, что энергия ПС реакции эпоксицирования минимум на ~50 кДж/моль превышает энергию ПС [3+2] циклоприсоединения [161]. Механизм эпоксицирования (*b*) не характерен для взаимодействия RNOO с олефинами, за исключением электронодефицитного тетрацианэтилена (**104a**) [162], случай который требует отдельного рассмотрения, поскольку в реакции арилнитрозооксидов с этим олефином были обнаружены закономерности, позволяющие сделать вывод об изменении механизма реакции (см. ниже).

В приближении MCQDPT2/6-311+G(3df,2p)//CASSCF(10;9)/6-311G(d) изучена конкуренция направлений (*a*) и (*c*) (схема 26) на примере взаимодействия HNOO с этиленом и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [47]. В табл. 23 приведены результаты вычислений тепловых эффектов и энергий активации конкурирующих каналов.

**Табл. 23.** Энергии активации  $E_a$  и тепловые эффекты  $\Delta_r H^\circ$  (кДж/моль) реакций [3+2] циклизации (*a*) и радикального присоединения (*c*) нитрозооксидов к непредельным соединениям <sup>a</sup>

	HNOO + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HNOO + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	PhNOO + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>b</sup>	PhNOO + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Me <sup>b</sup>
<i>цис</i> -нитрозооксид				
$E_a(a)$	29.1	41.3	36.2	27.7
$\Delta_r H^\circ(a)$	-167.9	-287.5	-165.3	-189.9
$E_a(c)^c$	96.7	60.5	89.4	83.2
$\Delta_r H^\circ(c)^c$	82.2	-4.2	–	–
$E_a(c)^d$	85.9	47.5	106.6	92.1
$\Delta_r H^\circ(c)^d$	71.5	-7.2	97.6	88.9
<i>транс</i> -нитрозооксид				
$E_a(a)$	21.5	36.7	33.4	22.6
$\Delta_r H^\circ(a)$	–	-250.6	-109.4	-131.1
$E_a(c)^c$	78.8	54.9	91.0	88.2
$\Delta_r H^\circ(c)^c$	69.7	-18.2	88.2	–
$E_a(c)^d$	57.3	51.9	93.3	–
$\Delta_r H^\circ(c)^d$	58.0	-7.2	–	–

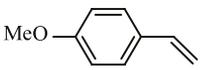
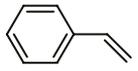
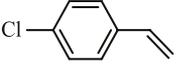
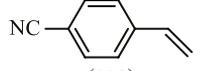
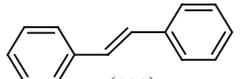
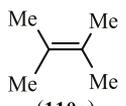
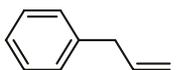
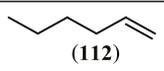
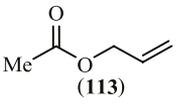
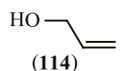
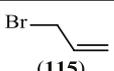
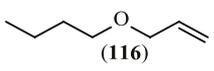
Примечания: <sup>a</sup> Расчет на уровне MCQDPT2/6-311+G(3df,2p)//CASSCF(10;9)/6-311G(d). <sup>b</sup> Энергия рассчитана в приближении MCQDPT2/6-311G(d). <sup>c</sup> Атака терминальным атомом кислорода RNOO. <sup>d</sup> Атака атомом азота RNOO на атом С двойной связи.

В реакции с этиленом и алкенами с электронно-насыщенной двойной связью маловероятно проявление направления (с). Для реакции HNOO – нитрозооксида с выраженными бирадикальными свойствами – с тетрафторэтиленом, у которого понижена электронная плотность на кратной связи, соотношение скоростей реакций (с) и (а) при 298 К составляет  $W_c/W_a = 2-36$  для *цис*-HNOO и 0.06–1.1 для *транс*-HNOO [47] (учтены энтропийные потери при образовании циклического переходного состояния при реализации пути (а)). Для ароматических нитрозооксидов, реагирующих в основном синглетном состоянии, вклад бирадикального направления (с) пренебрежимо мал [47]. В триплетно-возбужденном состоянии PhNOO бирадикальный канал взаимодействия с олефинами доминирует [161]. Анализ реакционной способности HNOO в сравнении с H<sub>2</sub>COO и озоном позволяет сделать вывод [47], что разность энергий активации бирадикального направления и циклоприсоединения к этилену  $\Delta E_{c-a}$  соответствует особенностям электронного строения этих частиц и закономерно изменяется в ряду H<sub>2</sub>COO – HNOO – OOO: 86.2 [163] – (40–72) [47] – 20.9 [164] кДж/моль.

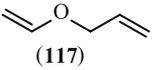
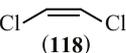
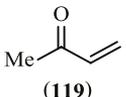
Стабилизация 4π-электронной системы нитрозооксида 6π-ароматической системой усиливает цвиттер-ионную природу арилнитрозооксида, нитрозооксиды в основном синглетном состоянии являются типичными 1,3-диполями, для которых характерна реакция [3+2]-циклоприсоединения по кратным связям [165].

Кинетические закономерности реакции ароматических нитрозооксидов с различными олефинами в ацетонитриле были изучены методом импульсного фотоллиза [116, 166, 167]. При добавлении олефина константа скорости  $k_{cis}$  пятипараметрового уравнения (3.1) практически не изменяется, тогда как  $k_{trans}$  линейно растет с увеличением концентрации добавки. На основании этого был сделан вывод, что в реакцию с олефинами вступает только *транс*-форма нитрозооксидов, а *цис*-форма расходуется в мономолекулярной реакции [116, 167]. Позднее было установлено, что *цис*-форма также вступает в реакцию с олефином, но, поскольку  $k_{trans} < k_{cis}$ , при относительно малых концентрациях добавленного олефина гибель *транс*-формы ArNOO заметно ускоряется, тогда как реакция *цис*-ArNOO с олефином все еще проигрывает конкуренцию его *орто*-циклизации. Это создает иллюзию инертности *цис*-изомера ArNOO по отношению к олефину. Константы скорости реакции *транс*-изомеров ряда замещенных фенилнитрозооксидов с олефинами приведены в табл. 24. Зависимость логарифма константы скорости реакции от *пара*-σ-констант Гаммета заместителей в молекуле нитрозооксида имеет положительный наклон для всех олефинов. Величина константы реакционной серии ρ в зависимости от строения олефина меняется в довольно широком диапазоне от 1.1 до 2.3 (табл. 25). Исключением является 4-цианостирол (**108**), для которого зависимость Гаммета имеет U-образный характер с минимумом, приходящимся на незамещенный фенилнитрозооксид [167] (табл. 24).

Табл. 24. Константы скорости реакции транс-изомеров фенолнитрозооксидов ( $R-C_6H_4-NOO$ ) с олефинами ( $k_{от} \times 10^{-2}$ , л/моль·с) в ацетонитриле,  $294 \pm 2$  К [116, 166, 167].<sup>a</sup>

Олефин, R =	4-MeO	4-Me	H	4-Cl	4-Br	3-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>	$-\epsilon_{\pi}$ (эВ)
 (105)	1.44		8.0	20.4				
 (106)	1.1	1.6	2.6	8.8	8.1	107	120	8.11
 (107)	1.43		4.5	10.8				
 (108)	9.1		6.4	13.1				
 (109)		11.5	15.0			310	440	7.34
 (110a)	0.64	1.26	1.4		10.9	66.5	173	8.59
 (111)		0.093	0.155			3.5	3.1	9.76
 (112)		0.072	0.112		0.286	2.3	3.5	9.46
 (113)			0.092			1.32		9.87
 (114)			0.172			1.3		9.85
 (115)		0.086	0.086			0.73		10.10
 (116)			0.023			0.231		9.67

Окончание таблицы 24

Олефин, R =	4-MeO	4-Me	H	4-Cl	4-Br	3-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>	-ε <sub>π</sub> (эВ)
 (117)						0.023		9.75
 (118)			0.0052			0.023	0.030	9.94
 (119)	1.00	1.40	1.60		3.0		15.0 <sup>b</sup>	10.54

<sup>a</sup> Константы скорости определялись с ошибкой не более 10%. <sup>b</sup> Суммарная величина для *цис*- и *транс*-изомеров данного нитрозооксида.

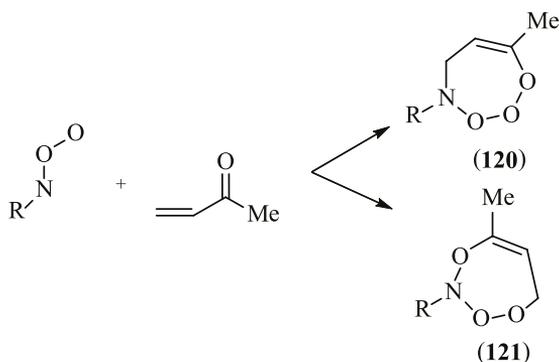
Если рассматривать величины констант скорости реакции *транс*-изомеров AgNOO в зависимости от электронных свойств заместителя в ароматическом кольце стирола (табл. 24; олефины **105-108**), то обращает на себя внимание тот факт, что электронодонорный и электроноакцепторные заместители увеличивают реакционную способность олефина. В данном случае *транс*-нитрозооксиды проявляют амбифильную природу, то есть в зависимости от строения сореагента ведут себя как электрофильные или как нуклеофильные частицы [167].

**Табл. 25.** Константы реакционных серий  $\rho$  зависимостей Гаммета ( $\lg k_{\text{от}}$  vs. *para*- $\sigma$ -констант заместителя в ароматическом кольце нитрозооксида)

Олефин	$\rho$	$r$
<b>105</b>	2.3 ± 0.3	0.993
<b>106</b>	2.03 ± 0.07	0.995
<b>107</b>	1.77 ± 0.05	0.9996
<b>108</b>	1.7 ± 0.1	0.997
<b>109</b>	2.2 ± 0.2	0.990
<b>110a</b>	1.7 ± 0.1	0.996
<b>111</b>	1.80 ± 0.08	0.997
<b>119</b>	1.10 ± 0.08	0.990

Влияние структуры олефинов на скорость их реакции с нитрозооксидами было охарактеризовано корреляцией между константой скорости и энергией молекулярных орбиталей с максимальным вкладом атомных орбиталей атомов углерода C=C-связи,  $\epsilon_{\pi}$ , которые в рамках теоремы Купманса с противоположным знаком равны соответствующим потенциалам ионизации

олефинов (табл. 24). Величина константы скорости уменьшается с ростом абсолютного значения  $\varepsilon_{\pi}$ , что указывает на перенос электронной плотности с  $\pi$ -орбитали С=C связи на нитрозооксид в лимитирующей стадии реакции. Из этой корреляции выпадает метилвинилкетон (**119**) (табл. 24) [116]. Константы скорости реакции нитрозооксидов с этим олефином значительно превышают константы скорости реакции с олефинами, имеющими близкие значения потенциалов ионизации, что может свидетельствовать об изменении механизма реакции. Грир с соавторами [5] делают предположение, что в этом случае возможно образование 4,5-дигидро-1,2,3,4-триоксазепина (**120**) и/или 4,5-дигидро-1,2,4,3-триоксазепина (**121**):

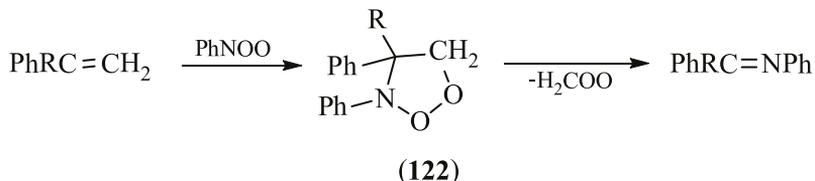


Однако существует ряд аргументов не в пользу предложенного механизма. Во-первых, данная реакция соответствует  $[4\pi+4\pi]$ -циклоприсоединению, которое в термических условиях запрещено по орбитальной симметрии. Во-вторых, соединения **120** и **121** содержат четыре ковалентно связанных электроотрицательных атома и структурно схожи с органическими тетроксидами, которые чрезвычайно лабильны: область термической стабильности этих соединений ниже  $100^\circ\text{C}$  [160]. Циклические тетроксиды, которые еще менее стабильны, не могут быть получены вообще. Это подтверждается теоретическими расчетами с использованием теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p) [168]. В обеих структурах **120** и **121** пероксидная связь почти разорвана: межатомное расстояние  $1.94 \text{ \AA}$  в **120** (2,3-O-O) и  $1.86 \text{ \AA}$  в **121**. Наконец, изменение энергии Гиббса при образовании **120** и **121** составляет  $+100$  и  $+40$  кДж/моль, соответственно, то есть самопроизвольное образование циклов невозможно с точки зрения термодинамики.

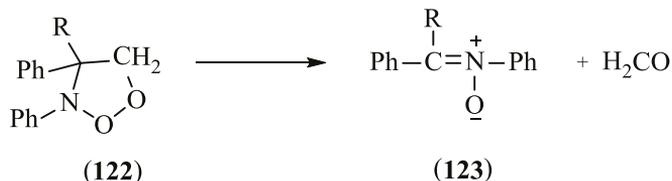
Электрофильная природа нитрозооксидов в реакции с электронно-насыщенными олефинами полностью подтверждается данными квантово-химических расчетов [47, 161]. Соотношение химических потенциалов ( $\mu(\text{олефин}) > \mu(\text{RNOO})$ ), энергии граничных МО, распределение электронной плотности в ПС дают теоретический базис выводам, сделанным из анализа экспериментальных данных [116, 166, 167]. Отмечается [47] совпадение расчетного значения энергии активации для реакции  $\text{PhNOO} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Me}$  ( $39.0$  кДж/моль), полученное с учетом эффектов сольватации

(COSMO), с экспериментальной величиной ( $38 \pm 2$  кДж/моль) для реакции PhNOO с гексеном-1 [166].

Были изучены продукты реакции фенолнитрозооксида со стиролом [126, 167] и  $\alpha$ -метилстиролом [126] в условиях стационарного фотолиза фенилазида в присутствии кислорода. В продуктах реакции был обнаружен имин, и это дало возможность предположить, что реакция протекает в соответствии с уравнением:



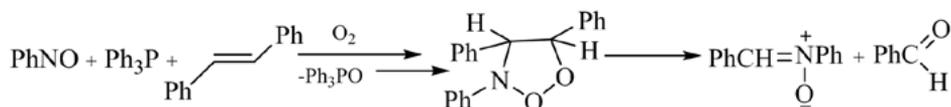
В реакционной массе были также найдены *N*-фенилбензамид (PhNHC(O)Ph) и *N,N*-дифенилформамид (Ph<sub>2</sub>NC(O)H), которые можно отнести к продуктам взаимодействия карбонилоксида H<sub>2</sub>COO с имином в клетке растворителя [167]. Однако результаты теоретического анализа этого направления реакции приводят к другим выводам [47, 161]. Несмотря на то, что приведенная гипотеза объясняет образование иминогруппы, допущение о разрыве N-O связи в диоксазолидине выглядит спорным, поскольку в этом случае должен генерироваться энергонасыщенный, высокореакционный интермедиат – карбонилксид. Более вероятным представляется распад *эндо*-пероксидной связи, как это происходит, например, в замещенных 5*H*-1,2,3-диоксазолах при образовании нитрилоксидов из ArNOO [147, 154, 156]:



Кроме того, разрыв O-O связи в диоксазолидине **122** должен приводить к образованию стабильных продуктов – нитрона и кетона (альдегида), что делает эту реакцию термодинамически более выгодной. Действительно, согласно результатам теоретических расчетов [161], и термодинамически ( $\Delta\Delta_f H_{298} = 150\text{--}244$  кДж/моль), и кинетически ( $\Delta E_a = 90\text{--}160$  кДж/моль) значительно более выгодным является распад 1,2,3-диоксазолидина с синхронным разрывом C-C и O-O связей. Однако нитрон **123** в продуктах реакции обнаружен не был [167]. Было предложено [47] альтернативное объяснение экспериментальных результатов [126, 167], согласно которому на состав продуктов решающее влияние оказывает стационарный фотолиз реакционной системы. Отсутствие нитрона в продуктах стационарного фотолиза системы PhN<sub>3</sub> – PhCH=CH<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> может быть объяснено фотолабильностью этих соединений [161]. В частности, при фотолизе *N*, $\alpha$ -дифенилнитрона воз-

можно образование *N,N*-дифенилформамида и *N*-фенилбензамида, найденных среди продуктов стационарного фотолиза упомянутой системы [167].

Таким образом, исследование продуктов реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями целесообразно проводить в условиях, снижающих вероятность реакции нитрена с олефином, а также препятствующих фотолитическому превращению нитронов, т.е. при темновой генерации нитрена. Действительно, при добавлении трифенилфосфина к смеси нитрозобензола и *транс*-стильбена в ацетонитриле, насыщенном кислородом, по окончании реакции в качестве основных были найдены *N,α*-дифенилнитрон, бензальдегид и фосфиноксид [169]. То есть в термических условиях реакция протекает в соответствии со следующей схемой:



### а. Тетрацианэтилен

Как отмечалось выше, поведение арилнитрозооксидов в реакции с тетрацианэтиленом (**104a**) характеризуется рядом особенностей [162]. Константы скорости реакции фенилнитрозооксида и его *para*-замещенных аналогов с **104a** в ацетонитриле, измеренные методом импульсного фотолиза, приведены в табл. 26.

**Табл. 26.** Константы скорости реакции изомерных форм фенилнитрозооксидов с тетрацианэтиленом (ацетонитрил, T = 295 ± 2 K)

4-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NOO	Изомер	k, л/моль·с
R = Me <sub>2</sub> N ( <b>49</b> )	<i>цис</i>	(3.1 ± 0.1) × 10 <sup>9</sup>
	<i>транс</i>	(3.3 ± 0.3) × 10 <sup>9</sup>
R = MeO ( <b>51</b> )	<i>цис</i>	(2.66 ± 0.04) × 10 <sup>6</sup>
	<i>транс</i>	(5.0 ± 0.4) × 10 <sup>5</sup>
R = Me ( <b>68</b> )	<i>цис</i>	–
	<i>транс</i>	(3.9 ± 0.1) × 10 <sup>3</sup>
R = H ( <b>72</b> )	<i>цис</i>	–
	<i>транс</i>	(3.2 ± 0.2) × 10 <sup>3</sup>
R = Br ( <b>73</b> )	<i>цис</i>	–
	<i>транс</i>	(4.1 ± 0.2) × 10 <sup>2</sup>

Природа заместителя оказывает колоссальное влияние на реакционную способность нитрозооксидов: величина константы скорости в данном ряду меняется на семь (!) порядков, а сильные электронодонорные заместители

ли делают активной даже обычно инертную в бимолекулярных реакциях *цис*-форму  $\text{ArNOO}$ . Зависимость логарифма константы скорости от  $\sigma$ -констант *пара*-заместителей в молекуле нитрозооксида по шкале Гаммета для *транс*-изомеров линейна ( $r = 0.97$ ) с очень высоким значением реакционного параметра  $\rho = -7 \pm 1$ . Таким образом, в данном случае фенолнитрозооксиды проявляют нуклеофильный характер.

Механизм реакции исследован с использованием теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (ацетонитрил). В ходе взаимодействия *цис*- и *транс*-нитрозооксидов **49**, **51**, **68**, **72**, **73** с тетрацианэтиленом (**104a**) возможно также образование предреакционного комплекса, стабилизированного за счет частичного переноса электронной плотности от нитрозооксида к олефину. Строение этого комплекса благоприятно для [3+2]-циклоприсоединения  $\text{ArNOO}$  к двойной связи **104a**, характерного для реакции ароматических нитрозооксидов с алкенами [47, 161] (см. выше). Одним из вероятных направлений взаимодействия реагентов является одноцентровая атака терминального атома кислорода нитрозооксида на один из атомов углерода двойной связи **104a**. В переходном состоянии этого взаимодействия ПС1, как для *цис*-, так и для *транс*- $\text{ArNOO}$  происходит заметное удлинение O-O-связи, в долине продуктов реакции она разрывается, при этом образуются нитрозобензол **124** и эпоксид **125** (схема 31). Изменение энтальпии и свободной энергии Гиббса превращений приведены в табл. 27.

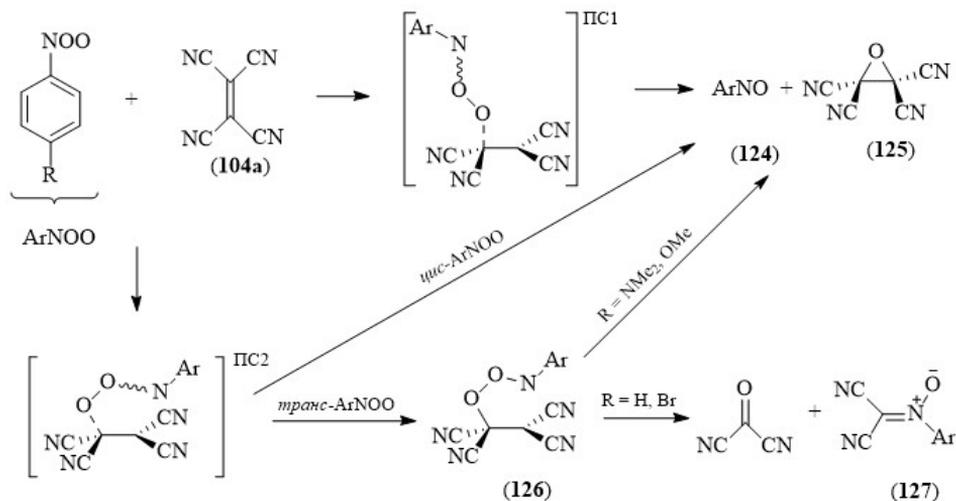


Схема 31. Реакция ароматических нитрозооксидов с тетрацианэтиленом

Локализация переходного состояния (ПС2, схема 31) несинхронного последовательного присоединения  $\text{ArNOO}$  к **104a** приводит к структуре, в которой связь C-O уже практически сформирована ( $r(\text{C-O}) \sim 1.7 \text{ \AA}$ ), в то время как межатомное расстояние  $\text{C}\cdots\text{N}$  составляет 2.6–2.8  $\text{ \AA}$  для *транс*- $\text{ArNOO}$

и 2.9–3.2 Å для *цис*-ArNOO. При взаимодействии PhNOO с этиленом, пропиеном [47] и гексеном [161] межатомные расстояния C...O и C...N в переходном состоянии примерно одинаковы, что соответствует синхронному (согласованному) [3+2]-циклоприсоединению ArNOO.

**Табл. 27.** Активационные термодинамические параметры двух направлений реакции изомерных форм фенилнитрозооксидов с тетрацианэтиленом (кДж/моль)

4-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NOO	ПС1		ПС2	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
<i>цис</i> -изомер				
H	37.5	43.7	41.9	54.7
Br	34.3	34.7	37.9	46.1
Me	30.0	30.9	35.2	43.8
MeO	23.5	26.5	26.1	33.5
Me <sub>2</sub> N	11.9	14.1	12.4	16.2
<i>транс</i> -изомер				
H	47.3	51.6	25.6	38.8
Br	42.6	47.9	22.7	33.7
Me	38.8	43.8	20.7	33.4
MeO	28.6	31.3	13.1	22.0
Me <sub>2</sub> N	15.5	16.3	3.4	8.5

Динамика реакционной системы после преодоления ПС2 для *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксидов различна. Сканирование ППЭ системы *цис*-ArNOO + **104a** по внутренней координате реакции свидетельствует, что *цис*-ПС2 трансформируется в эпоксид **125** и нитрозобензол **124** (схема 31). В случае *транс*-изомеров ArNOO после преодоления седловой точки ППЭ образуется метастабильный интермедиат **126**, представляющий собой продукт одностороннего присоединения (схема 31). Он способен расходоваться по двум параллельным каналам. Один из них через переходное состояние ПС3 приводит к нестабильному пятичленному циклу, самопроизвольно распадающемуся на дицианкарбонил и нитрон **127**. Это направление реакции *транс*-ArNOO с олефином **104a** является асинхронным последовательным [3+2]-циклоприсоединением. Энергия активации второй стадии [3+2]-циклизации сильно зависит от природы заместителя в нитрозооксиде (табл. 28). Электронодонорные заместители повышают активационный барьер ПС3 до значительных величин. Вторым каналом расходования интермедиата **126** является разрыв связи

О-О через переходное состояние ПС4 с образованием продуктов **124** и **125** (схема 31). Свободная энергия активации этой стадии не зависит от природы заместителя в нитрозооксиде и составляет ~30 кДж/моль (табл. 28).

**Табл. 28.** Активационные термодинамические параметры двух направлений гибели интермедиата **126** (кДж/моль)

<i>транс</i> -Изомер 4-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NOO	ПС3		ПС4	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
H	7.7	13.0	32.2	29.9
Br	12.3	19.1	32.9	32.1
Me	17.0	25.0	32.1	32.7
MeO	32.3	37.3	32.2	29.6
Me <sub>2</sub> N	68.5	75.7	31.8	30.5

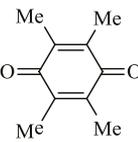
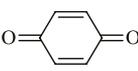
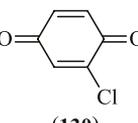
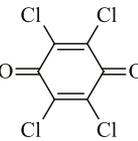
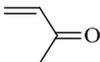
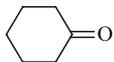
Таким образом, *цис*- и *транс*-изомеры ArNOO по-разному реагируют с тетрацианэтиленом, а электронные свойства *пара*-заместителя существенно влияют на механизм процесса. Если реализуется одноцентровое нуклеофильное присоединение через переходное состояние ПС1, *цис*-ArNOO более реакционноспособны (табл. 27). Значительное снижение активационного барьера при наличии электронодонорного заместителя в нитрозооксиде объясняет высокие экспериментальные константы скорости реакции для *цис*-изомеров 4-Me<sub>2</sub>N- (**49**) и 4-MeO-замещенных (**51**) фенолнитрозооксидов (табл. 26). По результатам расчетов константы скорости реакции для остальных *цис*-ArNOO оценены как  $\leq 10^3$  л/моль·с, что при использованных концентрациях **104a** ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/л) не позволило достоверно зафиксировать рост эффективной константы скорости расходования *цис*-изомеров в присутствии добавок **104a**.

При реализации формально двухцентрового механизма реакции с седловой точкой ПС2 *транс*-изомеры ArNOO активнее *цис*-изомеров, причем энергия ПС2 сравнима с энергией ПС1 обоих изомеров (табл. 27). Из этого следует, что абсолютная реакционная способность *цис*- и *транс*-изомеров ArNOO в реакции с олефином **104a** должна быть примерно одинакова, что и наблюдалось экспериментально для нитрозооксидов **49** и **51** (табл. 21). Переходное состояние ПС2 трансформируется в метастабильный интермедиат **126**, дальнейшее превращение которого определяется электронными свойствами *пара*-заместителя в нитрозооксиде. Сравнение величин активационных барьеров ПС3 и ПС4 (табл. 28) свидетельствует, что при наличии сильных электронодонорных заместителей в *транс*-ArNOO интермедиат **126** будет преимущественно распадаться по О-О-связи, в противном случае вероятно его циклизация (схема 31).

## b. Бензохиноны

Было исследовано влияние соседней карбонильной группы на реакционную способность двойной связи C=C в реакции с фенолнитрозооксидами [168]. Кинетика реакции изомерных форм фенолнитрозооксида (72), 4-метокси- (51), 4-метил- (68), 4-бромфенолнитрозооксида (73) с бензохинонами 128-131 в ацетонитриле при комнатной температуре была изучена методом импульсного фотолиза. Величины констант скорости приведены в табл. 29.

Табл. 29. Константы скорости реакции (л/моль·с) изомеров 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO с бензохинонами и модельными субстратами (ацетонитрил, 295 К)

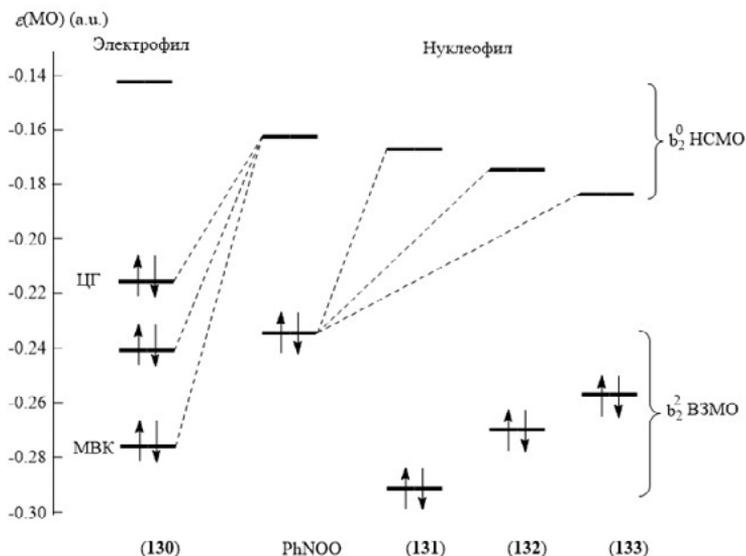
Субстрат	Изомер	R = MeO	Me	H	Br
 (128)	<i>цис</i>	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^3$	— <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>
	<i>транс</i>	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^3$	— <sup>a</sup>	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^3$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^3$
 (129)	<i>цис</i>	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^3$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^3$	$(3.9 \pm 1.3) \times 10^3$
	<i>транс</i>	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^3$	$(9.7 \pm 0.2) \times 10^2$	$(5.6 \pm 0.1) \times 10^2$	$(5.7 \pm 0.1) \times 10^2$
 (130)	<i>цис</i>	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^4$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^4$	— <sup>b</sup>	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^3$
	<i>транс</i>	$(6.2 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^3$	$(8.7 \pm 0.3) \times 10^2$	$(7.0 \pm 0.1) \times 10^2$
 (131)	<i>цис</i>	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^5$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^4$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$\sim 5 \times 10^2$
	<i>транс</i>	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^4$	$(8.1 \pm 0.2) \times 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^2$
	<i>транс</i>	$1.0 \times 10^2$	$1.4 \times 10^2$	$1.6 \times 10^2$	$3.0 \times 10^2$
	<i>транс</i>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	$0.8 \pm 2$	— <sup>b</sup>
	<i>цис</i>	$22 \pm 5$	— <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>
	<i>транс</i>	$4.4 \pm 0.1$	— <sup>a</sup>	$29.7 \pm 0.5$	$67 \pm 1$

<sup>a</sup> Не измерялось. <sup>b</sup> В области использованных концентраций субстрата величина константы скорости слишком мала для надежного измерения.

Электрофильные свойства нитрозооксиды проявляют только в реакции с дурохином (128). Во всех остальных случаях электронодонорные заместители в молекуле нитрозооксида увеличивают реакционную способность обеих изомерных форм по отношению к бензохинонам, причем величина константы скорости для *цис*-изомеров выше, чем для *транс*-изомеров.

Высокие значения констант скорости реакции бензохинонов с фенилнитрозооксидами обусловлены влиянием карбонильной группы, сопряженной с реакционным центром – двойной связью C=C. Действительно, изолированная двойная связь в циклогексене и карбонильная группа в циклогексаноне малоактивны в реакции с обеими изомерными формами (табл. 29). Как отмечалось выше, величины констант скорости реакции метилвинилкетона с *транс*-изомерами фенилнитрозооксидов выпадают из корреляции с энергией молекулярных орбиталей с максимальным вкладом атомных орбиталей атомов углерода C=C-связи ( $\epsilon_{\pi}$ ), которая служит мерой электронодонорной природы ненасыщенных соединений. Реакционная способность метилвинилкетона по отношению к *транс*-AgNOO значительно выше, чем можно было бы ожидать, исходя из величины  $\epsilon_{\pi}$  этого олефина. Электрофильная природа *транс*-AgNOO в данной реакции сохраняется (табл. 29). Таким образом, соседство карбонильной группы с C=C-связью значительно увеличивает реакционную способность кратной связи, причина этого эффекта обсуждается в следующем разделе.

Реакционная способность большинства химических трансформаций определяется природой граничных орбиталей реагентов. Теоретическими методами была получена энергетическая картина, находящаяся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (рис. 20). Известно, что перенос электронной плотности в переходном состоянии с реагента на реагент происходит в направлении наименьшей разности в энергиях их граничных орбиталей. Для дурохинона (128) рассчитано:  $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{НСМО-PhNOO}) - \epsilon(\text{ВЗМО-128}) = 0.0785$  а.у., что немного меньше, чем  $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{НСМО-128}) - \epsilon(\text{ВЗМО-PhNOO}) = 0.0895$  а.у. Это соответствует электрофильной природе AgNOO в реакции с 128. Сходная природа взаимодействия имеет место для метилвинилкетона и циклогексена.

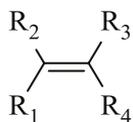


**Рис. 20.** Энергии граничных орбиталей ВЗМО и НСМО (в атомных единицах) *цис*-изомера фенилнитрооксида и бензохионов **128–131**, энергии ВЗМО метилвинилкетона (МВК) и циклогексена (ЦГ), согласно результатам расчетов методом M06L/6-311+G(d,p)

Для бензохионов **129–131** разность  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(\text{НСМО-129-131}) - \varepsilon(\text{ВЗМО-PhNOO}) = 0.0509 - 0.0676$  а.е. значительно меньше, что определяет выраженную нуклеофильную природу реакции нитрооксидов с этими хинонами.

### с. Механизм реакции как функция строения ArNOO и непредельного соединения

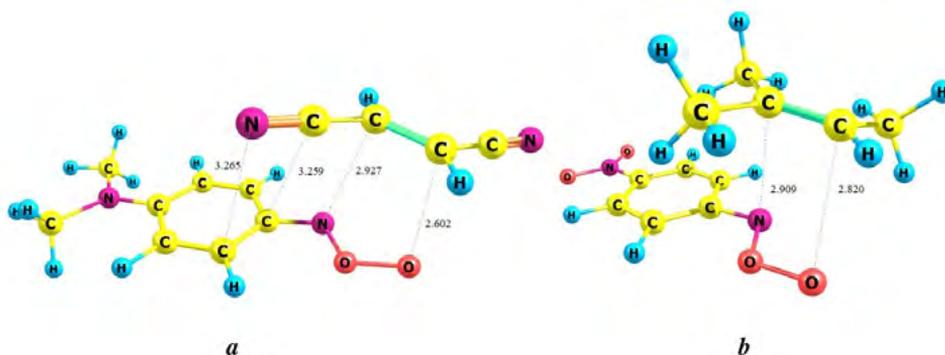
В описанных выше работах была изучена реакционная способность ArNOO и непредельных соединений различного строения, с широкой вариацией электронных свойств заместителей как при двойной связи, так и в ароматическом кольце арилнитрооксида – от сильных доноров до сильных акцепторов. Изложенный выше экспериментальный материал и результаты теоретического моделирования нуждаются в обобщении. Механизм реакции изучали с помощью M06L/6-311+G(d,p) расчетов [170] на примере двух модельных ArNOO – 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO, с *para*-заместителем, проявляющим сильные электронодонорные (R = Me<sub>2</sub>N-, **49**) или электроноакцепторные свойства (R = -NO<sub>2</sub>, **34**). В качестве сореагентов выбран исчерпывающий модельный ряд олефинов – этилен (**110f**) и его производные с заместителями донорной (-Me, **110a-e**) и акцепторной (-CN, **104a-e**) природы:



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Шифр
+	+	+	+	<b>104a, 110a</b>
+	+	+	-H	<b>104b, 110b</b>
+	-H	+	-H	<b>104c, 110c</b>
+	+	-H	-H	<b>104d, 110d</b>
+	-H	-H	-H	<b>104e, 110e</b>
-H	-H	-H	-H	<b>110f</b>

*i. Ключевые структуры и энергия взаимодействия реагентов*

Тщательное DFT-сканирование ППЭ реагирующей системы **49**, **34** – **104a-e**, **110a-f** выявило ключевые стационарные точки поверхности реакции – переходные состояния (ПС) и сравнительно прочные межмолекулярные комплексы  $\text{AgNOO} \cdots \text{OI}$  (OI – олефин). Основной структурный мотив комплексов – координация  $\text{AgNOO}$  и OI в параллельных плоскостях друг над другом (рис. 21). Наблюдаемая в большинстве случаев стэкинг-конформация комплексов обусловлена взаимодействием  $4\pi$ -электронной системы нитрозооксида с  $\pi$ -связью олефина. Наряду с основным взаимодействием в ряду CN-замещенных олефинов **104a-e** проявляется еще один стекинг-контакт между  $\pi$ -системами нитрильной группы олефина и ароматического кольца нитрозооксида (рис. 21a), что ожидается увеличивает энергию связывания реагентов (табл. 30).



**Рис. 21.** Предреакционные комплексы *транс*-изомеров **49** с фумаронитрилом (**104c**) (a) и **34** с триметилэтиленом (**110b**) (b). Расчет M06L/6-311+G(d,p) + GD3, межатомные расстояния даны в Ангстремах

Энергии образования комплексов демонстрируют закономерности, определяемые электронными свойствами реагентов. Наименее стабильный комплекс ( $\Delta H^\circ \sim -7$  кДж/моль) образует незамещенный этилен **110f**. С ростом числа как донорных метильных, так и акцепторных нитрильных за-

местителей  $\Delta H^\circ$  уменьшается в обоих рядах комплексов олефинов с **49** и **34**. При этом электрондефицитные алкены **104a-e** образуют более прочные комплексы с **49**: диапазон изменения энтальпии  $-30 \div -60$  кДж/моль по сравнению с диапазоном  $-25 \div -40$  кДж/моль для комплексов нитрозооксида с акцепторным заместителем **34**. В ряду электрон-насыщенных этиленов закономерность изменения  $\Delta H^\circ$  обратная, но существенно менее выраженная: комплексы алкенов с **34** несколько прочнее, чем с **49** (см. данные для **110b-d** в табл. 30). Важно отметить, что строение комплексов благоприятно для дальнейшего взаимодействия AgNOO с олефином, т.е. найденные структуры можно характеризовать как предреакционные комплексы (PreRC).

Обнаруженная структурная закономерность, влияющая на реакционную способность (донорные олефины эффективно реагируют с акцепторным нитрозооксидом и наоборот), свидетельствует о важности электронных эффектов в исследуемом взаимодействии и проявляется еще более выраженно при расчете активационных барьеров реакции **49**, **34** с **104a-e**, **110a-f** (табл. 30). Величина  $\Delta H^\ddagger$  рассчитана относительно суммарной энтальпии изолированных реагентов, и во многих случаях она меньше нуля, но всегда больше  $\Delta H^\circ$ . Данный результат соответствует профилю ППЭ, представленному на рис. 22, и формально-кинетическому описанию реакции, согласно которому наблюдаемая константа скорости равна  $k_{\text{eff}} = k_+$  для случая прочного и высокореакционноспособного комплекса (рис. 22a), либо  $k_{\text{eff}} = K_{\text{eq}} \times k_r$  для слабосвязанного комплекса, претерпевающего необратимую трансформацию с высокой энтальпией активации (рис. 22b).

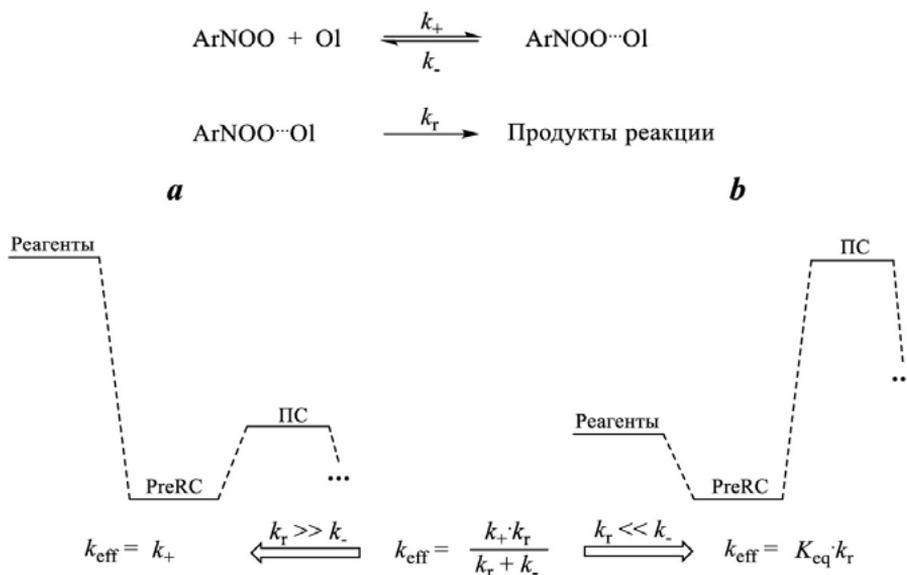


Рис. 22. Схематическое представление возможных профилей ППЭ для реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами

**Табл. 30.** Энергетические ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , кДж/моль;  $EA$ ,  $IP$ , eV;  $\Delta\epsilon$ , а.у.) и структурные ( $\Delta r$ , Å) характеристики взаимодействия ароматических нитрозооксидов **49**, **34** с модельными олефинами

Олефин	$\Delta H^{\circ a}$	$\Delta G^{\circ a}$	$\Delta H^{\ddagger b}$	$\Delta G^{\ddagger b}$	$\Delta r^c$	$\Delta\epsilon_1^d$	$\Delta\epsilon_2^d$	$\Delta q^e$	$EA^f$	$IP^f$
<i>транс</i> -4-Me <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO										
<b>104a</b>	-60.9	-15.5	-42.5	15.1	0.94	0.022	-0.191	-0.369	3.27 <sup>g</sup>	11.77
<b>104b</b>	-62.5	-12.0	-57.8	0.9	0.85	-0.009	-0.178	-0.252	2.32	11.06
<b>104c</b>	-39.4	-0.1	-8.5	49.3	0.77	-0.045	-0.162	-0.089	1.23 <sup>h</sup>	11.16
<b>104d</b>	-52.3	-5.8	-45.1	11.1	0.74	-0.053	-0.166	-0.161	1.02	10.96
<b>104e</b>	-29.5	13.4	-11.2	46.6	0.74	-0.098	-0.144	-0.024	-0.35 <sup>i</sup>	10.91
<b>110f</b>	-7.7	20.6	31.7	85.2	0.21	-0.161	-0.125	0.202	-1.99	10.55
<b>110e</b>	-17.0	25.2	26.7	80.2	0.13	-0.173	-0.105	0.233	-1.90	9.71
<b>110d</b>	-16.6	25.9	23.9	82.5	0.42	-0.177	-0.093	0.252	-1.83	9.16
<b>110c</b>	-15.6	25.7	17.6	76.5	0.25	-0.184	-0.088	0.274	-1.81	9.02
<b>110b</b>	-22.1	21.0	8.7	68.6	0.32	-0.188	-0.077	0.290	-1.79	8.56
<b>110a</b>	-32.2	20.4	0.5	64.9	0.28	-0.186	-0.068	0.284	-1.92	8.17
<i>транс</i> -4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO										
<b>104a</b>	-30.2	11.3	4.2	60.3	0.75	-0.050	-0.131	-0.091		
<b>104b</b>	-40.5	3.0	-20.8	35.2	0.69	-0.082	-0.117	-0.046		
<b>104c</b>	-26.6	13.4	2.5	58.1	0.52	-0.117	-0.102	0.077		
<b>104d</b>	-36.9	5.8	-23.7	31.1	0.67	-0.125	-0.105	-0.011		
<b>104e</b>	-24.8	18.1	-11.4	45.1	0.56	-0.170	-0.084	0.113		
<b>110f</b>	-6.9	27.5	6.5	60.0	0.19	-0.233	-0.064	0.243		
<b>110e</b>	-13.1	25.3	-1.1	55.8	0.32	-0.245	-0.045	0.290		
<b>110d</b>	-21.5	23.1	-6.7	49.5	0.43	-0.249	-0.033	0.320		
<b>110c</b>	-24.2	21.4	-13.1	43.5	0.25	-0.256	-0.028	0.328		
<b>110b</b>	-29.8	16.3	-21.6	41.2	0.36	-0.260	-0.017	0.357		
<b>110a</b>	-34.1	19.6	-32.6	29.6	0.30	-0.258	-0.008	0.352		

<sup>a</sup> Энтальпия и свободная энергия Гиббса образования комплекса; <sup>b</sup> Термодинамические активационные параметры, рассчитанные относительно исходных соединений; <sup>c</sup> Разность длин связей C-N и C-O в переходном состоянии; <sup>d</sup> Энергетическая щель между граничными орбиталями ВЗМО(ArNOO) – НСМО(OI) =  $\Delta\epsilon_1$  и ВЗМО(OI) – НСМО(ArNOO) =  $\Delta\epsilon_2$ ; <sup>e</sup> Эффективный суммарный заряд на атомах олефина в переходном состоянии, NBO анализ; <sup>f</sup> Вертикальные величины, M06L/6-311+G(d,p) расчет; <sup>g</sup> Экспериментальное значение 3.160 эВ [171]; <sup>h</sup> Экспериментальное значение 1.249 эВ [172]; <sup>i</sup> Экспериментальное значение 0.0065 эВ [173].

В первом случае реакция протекает с высокой скоростью, практически без активационного барьера. В пределе, скорость реакции лимитируется диффузией реагентов друг к другу и скоростью их пересольватации при образовании прочного предреакционного комплекса. Действительно, кинетические исследования реакции **49** с **104a** методом импульсного фотолиза [162] свидетельствуют о высокой константе скорости реакции,  $k = (3.3 \pm 0.3) \times 10^9$  л/моль·с, что близко или соответствует диффузионному пределу (295 К, растворитель – ацетонитрил). Рассчитанная величина  $\Delta G^\ddagger(\mathbf{49} + \mathbf{104a})$  (табл. 30) качественно согласуется с экспериментальным значением константы скорости, если принять во внимание используемые нами модельные ограничения. Отметим также, что *цис*-изомер **49** взаимодействует с тетрацианэтиленом (**104a**) с близкой константой скорости –  $(3.1 \pm 0.3) \times 10^9$  л/моль·с [162]. Характерно, что нитрозооксид с акцепторным заместителем реагирует значительно медленнее: в цитируемой работе приведено значение  $k = (4.1 \pm 0.2) \times 10^2$  л/моль·с для взаимодействия *транс*-изомера 4-бромфенилнитрозооксида с **104a**. Наблюдаемая тенденция снижения реакционной способности ArNOO при взаимодействии **104a** с электрон-дефицитными нитрозооксидами воспроизводится DFT расчетами –  $\Delta G^\ddagger(\mathbf{49} + \mathbf{104a}) \ll \Delta G^\ddagger(\mathbf{34} + \mathbf{104a})$ .

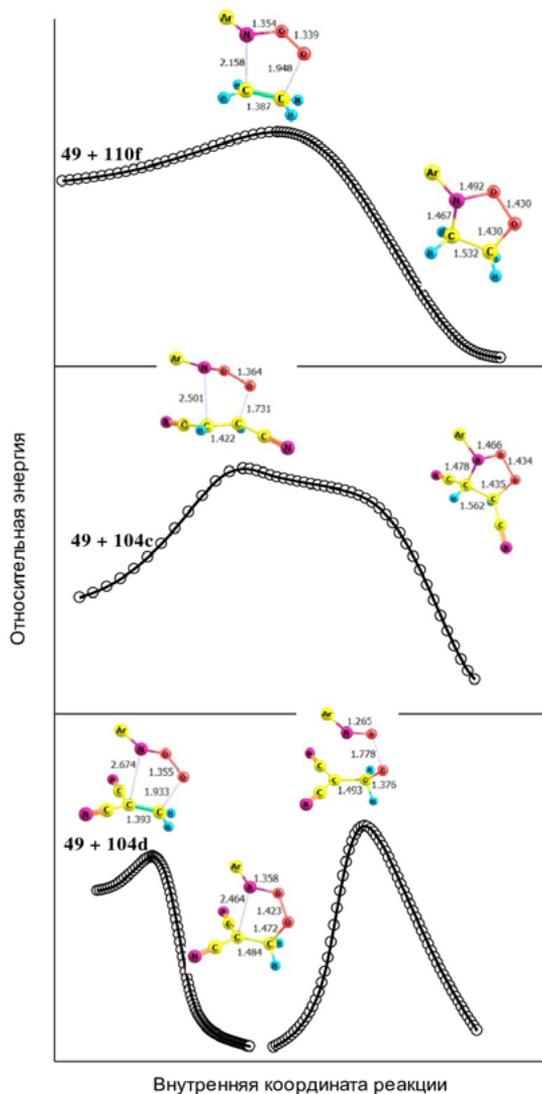
Для профиля ППЭ типа *b* (рис. 22) реакция ArNOO с олефином является активационной, а наблюдаемая константа скорости определяется в основном высотой барьера элементарной стадии (*r*). Такой профиль ППЭ следует ожидать для реакции ArNOO с олефинами, имеющими низкое или отрицательное электронное сродство. Реакционные пары такого типа изучены в работе [166]: диапазон изменения констант скорости составлял от 0.5 л/моль·с (фенилнитрозооксид (**72**) + *цис*-1,2-дихлорэтилен) до  $4.4 \times 10^5$  л/моль·с (**34** + *транс*-стильбен).

#### ii. Анализ механизма реакции

О механизме реакции можно судить, отслеживая закономерности изменения неравновесных термодинамических характеристик реакции ( $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$ ) как функцию некоторых реакционных индексов, представленных в табл. 30.

**Геометрический индекс  $\Delta r$**  представляет собой разность длин образующихся в переходном состоянии связей C···N и C···O. Он позволяет судить о степени синхронности циклоприсоединения ArNOO к олефину. В ряду метил-замещенных этиленов **110a-f** параметр  $\Delta r$  практически постоянен, изменяясь в пределах  $0.13 \div 0.43$  Å независимо от природы сореагента (**49** или **34**). Если учесть, что одинарные связи C-N в большинстве случаев длиннее C-O связей ( $r(\text{H}_3\text{C-NH}_2) = 1.471$  Å на 0.042 Å больше, чем  $r(\text{H}_3\text{C-OH})$  [174]), а также естественное удлинение связей в ПС, можно сделать вывод о синхронности образования связей C-N и C-O при взаимодействии ArNOO с электрононасыщенными олефинами. Другими словами, реакция представляет собой синхронное [3+2] циклоприсоединение, характерное для взаимодействия 1,3-диполей (например, озона) с двойной связью.

Качественно иная картина наблюдается при взаимодействии  $\text{AgNOO}$  с нитрил-замещенными этиленами **104a-e**. В реакции с донорным нитрозооксидом **49** имеет место монотонное уменьшение индекса  $\Delta r$  от тетрацианэтилена (**104a**) к акрилонитрилу (**104e**) в диапазоне от 0.94 до 0.74 Å (табл. 30). Тренд сохраняется и для нитрозооксида **34**, хотя степень асинхронности ПС менее выражена (0.75 → 0.52 Å). Эти результаты свидетельствуют о том, что реакция **49**, **34** с **104a-e** протекает либо как асинхронное согласованное [3+2]-циклоприсоединение, либо как одноцентровый двухстадийный процесс. Очевидно, растущая асинхронность ПС определяет в некоторый момент смену механизма реакции, которая должна приводить к изменению состава продуктов.



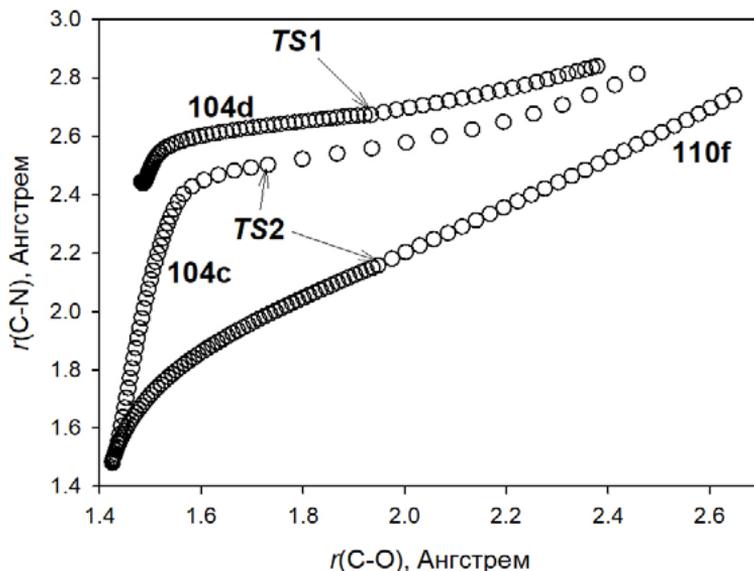
**Рис. 23.** M06L/6-311+G(d,p) IRC профиль реакции **49** с этиленом (**110f**), фумаронитрилом (**104c**) и 1,1-дицианэтиленом (**104d**). Газовая фаза, межатомные расстояния указаны в Ангстремах

Действительно, IRC профиль ППЭ реакции имеет единственную седловую точку между долинами реагентов и продукта [3+2]-циклоприсоединения, диоксазолидина, для взаимодействия **49** с этиленом (**110f**) и фумаронитрилом (**104c**). Однако, степень асинхронности ПС для них различается сильно, так же, как и кривизна ППЭ (рис. 23): в случае фумаронитрила ясно прослеживается плечо на IRC кривой после преодоления реакцией точки минимакса. Эти примеры соответствуют согласованному [3+2]-циклоприсоединению, реализованному в синхронном (**110f**) и асинхронном (**104c**) варианте.

Результаты тех же IRC расчетов показаны на рис. 24 в другой форме как корреляция длин связей образующихся С-О и С-N связей. Видно, что для реакции **49** + **110f** как до, так и после точки ПС укорочение новых связей осуществляется согласованно, т.е. разность  $\Delta r = r(\text{C}\cdots\text{N}) - r(\text{C}\cdots\text{O})$  мала и мало изменяется при движении по координате реакции. Принципиально иная картина наблюдается для взаимодействия **49** + **104c** (рис. 24). Когда **49** присоединяется к фумаронитрилу, сначала образуется связь С-О: уменьшение межатомного расстояния  $\text{C}\cdots\text{O}$  с 2.6 до 1.6 Å (почти сформировавшаяся связь после преодоления ПС) сопровождается лишь слабым укорочением  $\text{C}\cdots\text{N}$  контакта с 2.8 до 2.4 Å. Вторая фаза асинхронной циклизации характеризуется практически противоположным характером изменения межатомных расстояний: длина С-N связи уменьшается на 1 Ангстрем при слабом ( $\sim 0.2$  Å) укорочении С-О связи.

Похожую форму имеет корреляционная кривая для взаимодействия **49** + **104d**, однако, эта реакция фундаментально отличается от описанных выше. После преодоления ПС (TS1 на рис. 24) реакция завершается образованием С-О связи, тогда как  $\text{C}\cdots\text{N}$  межатомное расстояние остается слишком большим для полноценной ковалентной связи,  $> 2.4$  Å. IRC профиль этой реакции соответствует образованию интермедиата цвиттер-ионной структуры (рис. 23). Как показано ниже, интермедиаты этого типа могут циклизироваться в диоксазолидин (последовательное двухстадийное [3+2]-циклоприсоединение) или подвергаться деструкции по связи О-О (одноцентровая электрофильная атака, IRC профиль такого типа показан на рис. 23), приводя к изменению механизма реакции и составу продуктов, отличному от продуктов циклоприсоединений.

**Энергии граничных молекулярных орбиталей** (ГМО) позволяют использовать расщепление  $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{\text{ВЗМО}}(\text{ArNOO}) - \epsilon_{\text{НСМО}}(\text{Ol})$  (перенос электронной плотности на олефин, орбитальное взаимодействие I типа по классификации Сузмана [175]) или  $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_{\text{ВЗМО}}(\text{Ol}) - \epsilon_{\text{НСМО}}(\text{ArNOO})$  (перенос электронной плотности на нитрозооксид, орбитальное взаимодействие III типа по Сузману) как количественную характеристику электрофильности-нуклеофильности реагентов (табл. 30). Ожидается найдено, что для взаимодействия этилена и его метил-замещенных производных **110a-e** с **49**  $|\Delta\epsilon_1| > |\Delta\epsilon_2|$ , т.е. нитрозооксид выступает в качестве акцептора электронной плотности. Наличие в олефине одной или нескольких акцепторных циано-



**Рис. 24.** Изменение межзатомных расстояний  $C \cdots N$  и  $C \cdots O$  при взаимодействии **49** с этиленом (**110f**), фумаронитрилом (**104c**) и 1,1-дицианэтиленом (**104d**). M06L/6-311+G(d,p) IRC расчет для условий газовой фазы

групп обедняет электронную плотность на двойной связи непредельного соединения, что приводит к инверсии электронного эффекта,  $|\Delta\epsilon_1| < |\Delta\epsilon_2|$ . В полном соответствии с характером изменения  $\Delta\epsilon_1$  находятся значения избыточной электронной плотности (избыточного заряда) на реагентах в переходном состоянии (табл. 30): величина  $\Delta q$  на циан-замещенных олефинах отрицательна и положительна в остальных случаях. При этом абсолютная степень переноса заряда закономерно увеличивается с ростом числа акцепторных/донорных заместителей в олефине.

Качественно аналогичные зависимости изменения  $\Delta\epsilon$  и  $\Delta q$  наблюдаются для нитрозооксида **34**. Усиление акцепторных свойств **34** относительно **49** проявляется в меньшей степени переноса заряда на цианэтилены и, наоборот, в большем эффекте для олефинов **110a-e**. Результаты теоретического анализа реакции  $AgNOO$  с олефинами ясно свидетельствуют о двух крайних проявлениях электронной природы в исследуемом взаимодействии, которые определяются донорными/акцепторными свойствами реагентов. Накопленный экспериментальный массив кинетических данных полностью подтверждает теоретические выводы. Так, для реакции гексена-1 с  $4-X-C_6H_4NOO$  связь реакционной способности со строением нитрозооксидов может быть представлена в координатах уравнения Гаммета  $\lg k_{eff}$  vs.  $\sigma(X)$  линейной зависимостью с *положительным* наклоном [166], т.е.  $AgNOO$  акцепторного типа реагируют с более высокой константой ско-

рости. Этот факт в совокупности с линейной корреляцией  $\lg k_{\text{eff}}$  и энергии МО с максимальным вкладом  $\pi$ -C=C связывания в олефине ( $\epsilon_{\pi}$ ), полученной для реакции PhNOO с рядом олефинов, однозначно указывает на роль ароматического нитрозооксида как акцептора электронной плотности [166]. Положительный наклон зависимости  $\lg k_{\text{eff}}$  vs.  $\sigma(X)$  был найден также для реакции дурохинона с *para*-замещенными ArNOO [168]. Акцепторный механизм (III тип по Сустану) наиболее вероятен для непредельных соединений с низкими потенциалами ионизации и отрицательным сродством к электрону (табл. 30). Действительно, наблюдается удовлетворительная корреляция между рассчитанными значениями  $\Delta H^\ddagger(49, 34+1a-f)$  и величинами  $IP$  олефинов (рис. 25). Данный тип ГМО контроля реакции в первую очередь зависит от электронных свойств олефина, а нитрозооксид определяет эффективность взаимодействия, т.е. величину константы скорости. Этот вывод может быть иллюстрирован двумя способами. Во-первых, величина  $\Delta H^\ddagger$  для нитрозооксида акцепторного типа (34) заметно ниже по сравнению с 49 (рис. 25). Во-вторых, зависимости для обоих ArNOO могут быть объединены в одну корреляционную зависимость  $\Delta H^\ddagger$  vs.  $\Delta\epsilon_2$ .

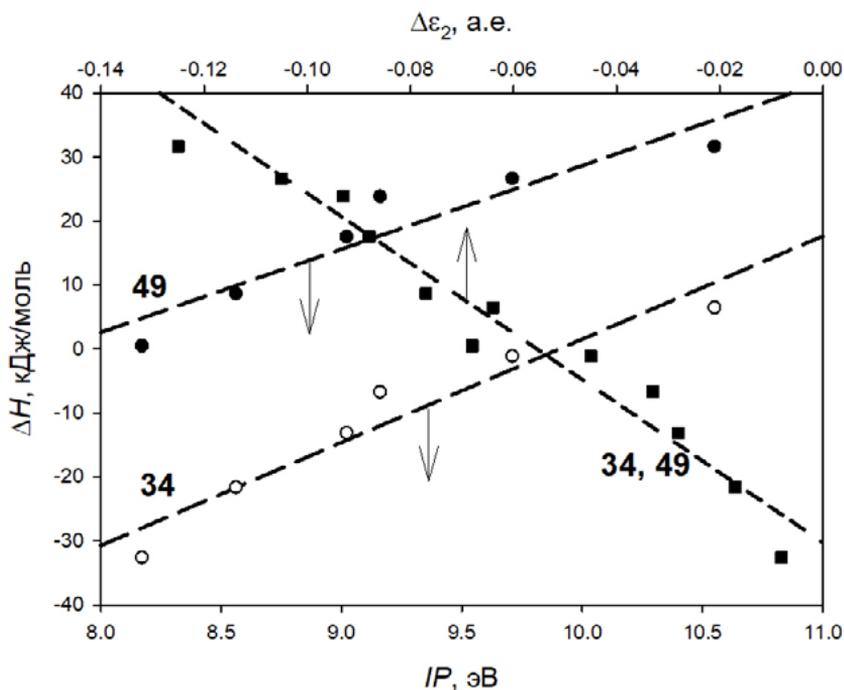


Рис. 25. Корреляции рассчитанных энthalпий активации реакции нитрозооксидов 49 и 34 с метил-замещенными этиленами и индексов реакционной способности: потенциалов ионизации олефинов  $IP$  и разницы энергий граничных орбиталей  $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_{\text{ВЗМО}}(\text{ОI}) - \epsilon_{\text{НСМО}}(\text{ArNOO})$ .

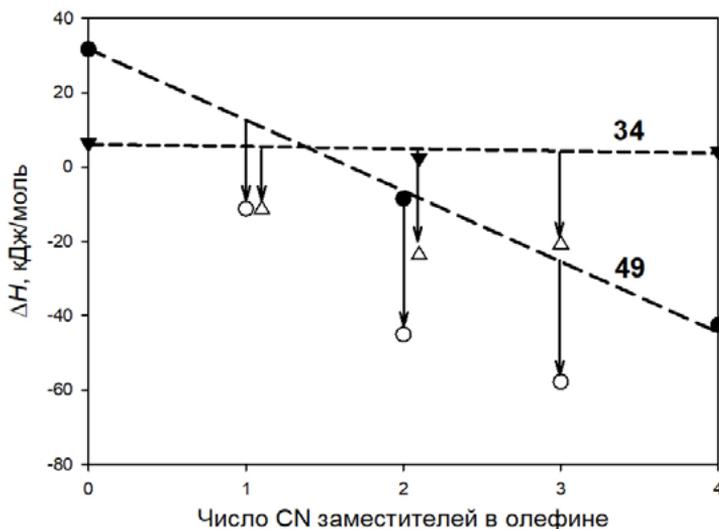
Если электронная плотность на С=C связи понижена вследствие эффекта соседних акцепторных групп, то возможна смена электронной природы взаимодействия  $\text{AgNOO}$  с непредельными соединениями на донорный механизм (I тип по Сустану). Так, в противоположность дурохинону ( $\text{R} = \text{Me}$ ), незамещенный хинон ( $\text{R} = \text{H}$ ) и хлоранил ( $\text{R} = \text{Cl}$ ) демонстрируют отрицательный наклон зависимости  $\lg k_{\text{eff}}$  vs.  $\sigma(\text{X})$  [166]. Наиболее ярко эта корреляция проявляется для тетрацианэтилена (**104a**): эффективная константа скорости уменьшается в десять миллионов раз при замене нитрозооксида донорного типа **49** на 4-бромфенилнитрозооксид [162]. Интересно отметить, что разница в свободных энергиях Гиббса для реакций **49+104a** и **34+104a** (45.2 кДж/моль, табл. 30) соответствует отношению констант скорости в восемь порядков, т.е. рассчитанный диапазон реакционной способности прекрасно соответствует эксперименту с учетом того, что нитрозооксид **34** является более сильным акцептором электронной плотности, чем 4-бромфенилнитрозооксид.

Поскольку характер перераспределения электронной плотности в ПС может быть двойственным в зависимости от строения реагентов, резонно ожидать и нелинейного отклика реакционной системы на вариацию структурного фактора. Действительно, ряд экспериментальных фактов подтверждают данный тезис. Так, зависимость  $\lg k_{\text{eff}}$  vs.  $\sigma(\text{X})$  в координатах уравнения Гаммета нелинейна для взаимодействия *para*-замещенных стиролов с рядом фенилнитрозооксидов [167]. В этой же работе отмечается нелинейный характер гамметовской корреляции при взаимодействии 4-NC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub> с замещенными PhNOO. Наконец, нерегулярный характер изменения константы скорости для реакции  $\text{AgNOO}$  с бензохинонами установлен в работе [168]: *транс*-PhNOO реагирует с дурохиноном быстрее, чем с бензохиноном и хлорбензохиноном ( $k_{\text{eff}} = 1600$  vs. 560 и 870 л/моль·с, соответственно), но медленнее, чем с хлоранилом ( $k_{\text{eff}} = 8100$  л/моль·с). Заметные отклонения от линейного характера корреляции Гаммета наблюдаются для взаимодействия бензохинона и хлорбензохинона с 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO ( $\text{R} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{H}, \text{Br}$ ) [168].

### *iii. Полярность С=C связи как мощный фактор регулирования реакционной способности*

DFT результаты выделяют еще один важный фактор, определяющий реакционную способность в исследуемом превращении, а именно, полярность двойной С=C связи олефина. Учитывая, что нитрозооксиды принадлежат к классу 1,3-диполей вследствие неравномерного распределения электронной плотности в -NOO фрагменте, поляризация двойной связи сореагента – олефина – благоприятна для протекания реакции. Наиболее наглядно этот эффект можно проследить в ряду CN замещенных этиленов (рис. 26). При последовательном замещении атома водорода на циано-группу от этилена до тетрацианэтилена мы имеем три соединения с равномерным распределением элект-

тронной плотности на атомах углерода связи C=C – **104f**, **104c** и **104a**. В этом ряду величина  $\Delta H^\ddagger$  монотонно снижается для реакции с **49** и практически постоянна ( $4.5 \pm 2$  кДж/моль) для реакции с **34** (табл. 30 и рис. 26). Поляризация C=C связи в **104d**, **104e** и **104b** понижает величину  $\Delta H^\ddagger$  на  $15 \div 25$  кДж/моль (реакция с **34**), а для **49** это эффект выражен в 1.5 раза сильнее!



**Рис. 26.** Снижение энергии активации реакции арилнитрозооксидов **49** и **34** с олефинами в ряду нитрил-замещенных соединений **104a-e**, **110f**. Масштаб уменьшения  $\Delta H^\ddagger$  показан стрелками для олефинов с поляризованными C=C 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 AgNOO, этот эффект практически не обсуждался в научной литературе. Отметим только констатацию экспериментального факта [116], согласно которому константа скорости PhNOO с метилвинилкетонем (МВК) не соответствует линейной корреляции  $\lg k$  vs.  $\epsilon_\pi$ , выполняющейся для реакции фенилнитрозооксида с рядом непредельных соединений (стильбен, стирол, тетраметилэтилен, гескен-1, замещенные аллилы). Измеренная константа скорости  $k(\text{PhNOO}+\text{МВК}) = 1.6 \times 10^2$  л/моль·с (295 К) примерно в 100 раз превышает ожидаемую величину  $k$ , оцененную из реакционного индекса  $\epsilon_\pi$ . Авторы [116] не дают однозначного объяснения наблюдаемому эффекту, но установили, что кето-группа не принимает непосредственного участия в превращении, т.е. фенилнитрозооксид реагирует с двойной связью МВК. Принимая во внимание сильные акцепторные свойства заместителя -СОМе, рост константы скорости  $k(\text{PhNOO}+\text{МВК})$  можно объяснить поляризацией реакционного центра олефина заместителем. Увеличение константы скорости в 100 раз соответствует снижению энергии активации на 11.3 кДж/моль

(295 К), что разумно согласуется с найденными эффектами (рис. 26) с учетом различия в строении реагентов. Отметим, что реакция MBK с 4-замещенными PhNOO характеризуется положительным наклоном зависимости  $\lg k$  vs.  $\sigma(X)$  [116], что также согласуется с теоретическими оценками.

*iv. Влияние растворителя*

Квантово-химические DFT расчеты, приведенные выше, выполнены для условий газовой фазы. Такой подход позволяет выявить электронные и структурные эффекты в исследуемой реакции без искажения за счет сольватации. Однако реальный процесс гибели ArNOO в присутствии непредельных соединений протекает в растворителе, более того, большинство процитированных работ проведено в среде полярного ацетонитрила, поэтому влияние сольватации реагентов, интермедиатов и переходных состояний на кинетику и механизм реакции нельзя полностью игнорировать в теоретических расчетах. Исследование всех стадий взаимодействия ArNOO с олефинами **104a-e**, **110a-f** в рамках модели поляризованного континуума позволяет сделать ряд выводов о характере и масштабе влияния ацетонитрила на протекание реакции.

Во-первых, структурные особенности предреакционных комплексов и переходных состояний меняются незначительно. Единственный заслуживающий упоминания эффект растворителя проявляется в случае двухстадийного или сильно выраженного асинхронного согласованного протекания реакции. В этом случае биполярная структура (интермедиат или переходное состояние) значительно более эффективно стабилизируется полярными молекулами ацетонитрила, что отражается в увеличении параметра  $\Delta r = r(C \cdots N) - r(C \cdots O)$  по сравнению с расчетами для газовой фазы. Очевидно, что кулоновское притяжение разноименных зарядов в цвиттер-ионе в среде с высокой диэлектрической константой ( $\epsilon = 35.7$  для ацетонитрила) существенно ослаблено, этот эффект наиболее сильно проявляется для электрон-дефицитных алкенов **104a**, **104c** и **104e**. Стабилизация биполярных структур благоприятна для реализации двухстадийного механизма реакции, однако, растворитель сам по себе, по-видимому, не может повлиять на смену механизма: главным фактором все же является электронное строение реагентов. Действительно, IRC сканирование ППЭ реакции **49** + **104c** с учетом эффекта растворителя выявило, что хотя «одногорбый» энергетический профиль реакции (рис. 23) изменяется на «двугорбый» (рис. 27), глубина потенциальной ямы для цвиттер-ионного интермедиата крайне мала. Его энергетическая стабилизация после преодоления ПС сравнима с энергиями теплового движения и колебательно-вращательных уровней. Следовательно, реакция фактически протекает по-прежнему как асинхронное согласованное циклоприсоединение **49** к двойной C=C связи **104c**. Для метилзамещенных олефинов **110a-e** параметр  $\Delta r$  даже уменьшается, но эффект мал и лежит в интервале 0.01 – 0.07 Å для переходных состояний с участием обоих арилнитрозооксидов.

Во-вторых, энергии граничных молекулярных орбиталей также изменяются незначительно при использовании континуальной модели растворителя, поэтому все закономерности, описанные выше, справедливы и в рамках сольватационной модели.

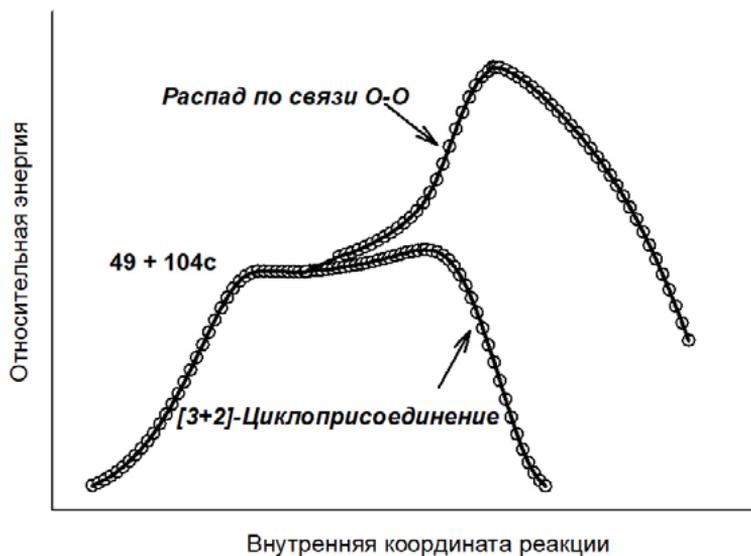


Рис. 27. M06L/6-311+G(d,p) IRC профиль реакции **49** с фумаронитрилом (**104c**) в рамках континуальной модели растворителя (ацетонитрил)

Наконец, наиболее явно эффект растворителя проявляется в энергиях участников реакции. DFT расчеты позволяют охарактеризовать свободную энергию Гиббса сольватации **49** и **34** величинами  $-53.1$  и  $-34.7$  кДж/моль, соответственно. Эффективно сольватируются циан-замещенные этилены,  $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} = -23.6$  (**104e**)  $\div -45.1$  (**104b**) кДж/моль, значительно меньший эффект, симбатный с числом метильных заместителей, наблюдается для малополярных **110a-e**,  $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} = 0.1$  (**110f**)  $\div -8.6$  (**110a**) кДж/моль. Также эффективно сольватируются предреакционные комплексы и переходные состояния. Результирующий эффект растворителя на термодинамические параметры образования предреакционных комплексов и ПС приведен в табл. 31.

Табл. 31. Энергетические ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , кДж/моль) характеристики взаимодействия **49**, **34** с олефинами в рамках континуальной модели растворителя (ацетонитрил)

Олефин	$\Delta H^{\circ a}$	$\Delta G^{\circ a}$	$\Delta H^{\ddagger b}$	$\Delta G^{\ddagger b}$
<i>транс</i> -4- $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NOO}$				
<b>104a</b>	-50.2	-4.4	-30.1	21.0
<b>104b</b>	-35.7	12.2	-37.1	14.4

Окончание таблицы 31

Олефин	$\Delta H^\circ$ <sup>a</sup>	$\Delta G^\circ$ <sup>a</sup>	$\Delta H^\ddagger$ <sup>b</sup>	$\Delta G^\ddagger$ <sup>b</sup>
<b>104c</b>	-17.3	23.3	21.3	75.6
<b>104d</b>	-24.6	21.8	-28.5	24.1
<b>104e</b>	-9.3	29.7	16.5	69.3
<b>110f</b>	-5.2	22.7	59.0	107.1
<b>110e</b>	-11.4	29.1	53.7	105.7
<b>110d</b>	-16.4	27.0	50.1	104.1
<b>110c</b>	-16.7	22.5	44.5	97.6
<b>110b</b>	-17.1	27.4	37.2	92.9
<b>110a</b>	-25.7	22.3	27.4	88.8
<i>транс</i> -4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NOO				
<b>104a</b>	-18.3	24.0	19.3	72.4
<b>104b</b>	-15.1	28.3	5.9	61.5
<b>104c</b>	-10.9	28.8	24.6	78.2
<b>104d</b>	-13.5	31.2	-7.4	45.1
<b>104e</b>	-9.5	29.6	7.1	60.1
<b>110f</b>	-3.7	29.4	12.8	63.0
<b>110e</b>	-10.5	31.8	4.3	59.3
<b>110d</b>	-19.7	23.9	-1.6	54.7
<b>110c</b>	-18.9	25.5	-7.5	49.7
<b>110b</b>	-28.2	20.9	-18.1	40.1
<b>110a</b>	-25.6	22.5	-26.9	36.4

<sup>a</sup> Энтальпия и свободная энергия Гиббса образования комплекса; <sup>b</sup> Термодинамические активационные параметры, рассчитанные относительно исходных соединений.

Рассчитанные с использованием сольватационной модели величины  $\Delta H$  и  $\Delta G$  для реакции **49** + **110a-f** изменяются мало по сравнению с расчетами для газовой фазы вследствие примерно одинаковой сольватации реагентов, комплексов и переходных состояний. Для реакции **49** + **110a-f** энтальпия и энергия Гиббса активации увеличиваются примерно на 25 кДж/моль. Термодинамические параметры реакции AgNOO с *циан*-замещенными олефинами увеличиваются немонотонно, масштаб эффекта лежит в интервале от 5.4 кДж/моль (**49** + **104a**,  $\Delta G^\circ$ ) до 29.8 кДж/моль (**49** + **104c**,  $\Delta H^\circ$ ). Таким образом, усложнение DFT модели реакции AgNOO с олефинами за счет включения эффекта растворителя позволяет получить более реалистичные значения термодинамических параметров реакции, но не сказывается на из-

менении механизма реакции, который корректно может быть установлен в расчетах для газовой фазы.

v. *О продуктах реакции*

Экспериментальные [126, 167, 169] и теоретические [47, 161, 162, 170] результаты изучения механизма реакции нитрозооксидов с олефинами позволяют выбрать непротиворечивую схему механизма реакции с образованием возможных продуктов реакции (схема 32). Образованию продуктов реакции предшествуют три этапа конкурентного расходования ключевых интермедиатов. Во-первых, это предреакционный комплекс, трансформирующийся через переходные состояния *TS1* и *TS2*, результатом является образование двух других интермедиатов: цвиттер-иона *ZW* – в результате одноцентрового присоединения нитрозооксида к олефину, либо циклического интермедиата Стригее *CR* – при согласованном циклоприсоединении  $\text{ArNOO}$  к  $\text{C}=\text{C}$  связи непредельного соединения. Каждый из этих интермедиатов, в свою очередь, может трансформироваться по двум конкурирующим направлениям. Первая возможность для интермедиата *ZW* состоит в том, что он отщепляет молекулу нитрозосоединения  $\text{ArNO}$  и образует эпоксид через переходное состояние *TS11*. Вариант развития реакции  $\rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{TS11} \rightarrow$  представляет собой в чистом виде одноцентровый механизм нуклеофильного присоединения. Вторая возможность – циклизация *ZW* в *CR* через переходное состояние *TS12*. Данное направление  $\rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{TS12} \rightarrow$  характеризует двухстадийный механизм циклоприсоединения.

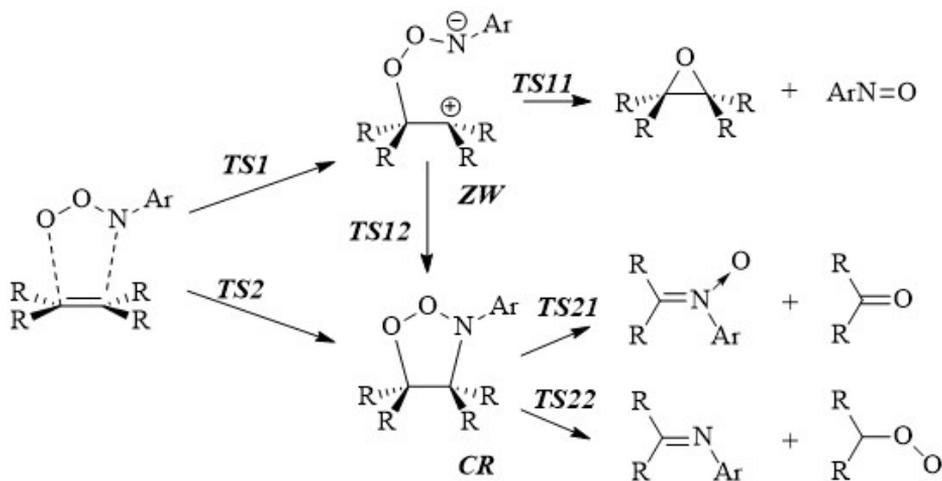


Схема 32. Образование продуктов реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями. Предреакционный стэкинг-комплекс  $\text{ArNOO}$  и олефина рассмотрен в качестве исходной реагирующей структуры. Переходные состояния: *TS1* – одноцентровое нуклеофильное присоединение; *TS2* – [3+2] согласованное циклоприсоединение; *TS11* – распад цвиттер-иона *ZW* по связи  $\text{O}-\text{O}$ ; *TS12* – циклизация цвиттер-иона в интермедиат *CR*; *TS21* – деструкция диоксазолидина по связям  $\text{O}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{C}$ ; *TS22* – то же по связям  $\text{O}-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{C}$

Наконец, третьей структурой, определяющей спектр продуктов реакции, является диоксазолидин **CR**, который, по аналогии с первичными озонидами непредельных соединений распадается на устойчивые продукты реакции в результате разрыва связи между электроотрицательными атомами цикла. Но, в отличие от первичного озонида, в интермедиате **CR** эти связи неэквивалентны, что предполагает его трансформацию через переходное состояние **TS21** (первичный разрыв O-O связи, эта возможность рассмотрена в [169]), либо через **TS22** (N-O расщепление, как это предложено в [126]).

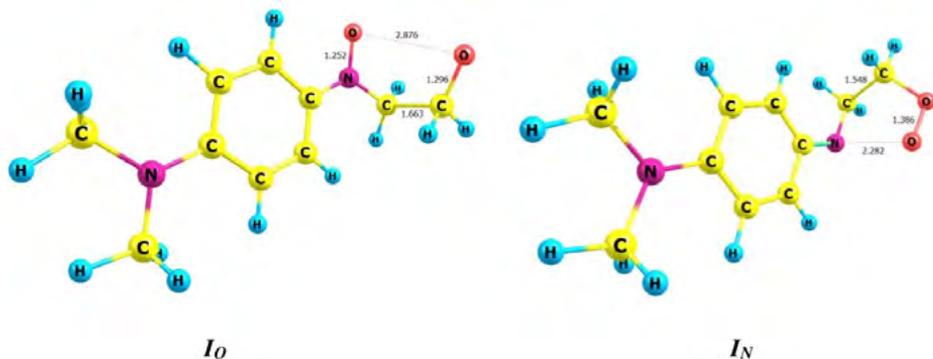
**Судьба интермедиата ZW.** Интермедиат имеет цепочку из трех ковалентно-связанных электроотрицательных атомов, являясь отдаленным аналогом триоксидов ROOOR [176]. Эти соединения легко распадаются по пероксидной связи, аналогичную трансформацию может претерпевать и **ZW**. Энергии активации этого процесса **TS11** невелики (табл. 32), причем в растворителе энергия **TS11** снижается. В модельных условиях без ацетонитрила альтернативное направление превращения **ZW** имеет еще меньшую энергию **TS12**, что неудивительно, принимая во внимание возможность аннигиляции противоположных зарядов, сближенных между собой. Однако, в среде ацетонитрила **ZW** существенно стабилизирован, рассчитанная нами свободная энергия Гиббса сольватации составляет -86.4 (**49** + **104a**) и -73.1 (**49** + **104d**) кДж/моль. Закономерно этому, величина активационного барьера **TS12** значительно растет, и процесс двухстадийной циклизации не может конкурировать с направлением **TS11** (табл. 32). Добавим также, что **ZW** (**34** + **104a**) даже в среде ацетонитрила циклизуется практически безактивационно, что свидетельствует о невозможности нуклеофильного механизма реакции для электроноакцепторных ArNOO независимо от реакционного партнера.

Табл. 32. Ключевые геометрические параметры интермедиата **ZW** (Å) и неравновесные термодинамические потенциалы ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , кДж/моль) трансформации цвиттер-иона по конкурирующим направлениям

ArNOO	Олефин	Среда	$r(\text{C}\cdots\text{N})$	$r(\text{C}\cdots\text{O})$	<b>TS11</b>		<b>TS12</b>	
					$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
<b>49</b>	<b>104a</b>	–	2.59	1.56	33.3	33.9	25.3	28.5
	<b>104d</b>	–	2.46	1.47	22.3	20.7	9.0	11.3
	<b>104a</b>	MeCN	2.84	1.56	26.3	19.2	67.5	73.1
	<b>104d</b>	MeCN	2.70	1.48	19.5	19.1	34.3	41.3
<b>34</b>	<b>104a</b>	MeCN	2.35	1.52	34.4	33.3	-1.2	1.7

Таким образом, оксирановый путь образования продуктов реакции  $\rightarrow$  **TS1**  $\rightarrow$  **TS11**  $\rightarrow$  потенциально реализуем только для электрон-дефицитных алкенов, реагирующих с электронодонорными ArNOO в сильно полярных растворителях. Во всех остальных случаях реакция идет через диоксазолидин **CR** в виде согласованного [3+2]-циклоприсоединения, или в двухстадийном процессе – в зависимости от электронного строения реагентов.

**Судьба интермедиата  $CR$ .** Для большинства реакционных пар нитрозооксид-олефин диоксазолидин  $CR$  является непосредственным предшественником молекулярных продуктов реакции. Тем важнее понять движущие силы его декомпозиции. Локализация переходных состояний  $TS21$  и  $TS22$  выявила ряд моментов, заслуживающих упоминания. Во-первых, в обоих случаях распад  $CR$  протекает несогласованно и сначала рвется связь O-O (N-O) при незначительном удлинении C-C связи диоксазолидина. Отметим, что распад четырехчленных циклических пероксидов – диоксетанов – на две молекулы кето-соединения также протекает последовательно [177]. Это указывает на возможность существования лабильных интермедиатов диоксазолидина открытого типа  $I_O$  и  $I_N$ , соответственно. На примере взаимодействия ( $49 + 110f$ ) такие интермедиаты действительно были локализованы на ППЭ реакционной системы (рис. 28). Далее преодолеваются переходные состояния  $TS21a$  и  $TS22a$ , характеризующие вторую фазу распада  $CR$  по связи C-C. В таблице 33 приведены термодинамические параметры этих трансформаций. Для электрон-дефицитных нитрозооксидов направление  $TS22$  проигрывает конкуренцию распаду  $CR$  по связи O-O как по кинетическим, так и термодинамическим параметрам. Для нитрозооксида  $49$  имеет смысл сравнивать  $\Delta H$  и  $\Delta G$  конкурирующих реакций для случая ( $49 + 110f$ ), поскольку для других изученных реакционных систем реализуется нуклеофильный механизм взаимодействия, и реакционная траектория проходит мимо интермедиата  $CR$ . Найдено, что термодинамические параметры направления  $TS22$  выгоднее, т.е. распад  $CR$  должен протекать преимущественно по связи N-O. Однако судьба лабильных частиц  $I_O$  и  $I_N$  диаметрально противоположна, что и является решающим фактором исследуемой конкуренции.



**Рис. 28.** Открытые интермедиаты диоксазолидина  $I_O$  и  $I_N$ , образующиеся при взаимодействии нитрозооксида  $49$  с этиленом ( $110f$ ). Расчет M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM(SD), межатомные расстояния даны в Ангстремах

Цвиттер-ионный интермедиат  $I_N$  эффективно сольватирован и достаточно стабилен относительно второй стадии распада  $TS22a = 60.0$  кДж/моль! Это означает, что  $I_N$  находится в динамическом равновесии со своей закрытой формой  $CR$ , энергия активации обратимой циклизации составляет всего

4.9 кДж/моль. Совершенно иная ситуация имеет место для интермедиата  $I_o$ . Распад диоксазолина по O-O связи сильно экзотермичен, что предполагает образование  $I_o$  с высокой избыточной энергией. Второй этап распада  $CR$  является практически безактивационным процессом, поэтому «горячая» частица  $I_o$  не имеет другой возможности, кроме деструкции на молекулы нитрона и карбонильного соединения. Вторая стадия распада также экзотермична, вследствие чего суммарный тепловой эффект декомпозиции  $CR$  на нитрон и карбонильное соединение значительно выше, чем альтернативный путь к имину и карбонилороду (табл. 33).

Табл. 33. Термодинамические потенциалы ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , кДж/моль) распада диоксазолинов в среде ацетонитрила

ArNOO	Олефин	$TS21/TS22$		$I_o/I_N$		$TS21a/TS22a$		Продукты	
		$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$
Первичный разрыв по O-O связи									
<b>49</b>	<b>104a</b>	-2.5	-2.0	–	–	–	–	-311.3	-366.2
	<b>104d</b>	13.3	13.0	–	–	–	–	-255.2	-305.6
	<b>110f</b>	11.1	15.5	-157.9	-159.5	-0.6	0.6	-184.9	-236.0
<b>34</b>	<b>104a</b>	-0.4	6.2	–	–	–	–	-286.0	-342.8
	<b>104d</b>	2.6	7.7	–	–	–	–	-212.3	-267.8
	<b>110f</b>	-1.9	3.5	–	–	–	–	-148.9	-201.6
Первичный разрыв по N-O связи									
<b>49</b>	<b>104a</b>	8.5	10.9	-32.4	-35.1	-2.0	0.0	-71.4	-130.9
	<b>104d</b>	2.4	6.7	-10.4	-9.2	21.5	16.0	-16.6	-73.5
	<b>110f</b>	-4.7	-3.1	-8.6	-8.2	60.0	55.2	53.1	-1.3
<b>34</b>	<b>104a</b>	46.4	45.4	–	–	–	–	-45.4	-104.6
	<b>104d</b>	–	–	–	–	–	–	26.9	-32.8
	<b>110f</b>	–	–	–	–	–	–	71.7	14.8

Примечание: С учетом дефицита используемого уровня теории M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM(SD) превращения с небольшими отрицательными значениями  $\Delta H^\ddagger$  следует рассматривать как безактивационные процессы.

Общий вывод таков, что распад интермедиата  $CR$  протекает исключительно через переходное состояние  $TS21$ , а основным каналом образования продуктов в реакциях ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями является цепочка превращений  $\rightarrow TS2 \rightarrow TS21 \rightarrow$ , ведущая к нитрону и карбонильному соединению (схема. 32). Лишь в особо специфических случаях, например, реакция ArNOO, с мощными донорными

заместителями в ароматическом кольце (4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO) и электрон-дефицитными алкенами (тетрацианэтилен), возможна смена механизма и состава продуктов реакции.

## 2. Карбонильные соединения

Хорошо известно, что карбонилосиды R<sub>2</sub>COO эффективно взаимодействуют с полярной С=О связью кетонов и, особенно, альдегидов. Наличие карбонильной группы сильно активует С=С связь бензохинонов. Реакционная способность карбонильной группы в реакции с арилнитрозооксидами изучена в работе [178] Кинетические закономерности расходования изомерных форм 4-метоксифенилнитрозооксида (**51**), 4-метилфенилнитрозооксида (**68**), фенилнитрозооксида (**72**), 4-бромфенилнитрозооксида (**73**) и 4-хлорфенилнитрозооксида (**74**) в присутствии 1,3-дихлорацетона (**132**) в ацетонитриле изучены методом импульсного фотолиза [178].

Влияние **132** на кинетику расходования изомеров проявляется при превышении определенной концентрации добавки в реагирующей системе. Зависимость наблюдаемой константы скорости гибели *цис*- и *транс*-формы нитрозооксида **51** ( $k_{\text{набл}}$ ) представлена на рис. 29: линейный рост  $k_{\text{набл}}$  начинается выше определенного значения концентрации **132**.

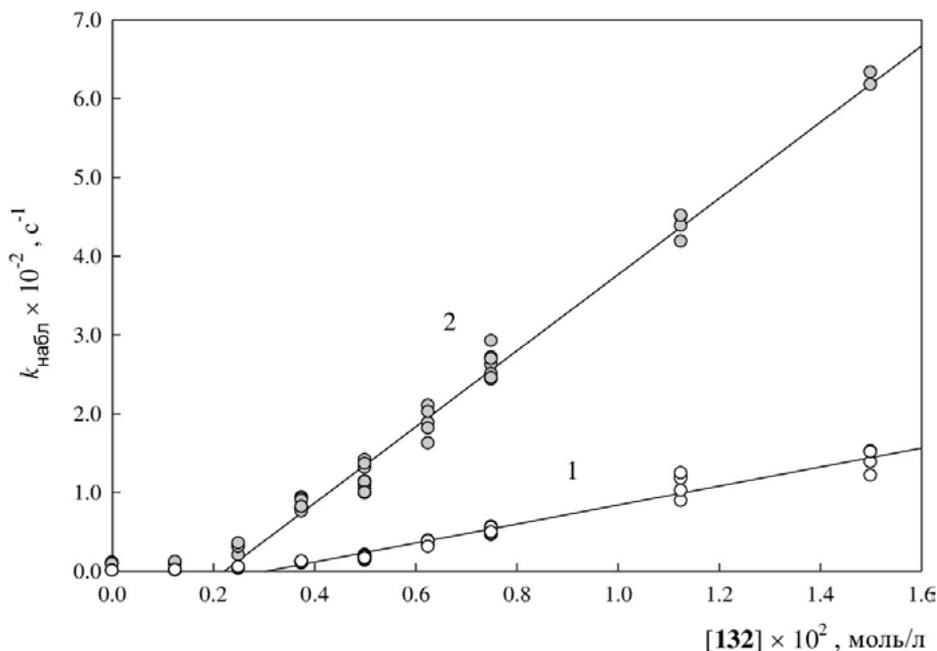
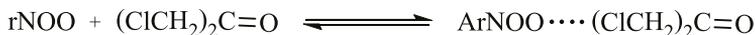


Рис. 29. Зависимость наблюдаемых констант скорости расходования *транс*- (1) и *цис*-изомеров (2) 4-метоксифенилнитрозооксида (**51**) от концентрации 1,3-дихлорацетона (**132**) в ацетонитриле при 295 ± 2 К

Аналогичные закономерности наблюдались и для других нитрозооксидов. Объяснить их можно, если предположить, что в исследуемой системе имеет место комплексобразование:



Концентрация **132**, при которой начинается увеличение  $k_{\text{набл}}$ , соответствует условиям, когда основная доля  $\text{ArNOO}$  находится в комплексе. Доказательством комплексобразования может служить также уширение полосы поглощения и некоторое смещение ее максимума в электронном спектре *цис*-изомера нитрозооксида **51** в присутствии **132**. Из угловых коэффициентов линейных зависимостей, представленных на рис. 29, были найдены константы скорости комплексов ( $k_{\text{комп}}$ ) изомерных форм нитрозооксидов с **132** (табл. 34).

**Табл. 34.** Константы скорости расходования изомерных форм фенилнитрозооксидов 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO ( $k_{\text{комп}} \times 10^{-2}$ , л/моль·с) в присутствии 1,3-дихлорацетона в ацетонитриле при 295 ± 2 К.<sup>a</sup>

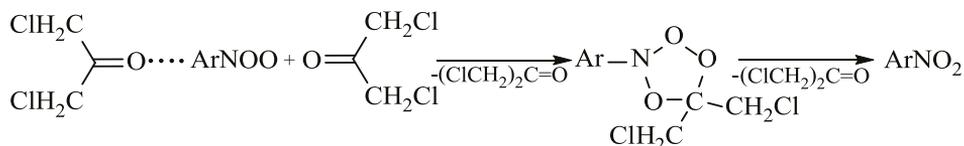
Изомер	R				
	MeO	Me	H	Cl	Br
<i>цис</i>	460	40	0.7	4.3	5.0
<i>транс</i>	120	7.9	0.2	1.8	1.7

<sup>a</sup> Ошибка в определении констант скорости не больше 10%.

Реакционная способность комплексов *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров. Как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце нитрозооксида увеличивают константу скорости реакции, что свидетельствует о амбифильных свойствах нитрозооксидов, связанных в комплекс с **132**. Важно отметить, что с незамещенным ацетонитрозооксидами не реагируют [179].

Был проанализирован состав продуктов стационарного фотолиза 4-метоксифенилазида ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л) в насыщенном кислородом ацетонитриле в отсутствие и в присутствии **132** (5 и  $20 \times 10^{-3}$  моль/л) при 293 К. Продуктами реакции во всех случаях были 4-метоксинитро- и 4-метоксинитрозобензол. В присутствии **132** в 1.2–1.5 раза увеличился выход нитрозобензола и значительно, в 1.7–3.8 раза вырос выход нитробензола. Исходя из того, что новых продуктов в присутствии **132** обнаружить не удалось, было сделано предположение, что в данной системе имеет место катализ трансформации нитрозооксидов в соответствующие нитросоединения [178]. Возможно, реакция осуществляется аналогично присоединению карбонилоксида по карбонильной группе с образованием «вторичного озонида» [139]. Сначала образуется

комплекс нитрозооксида с молекулой дихлорацетона, который реагирует со второй молекулой кетона с образованием промежуточного продукта по типу «вторичного» озонида. Последний распадается на нитробензол и кетон:



Были получены активационные параметры реакции расходования изомерных форм нитрозооксида **51** в присутствии кетона **132**:  $\lg A = 11.1 \pm 0.2$ ,  $E_a = 41 \pm 1$  кДж/моль (*транс*-**51**) и  $\lg A = 9.2 \pm 0.1$ ,  $E_a = 26.0 \pm 0.8$  кДж/моль (*цис*-**51**) [178]. Активационные параметры гибели этого нитрозооксида в отсутствие **132**  $\lg A = 11.4 \pm 0.2$ ,  $E_a = 67.2 \pm 0.9$  кДж/моль (*транс*-**51**) и  $\lg A = 11.7 \pm 0.1$ ,  $E_a = 60.5 \pm 0.3$  кДж/моль (*цис*-**51**) [112, 147] свидетельствуют о существенном снижении наблюдаемой энергии активации, что согласуется с предположением о каталитическом действии 1,3-дихлорацетона в реакции гибели ArNOO.

### 3. Нитрилы

Реакция простейшего нитрозооксида HNOO с ацетонитрилом и комплексами ацетонитрила с Pt<sup>II</sup> и Pt<sup>IV</sup> была изучена теоретическими методами в газовой фазе и в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [180]. Циклоприсоединение нитрозооксида к нитрильной связи должно привести к образованию 3*H*-1,2,3,4-диокададиазола (*орто*) или 3*H*-1,2,3,5-диокададиазола (*мета*), схема 33. Однако при оптимизации геометрии минимум, соответствующий циклическим продуктам присоединения HNOO + MeCN, не был найден. Вместо этого происходил разрыв O-O связи с образованием ациклических азоксисоединений (схема 33). Энергия активации реакции ( $\Delta G^\ddagger$ ) равна 99 и 124 кДж/моль для *орто*- и *мета*-присоединения соответственно. Комплексообразование с платиной слабо влияет на энергию активации в сторону ее небольшого увеличения. Во всех случаях *орто*-присоединение термодинамически более выгодно, чем *мета*-присоединение.

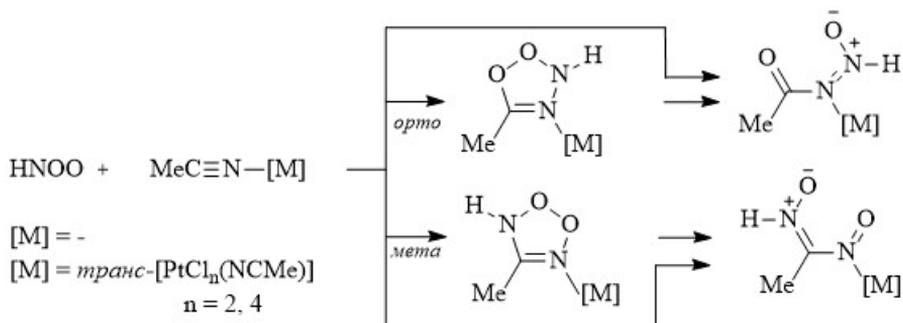


Схема 33. Два возможных пути 1,3-дипольного циклоприсоединения HNOO к ацетонитрилу

#### 4. Соединения фосфора(III)

Нитрозооксиды содержат активный кислород и способны вступать в реакцию с такими восстанавливающими агентами, как соединения фосфора (III),  $R_3P$ . Методом импульсного фотолиза изучены кинетические закономерности этой реакции для четырех нитрозооксидов [150, 181, 182]. В реакцию вступает только *транс*-форма нитрозооксидов. Константы скорости приведены в табл. 35.

**Табл. 35.** Константы скорости *транс*-изомеров фенилнитрозооксидов  $4-R-C_6H_4NOO$  с соединениями фосфора(III) ( $k_{r(III)} \times 10^{-5}$ , л/моль·с) в ацетонитриле при  $295 \pm 2$  К

$R_3P$	R				Лит.
	$CH_3O$	$CH_3$	H	Br	
$(4-CH_3O-C_6H_4)_3P$	15.0	31.0			[181]
$(4-CH_3-C_6H_4)_3P$	9.0	20.0			[181]
$Ph_3P$	5.5	15.0	19.0	40.0	[150]
$(4-F-C_6H_4)_3P$	5.0	11.0			[182]
	0.14	0.31	0.32	0.66	
$(PhO)_3P$	(0.13) <sup>a</sup>	(0.27) <sup>a</sup>			[182]
	(0.45) <sup>b</sup>	(0.68) <sup>b</sup>			
	0.09	0.48	0.83		
$(n-BuO)_3P$	(0.34) <sup>a</sup>	(1.0) <sup>a</sup>			[181]
	(1.2) <sup>b</sup>	(2.0) <sup>b</sup>			

<sup>a</sup> Растворитель – бензол. <sup>b</sup> Растворитель – гексан.

Реакция *транс*-изомеров нитрозооксидов с фосфинами и фосфитами имеет электрофильную природу. Коэффициент  $\rho$  зависимости логарифма константы скорости от постоянных заместителей  $\sigma$  в ароматическом кольце нитрозооксида равен 1.5 ( $r = 0.94$ ) для трифенилфосфина [150] и 1.2 ( $r = 0.93$ ) для трифенилфосфита [182]. Если заместитель меняется в ароматическом кольце фосфина, то  $\rho$  равен -1.5 ( $r = 0.995$ ) для 4-метоксифенилнитрозооксида и -1.2 ( $r = 0.995$ ) для 4-метилфенилнитрозооксида. Были получены активационные параметры реакции нитрозооксидов с трифенилфосфитом в ацетонитриле (табл. 36) [182]. Активационный барьер реакции имеет небольшую величину и, как и предэкспоненциальный множитель, не зависит от характера заместителя в ароматическом кольце нитрозооксида.

Табл. 36. Активационные параметры реакции *транс*-изомеров нитрозооксидов 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO с трифенилфосфитом в ацетонитриле

Активационные параметры	R			
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	Br
lg A (л/моль·с)	7.3 ± 0.3	6.5 ± 0.2	7.0 ± 0.1	7.0 ± 0.3
E <sub>a</sub> (кДж/моль)	18 ± 0.2	12 ± 1	14.5 ± 0.6	12 ± 2

Была обнаружена инверсия реакционной способности изомерных форм 4-метоксифенилнитрозооксида (**51**) по отношению к трифенилфосфину в присутствии 1,3-дихлорацетона (**132**) ( $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л) в ацетонитриле [178]. В условиях этого эксперимента с увеличением концентрации Ph<sub>3</sub>P эффективная константа скорости расходования *цис*-**51** линейно увеличивалась, а константа скорости расходования *транс*-**51** не изменялась. Таким образом, была измерена константа скорости реакции дихлорацетонного комплекса *цис*-формы нитрозооксида **51** с трифенилфосфином:  $4.5 \times 10^5$  л/моль·с. Ее величина практически совпадает с константой скорости реакции *транс*-формы этого нитрозооксида с трифенилфосфином в ацетонитриле в отсутствие **132** ( $5.5 \times 10^5$  л/моль с (табл. 35) [150]).

Теоретические исследования реакции показали, что существует два возможных механизма ее протекания (схема 34) [181]. В реакции по пути (a) нитрозооксид проявляет себя в качестве бирадикала, при этом происходит перенос терминального атома кислорода нитрозооксидной группы на атом фосфора за одну элементарную стадию. Путь (b) можно характеризовать как [3+1]-циклоприсоединение, в котором π-электронная группа ArNOO взаимодействует с неподеленной парой электронов атома фосфора. При этом образуется лабильный циклический интермедиат, который легко распадается с синхронным разрывом связей P-N и O-O. Продуктами обоих возможных направлений являются нитрозосоединение и фосфиноксид.

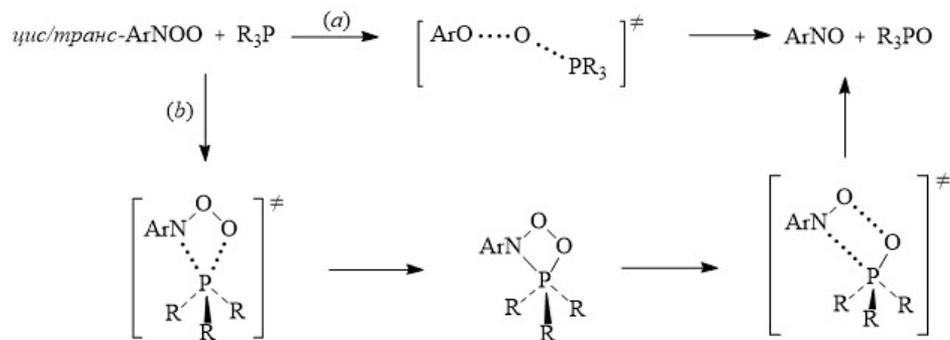


Схема 34. Направления реакции арилнитрозооксидов с соединениями фосфора(III)

Расчет активационных барьеров протекания реакции по двум механизмам показал, что предпочтительным является путь (b). Экспериментально обнаруженная инертность *цис*-формы нитрозооксидов в изучаемой реакции объясняется стерическими затруднениями: ароматическое кольцо нитрозооксида препятствует сближению с объемной молекулой R<sub>3</sub>P.

Эффективная реакция *транс*-формы нитрозооксидов с трифенилфосфином обуславливает протекание цепного процесса при дезоксигенировании ароматических нитрозосоединений трифенилфосфином в присутствии кислорода [151]. Продукты изучали на примере реакции нитрозобензола и 4-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином в насыщенном кислородом ацетонитриле. Наблюдали образование фосфиноксида, азоксисоединения и нитробензола. Схема 35 отражает последовательность превращений, которая реализуется в данной системе. Эта последовательность дополнена реакцией образования нитрилоксида из *цис*-формы нитрозооксидов [147]. В работе [151] нитрилоксид не был обнаружен, поскольку продукты реакции анализировали методом ВЭЖХ на полярной колонке. В этих условиях нитрилоксиды обнаружить сложно, поскольку на хроматограмме они выходят в виде очень широких сигналов с большими временами удерживания, которые можно принять за сигналы продуктов смолообразования. Нитрозосоединения, по всей видимости, образуются в реакции нитрозооксида, скорее всего в *транс*-форме, с нитрозосоединением [125].

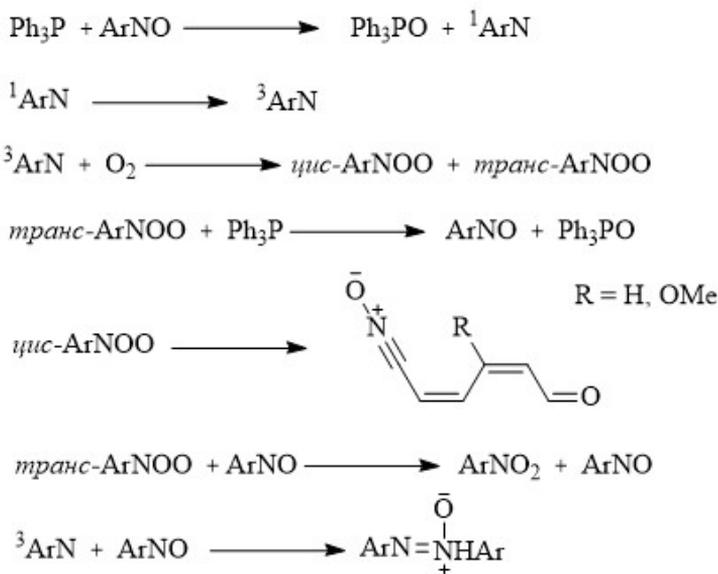


Схема 35. Цепной механизм взаимодействия трифенилфосфина с ароматическими нитрозосоединениями

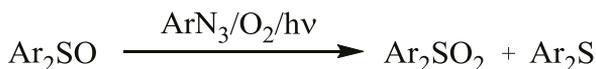
Наличие цепного процесса обусловлено реакцией *транс*-формы нитрозооксида с трифенилфосфином, в которой регенерируется исходное нитрозосо-

единение. В результате при количественном анализе продуктов реакции расход  $\text{Ph}_3\text{P}$  и образование  $\text{Ph}_3\text{PO}$  всегда больше, чем убыль концентрации  $\text{ArNO}$ . Кроме того, в реакции 4-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином кислорода поглощается большее количество, чем расходуется нитрозосоединения. Была оценена длина цепей. Для реакции нитрозобензола с трифенилфосфином в присутствии кислорода она составляет приблизительно 3 звена, а для аналогичной реакции 4-метоксинитрозобензола ~7–8 звеньев [151].

## 5. Сульфиды и сульфоксиды

Саваки с сотрудниками [124–126] измерили относительную реакционную способность фенил- (**72**), 4-метоксифенил- (**51**) и 4-нитрофенилнитрозооксида (**34**) по отношению к замещенным дифенилсульфидам и дифенилсульфоксидам по выходу продуктов методом конкурирующих реакций. Эксперимент проводили в условиях стационарного фотолиза ( $\lambda > 350$  нм или  $> 400$  нм) раствора соответствующего азида ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л) в смеси растворителей ацетонитрил–дихлорметан (3:1) в присутствии кислорода и окисляющихся субстратов ( $5 \times 10^{-2}$  моль/л каждого). Сульфиды окисляются нитрозооксидами до сульфоксидов. Относительная скорость окисления ряда *para*-замещенных дифенилсульфидов нитрозооксидом **72** равна 2.2 для  $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ , 1.4 для  $(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ , 1.0 для  $\text{Ph}_2\text{S}$  и 0.24 для  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$  [126], что дает величину  $\rho$  зависимости Гаммета, равную -0.98 ( $r = 0.977$ ). Соотношение выходов соответствующих сульфоксидов при окислении  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$  и  $\text{Ph}_2\text{S}$  нитрозооксидами **51** и **34** составляет 0.25 [125, 126]. Таким образом, в реакции с сульфидами нитрозооксиды проявляют электрофильную природу.

Продуктами реакции нитрозооксидов с сульфоксидами являются соответствующие сульфоны и сульфиды, то есть одновременно происходит перенос и отрыв атома кислорода [125, 126]:



Относительные скорости переноса атома кислорода нитрозооксидом **72** на замещенные сульфоксиды равны 1.8 для  $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ , 1.3 для  $(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ , 1 для  $\text{Ph}_2\text{SO}$  и 0.40 для  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ . Исходя из этих данных, величина  $\rho$  зависимости Гаммета равна -0.64 ( $r = 0.984$ ). Такая же тенденция наблюдается для реакции дезоксигенирования: 1.5 для  $(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ , 1 для  $\text{Ph}_2\text{SO}$  и 0.79 для  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ . То есть обе реакции ускоряются электронодонорными заместителями в молекуле сульфоксида.

Скорость реакции нитрозооксида **72** с дифенилсульфидом **72** в 5.7 раза выше, чем с дифенилсульфоксидом [126]. Нитрозооксид **51** реагирует с  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$  в 16 раз быстрее, чем с  $\text{Ph}_2\text{SO}$  [125]. Предполагается [126], что окисление сульфидов нитрозооксидами может протекать либо в одно-



зида ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л) в ацетонитриле в присутствии нитрозобензола ( $1 \times 10^{-2}$  моль/л) привело к образованию 12% 4-метоксинитробензола (20–30% в холостом эксперименте) и 57% нитробензола. В аналогичном эксперименте с использованием 4-нитрофенилазида наблюдалось образование 8% 4-динитробензола и 51% нитробензола. Судя по этим результатам, нитрозооксиды довольно эффективно окисляют нитрозосоединения до нитросоединений. Выход нитросоединения  $\text{ArNO}_2$  растет с увеличением концентрации добавленного нитрозосоединения  $\text{ArNO}$  и достигает постоянной величины при высокой концентрации. Зависимость обратной величины выхода  $\text{ArNO}_2$  от  $1/[\text{ArNO}]$  линейная. Из отсечения этой зависимости на оси ординат, то есть при  $[\text{ArNO}] = \infty$ , можно оценить выход соответствующих нитрозооксидов при фотоокислении арилазидов. Так, при фотоокислении фенилазида выход нитрозооксида **72** составляет ~80% [125].

Вероятный механизм реакции представлен на схеме 36 [125]. Если реакция идет по пути (a), то нитросоединение образуется только из  $\text{ArNO}$ . Если перенос атома кислорода осуществляется по механизму (b), через циклический пероксид **134**, то в продуктах реакции будет присутствовать смесь нитросоединений  $\text{ArNO}_2$  и  $\text{PhNO}_2$ . При фотоокислении  $\text{PhN}_3$  ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л) в присутствии избытка 4-хлор- или 4-метилнитрозобензола ( $> 1 \times 10^{-2}$  моль/л) наблюдалось образование исключительно 4-хлор- или 4-метилнитробензола.  $\text{PhNO}_2$  образовывался только в следовых количествах. Следовательно, наиболее вероятный механизм переноса атома кислорода с нитрозооксида на нитрозосоединения – путь (b) (схема 36) [125].

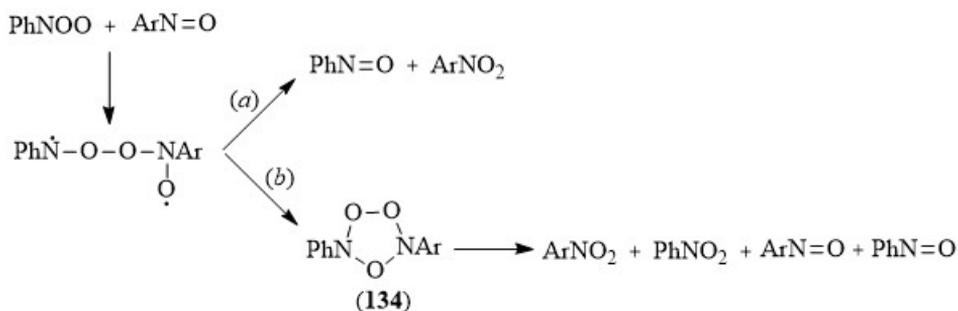


Схема 36. Предполагаемый механизм реакции фенилнитрозооксида с нитрозосоединениями

## IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ научной литературы по исследованию физико-химических свойств, химических превращений и реакционной способности срединных членов  $R_2COO - RNOO - OOO$  триады 1,3-пероксидиполей – нитрозооксидов – позволяет кратко охарактеризовать текущее состояние исследований в этой области. Аналогично карбонилксидам  $R_2COO$  и озону  $OOO$ , волновая функция нитрозооксидов имеет выраженный многоконфигурационный характер, что имеет следствием комплекс специфических структурных и химических свойств этих частиц. Так, порядок химических связей N-O и O-O в нитрозооксидной группе имеет промежуточное значение (между первым и вторым). Это приводит к увеличению активационного барьера свободного вращения вокруг N-O связи до  $\sim 110$  кДж/моль в простейшем нитрозооксиде  $HNOO$  и до 60-70 кДж/моль – в ароматических нитрозооксидах. Эти величины существенно выше активационных барьеров свободного вращения в соединениях с одинарной N-O связью (например, замещенных гидроксилaminaх), но заметно ниже, чем в соединениях с кратной связью (например,  $RN=NR$  или  $RN=CR_2$ ). Активационные барьеры таковы, что характерное время конформационных превращений в нитрозооксидах при умеренных (комнатных) температурах находится в миллисекундном-секундном диапазоне. В силу значительного химического потенциала  $RNOO$ , реакции с их участием протекают примерно в том же временном интервале при тех же температурах. В результате, складывается достаточно редкая ситуация, когда конформационные и химические превращения нитрозооксидов накладываются друг на друга, усложняя наблюдаемые кинетические закономерности расщепления  $RNOO$  и влияя на спектр продуктов их превращения. Из вышесказанного следует, что в нитрозооксидах существуют кинетически, а как показали исследования – и спектрально различимые конформационные состояния, а именно *цис*- и *транс*-изомеры  $RNOO$ .

Электронное строение нитрозооксидов также имеет много общего с электронным строением  $R_2COO$  и озона. Нитрозооксидная группа, как пример нильюисовой структуры, формирует на трех атомах  $4\pi$ -электронную систему орбиталей, достаточно лабильную под влиянием заместителей при атоме азота. Поскольку электронное строение  $RNOO$  невозможно передать в рамках единственной валентной схемы, общепринятым является представление электронного строения нитрозооксидов в виде ряда резонансных структур, представляющих несколько виртуальных вариантов электронного распределения и иллюстрирующих реальное многообразие проявлений электронных эффектов нитрозооксидов в их реакциях, особенно подробно

это многообразие выявлено в экспериментальных и теоретических работах по изучению реакции ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями. *Цис/транс* изомерия также влияет на электронное строение RNOO. Можно констатировать (с определенной осторожностью и оговорками), что *цис*-изомеры в большей степени проявляют биполярные (цвиттер-ионные) свойства, тогда как в *транс*-изомерах несколько более выражены бирадикальные свойства с максимальной степенью спиновой поляризации на атоме азота и терминальном атоме кислорода нитрозооксидной группы.

На сегодняшний день неизвестны другие способы генерации нитрозооксидов, кроме окисления нитренов молекулярным кислородом,  $\text{RN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RNOO}$ . Соответственно, ожидать появления нитрозооксидов и продуктов их дальнейших превращений можно только в тех химических системах, в которых эффективно генерируются соединения одновалентного азота в присутствии  $\text{O}_2$ . В подавляющем большинстве исследований это достигается фоторазложением соответствующих азидов в аэрированных растворах:  $\text{RN}_3 \rightarrow \text{RN} + \text{N}_2$ ,  $\text{RN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RNOO}$ . В атмосферных условиях также возможно образование простейшего нитрена – имидогена  $\text{HN}$ : – при исчерпывающем (фото)окислении летучих азотсодержащих соединений и аммиака, в аммиачных пламенах. В химии атмосферы простейший нитрозооксид HNOO занимает определенную, интересную нишу, являясь посредником между четырьмя важнейшими атмосферными радикальными частицами: имидогеном и молекулярным кислородом с одной стороны и монооксидом азота и гидроксильным радикалом – с другой,  $\text{HN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNOO} \rightarrow \text{NOOH} \rightarrow \text{NO}^\bullet + \bullet\text{OH}$ . Второй интермедиат этой цепочки превращений – гидроксид изонитрозила – NOOH – обладает удивительным строением с самой длинной связью O-O в известных на сегодняшний день соединениях (~1.9 Å) и еще более удивительной при такой длине термодинамической стабильностью и прочностью O-O связи, что обусловлено необычным четырехэлектронным характером химической связи, которую можно описать взаимодействием неспаренных электронов на боковых атомах N и O через неподеленную пару электронов центрального атома кислорода. Отметим, что молекула NOOH представляет собой редкий пример нового химического соединения, строение и необычные свойства которого были изначально предельно точно предсказаны в теоретических расчетах [51], а затем полностью подтверждены надежными спектральными методами [66].

Меньше всего известно о нитрозооксидах RNOO, где R – неароматический заместитель. Эта область химии нитрозооксидов еще ждет своих пытливых исследователей.

Основной объем исследований, включая наши работы, выполнен по изучению свойств ароматических нитрозооксидов ArNOO. Ароматический заместитель стабилизирует трехцентровую  $4\pi$ -электронную систему нитрозооксида и усиливает его цвиттер-ионные свойства. Изомерные формы ароматических нитрозооксидов находятся в динамическом равновесии и

отличаются друг от друга не только спектральными свойствами, но реакционной способностью в различных реакциях, таких как взаимодействие с кратными связями или перенос атома кислорода на восстанавливающие агенты. На наш взгляд, химии ароматических нитрозооксидов «не повезло» в том смысле, что фотолитическая генерация нитренов из азидов помешала более основательному изучению свойств  $\text{ArNOO}$ , которые сами являются фотолabile соединениями. Поэтому ранние исследования этих частиц были сфокусированы, главным образом, на их превращениях в условиях облучения, что кардинально обедняло спектр возможных трансформаций с участием  $\text{ArNOO}$  и приводило к «банальным» продуктам типа  $\text{ArNO}_2$  и  $\text{ArNO}$ . Можно лишь гадать, случайно или сознательно Альбини с соавт. [156] исследовали фотоокисление 1-метокси-2-азидофеназина, идеально подходящего для осуществления реакции *орто*-циклизации соответствующего  $\text{ArNOO}$  (схема 27), но эта работа долгое время оставалась единственной, в которой экспериментально проявилась интересная «темновая» химия арилнитрозооксидов. Позднее, в нашей научной группе необычная реакция изомеризации *цис*-формы  $\text{ArNOO}$  с раскрытием ароматического кольца и образованием диенового нитрилоксида была обнаружена для довольно обширного ряда нитрозооксидов. Эта реакция может быть полезна для получения нитрилоксидов с последующим использованием их для синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений. Возможно, в соответствующих условиях все ароматические нитрозооксиды способны превращаться в нитрилоксиды. Поэтому одной из задач дальнейших исследований в этой области может быть изучение механизма гибели нитрозооксидов различной структуры в зависимости от строения  $\text{ArNOO}$  и условий проведения реакции. Перспективы раскрытия синтетического потенциала *орто*-цикликации  $\text{ArNOO}$  представляются весьма привлекательными с учетом многообразия соединений и их структурного разнообразия, установленного в нашей лаборатории в работах последнего десятилетия (схема 37).

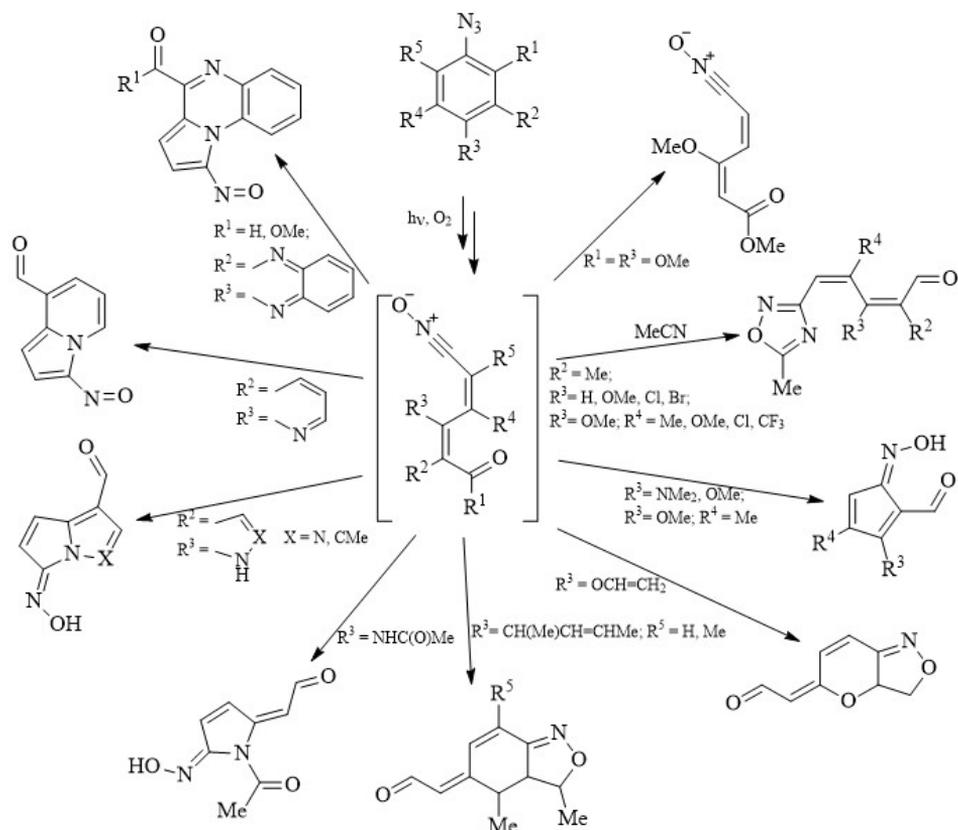


Схема 37. Продукты темновой трансформации ароматических нитрозооксидов, протекающей через стадию *орто*-циклизации и образование нитрилоксидного интермедиата. Если заместитель не указан, то  $R^1 \dots R^5 = H$

Фотолиз ароматических азидов в присутствии кислорода может служить одnoreакторным методом синтеза довольно большого числа азотсодержащих гетероциклических и карбоциклических соединений. Распад молекулы азида является триггером, запускающим последовательность превращений, приводящих к образованию нитрилоксида  $RCNO$  с ненасыщенной углеродной цепью из пяти атомов углерода в качестве  $R$ -заместителя. В простейшем случае, то есть при фотоокислении фенилазида,  $R = -CH=CH-CH=CH-CH=O$ .

Если заместители в исходном азиде не содержат реакционных центров, пригодных для внутримолекулярной реакции с нитрилоксидной группой, а реакцию проводят в ацетонитриле, то нитрилоксид реагирует с растворителем по механизму [3+2]-циклоприсоединения с образованием 1,2,4-оксадиазолов. Фотоокисление фенилазидов с сильными электронодонорными *para*-заместителями ( $NMe_2$ ,  $OMe$ ) генерирует нитрилоксины, в которых атом углерода во втором положении активизируется за счет положительного мезомерного эффекта заместителя, что способствует внутримолекулярной

электрофильной атаке нитрила. В результате образуется пентадиеновое кольцо с оксимным и альдегидным заместителями. Бензизоксазольные и пириноизоксазольные гетероциклы получены фотоокислением фенилазидов с аллильным и винилокси-заместителями в *para*-положении. В этом случае нитрилоксиды реагируют по типу [3+2]-циклоприсоединения к C=C связи заместителя. Внутримолекулярное присоединение нитрилоксидной группы к атому азота приводит к образованию гетероциклических оксимов, индолизина и пирролохиноксалинов. Очевидно, что синтетический потенциал нитрилоксидного направления фотоокисления ароматических азидов далеко не исчерпан, учитывая широкие возможности варьирования строения ароматической части азидов как введением заместителей, так и использованием различных типов ароматического каркаса – полициклов, гетероароматических соединений и т.п.

В целом описанное каскадное превращение позволяет получить из простых и доступных соединений – ароматических азидов – перспективный набор гетероциклических соединений. Эти гетероциклы, а также ненасыщенный заместитель с альдегидной функцией на конце углеродной цепи, подходят для дальнейшей синтетической модификации и потенциально могут стать удобной платформой для получения различных библиотек органических соединений, например, при поиске новых биоактивных структур. Ключевым моментом этой научной задачи, ожидающей своего решения, является разработка синтетически привлекательного способа проведения реакции, обеспечивающего выход продуктов каскадного превращения ароматических азидов в количествах, приемлемых для практического использования. Мы надеемся, что в ближайшие годы эта научная проблема будет решена или в нашей лаборатории, или усилиями талантливых ученых-химиков, прочитавших эту книгу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицан Н.П. Изучение фотохимических превращений органических азидов методами матричной изоляции и квантовой химии // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – N. 12. – С. 1218-1240.
2. Грицан Н.П., Притчина Е.А. Механизм фотолиза ароматических азидов. // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – N. 5. – С. 910-939.
3. Ishiguro K., Sawaki Y. Structure and reactivity of amphoteric oxygen species // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2000. – V. 73. – N. 3. – P. 535-552.
4. Sawwan N., Greer A. Rather exotic types of cyclic peroxides: Heteroatom dioxiranes // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – N. 7. – P. 3247-3285.
5. Slayden S.W., Greer A., Liebman J.F., Peroxynitrogen: A study of nitrogen/oxygen heterocycles with N-O and O-O or N-O-O bonding, in: Z. Rappoport, J.F. Liebman (Eds.), The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids, John Wiley & Sons Ltd, 2011.
6. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L., The chemistry of nitroso oxides, in: A. Greer, Liebman, J.F. (Ed.), The chemistry of peroxides, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U.K., 2014, pp. 357-420.
7. Hack W., Kurzke H., Wagner H.G. Reaction of  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  with  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  and  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  in the gas phase // Journal of Chemical Society, Faraday Transactions. – 1985. – V. 2. – N. 81. – P. 949-961.
8. Laursen S.L., Grace J.E., DeKock R.L., Spronk S.A. Reaction of  $\text{NH}(\text{X})$  with oxygen in a solid xenon matrix: Formation and infrared spectrum of imine peroxide,  $\text{HNOO}$  // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – N. 48. – P. 12583-12594.
9. Dean A.M., Bozzelli J.W., Combustion chemistry of nitrogen, in: W.C. Gardiner, Jr (Ed.), Gas-phase combustion chemistry, Springer, 2000, pp. 125-341.
10. Nakamura S., Takahashi M., Okazaki R., Morokuma K. Ab initio MO study of isomers of thionitrous acid and nitrous acid // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 109. – N. 14. – P. 4142-4148.
11. Yamaguchi K., Yabushita S., Fueno T. Unrestricted Hartree-Fock (UNF) calculations of singlet and triplet diradicals: Nitrene peroxide ( $\text{HNOO}$ ) // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – V. 71. – N. 5. – P. 2321-2322.
12. Hiberty P.C., Ohanessian G. Comparison of minimal and extended basis sets in terms of resonant formulas. Application to 1,3-dipoles // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – V. 104. – N. 1. – P. 66-70.
13. Kahn S.D., Hehre W.J., Pople J.A. Hartree-Fock descriptions of 1,3-dipoles. Zwitterions, 1,3-diradicals, or hypervalent species? // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 109. – N. 6. – P. 1871-1873.

14. Steinke T., Haensele E., Clark T. The solvent effect on the electronic nature of 1,3-dipoles: An ab initio SCRF study // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – V. 111. – N. 25. – P. 9107-9109.
15. Khursan S.L., Talipov M.R. // Unpublished results.
16. Schenk P.W. Thionylimide, SONH // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft B. – 1942. – V. 75B. – P. 94-99.
17. Schenk P.W., Krone E., Kartono-Soeratman H. Thionylimide // Monatshefte für Chemie. – 1964. – V. 95. – P. 710-715.
18. Kirchhoff W.H. Microwave spectrum, structure, and dipole moment of *cis*-thionylimide // Journal of the American Chemical Society. – 1969. – V. 91. – N. 10. – P. 2437-2442.
19. Allegretti J.M., Merer A.J. Ultraviolet absorption spectrum of thionylimide (HNSO) // Canadian Journal of Physics. – 1972. – V. 50. – N. 4. – P. 404-407.
20. Tchir P.O., Spratley R.D. The infrared spectrum and force field of matrix isolated *cis*-thionylimide (HNSO) // Canadian Journal of Chemistry. – 1975. – V. 53. – N. 15. – P. 2311-2317.
21. Tchir P.O., Spratley R.D. The photolysis of matrix isolated *cis*-thionylimide. 1. The identification and infrared spectra of *cis*-HOSN, HSNO, and SNO // Canadian Journal of Chemistry. – 1975. – V. 53. – N. 15. – P. 2318-2330.
22. Tchir P.O., Spratley R.D. The photolysis of matrix isolated *cis*-thionylimide. 2. The identification and infrared spectra of *trans*-HNSO and NSO // Canadian Journal of Chemistry. – 1975. – V. 53. – N. 15. – P. 2331-2336.
23. Carlotti M., Di Lonardo G., Galloni G., Trombetti A. The  $v_1$  progression of HNSO in the ground state // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1976. – V. 60. – N. 1-3. – P. 388-399.
24. Borgo A.D., Lonardo G., Scappini F., Trombetti A. Centrifugal distortion analysis of thionylimide, HNSO // Chemical Physics Letters. – 1979. – V. 63. – N. 1. – P. 115-118.
25. Carlotti M., Di Lonardo G., Galloni G., Trombetti A. Infrared spectrum and vibrational potential function of thionylimide (HNSO) // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1980. – V. 84. – N. 1. – P. 155-161.
26. Müller R.P., Nonella M., Russegger P., Huber J.R. UV-, Vis- and IR-light-induced isomerization of HNSO in a low-temperature matrix // Chemical Physics. – 1984. – V. 87. – N. 3. – P. 351-361.
27. Demaison J., Margules L., Boggs J.E., Rudolph H.D. Experimental and ab initio equilibrium structures of *cis*-thionylimide, HNSO: Estimation of the Laurie correction // Structure Chemistry – 2001. – V. 12. – P. 1-13.
28. Puskar L., Robertson E.G., McNaughton D. High-resolution FTIR spectroscopy of HNSO-analysis of the highly perturbed  $v_4$ ,  $v_6$  and  $2v_5$  bands // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2006. – V. 240. – N. 2. – P. 244-250.
29. Park Y.S., Kim W.K., Kim Y.B., Lee I. Theoretical studies of hetero-Diels-Alder reactions involving *N*-sulfinyl dienophiles // The Journal of Organic Chemistry. – 2000. – V. 65. – P. 3997-4002.

30. Chi Y.-J., Yu H.-T., Fu H.-G., Xin B.-F., Li Z.-S., Sun J.-Z. The structures and stability of HNOS isomers // Chinese Journal of Chemistry. – 2003. – V. 21. – P. 30-35.

31. Bharatam P.V., Amita, Kaur D., Kumar P.S. Potential energy surface of thionylimide // International Journal of Quantum Chemistry. – 2006. – V. 106. – P. 1237-1249.

32. Ivanova E.V., Muchall H.M. From inert to explosive, the hydrolytic reactivity of R-NSO compounds understood: A computational study // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115. – P. 3095-3105.

33. Lan Y., Zou L., Cao Y., Houk K.N. Computational methods to calculate accurate activation and reaction energies of 1,3-dipolar cycloadditions of 24 1,3-dipoles // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115. – P. 13906-13920.

34. Talipov M.R., Khursan S.L., Safiullin R.L. RRKM and ab initio investigation of the NH (X) oxidation by dioxygen // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 113. – N. 23. – P. 6468-6476.

35. Ling P., Boldyrev A.I., Simons J., Wight C.A. Laser photolysis of matrix-isolated methyl nitrate: Experimental and theoretical characterization of the infrared spectrum of imine peroxide (HNOO) // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – N. 47. – P. 12327-12333.

36. DeKock R.L., McGuire M.J., Piecuch P., Allen W.D., Schaefer H.F., Kowalski K., Kucharski S.A., Musiał M., Bonner A.R., Spronk S.A., Lawson D.B., Laursen S.L. The electronic structure and vibrational spectrum of *trans*-HNOO // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108. – N. 15. – P. 2893-2903.

37. Юсупова А.Р., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Изучение строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов методами теории функционала плотности // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47. – N. 8. – С. 14-22.

38. Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., Яруллин А.Р. // 2023. – Неопубликованные данные.

39. Beames J.M., Liu F., Lu L., Lester M.I. Ultraviolet spectrum and photochemistry of the simplest Criegee intermediate CH<sub>2</sub>OO // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134. – N. 49. – P. 20045-20048.

40. Lee E.P.F., Mok D.K.W., Shallcross D.E., Percival C.J., Osborn D.L., Taatjes C.A., Dyke J.M. Spectroscopy of the simplest Criegee intermediate CH<sub>2</sub>OO: Simulation of the first bands in its electronic and photoelectron spectra // Chemistry – A European Journal. – 2012. – V. 18. – N. 39. – P. 12411-12423.

41. Gorshelev V., Serdyuchenko A., Weber M., Chehade W., Burrows J.P. High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 1: Measurements, data analysis and comparison with previous measurements around 293 K // Atmospheric Measurement Techniques. – 2014. – V. 7. – N. 2. – P. 609-624.

42. Serdyuchenko A., Gorshelev V., Weber M., Chehade W., Burrows J.P. High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 2: Temperature dependence // Atmospheric Measurement Techniques. – 2014. – V. 7. – N. 2. – P. 625-636.

43. Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B., Thermodynamic properties of individual substances Fourth Edition ed., Hemisphere Pub. Co., New York, 1989.
44. Redington R.L., Olson W.B., Cross P.C. Studies of hydrogen peroxide: The infrared spectrum and the internal rotation problem // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – N. 5.– P. 1311-1326.
45. Yamaguchi K., Yabushita S., Fueno T., Houk K.N. Mechanism of photooxygenation reactions. Computational evidence against the diradical mechanism of singlet oxygen ene reactions // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – V. 103. – N. 17.– P. 5043-5046.
46. Fueno T., Yokoyama K., Takane S.-y. Electronic structure and the unimolecular reactions of imine peroxide HNOO // Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta). – 1992. – V. 82. – N. 3.– P. 299-308.
47. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Реакция нитрозооксидов с олефинами: Согласованное или несогласованное присоединение? // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – N. 3.– С. 427-439.
48. Ogilvie J.F. Structures of triatomic radicals HCO, HNO and HOO // Journal of Molecular Structure. – 1976. – V. 31. – N. 2.– P. 407-410.
49. Finnigan D.J., Cox A.P., Brittain A.H., Smith J.G. Centrifugal distortion in the microwave spectra of *cis*- and *trans*-nitrous acids. Determination of the quadratic potential functions and average structures // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. – 1972. – V. 68. – P. 548-565.
50. Lubic K.G., Amano T., Uehara H., Kawaguchi K., Hirota E. The  $\nu_1$  band of the  $\text{DO}_2$  radical by difference frequency laser and diode laser spectroscopy: The equilibrium structure of the hydroperoxyl radical // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – N. 11.– P. 4826-4831.
51. Talipov M.R., Timerghazin Q.K., Safiullin R.L., Khursan S.L. No longer a complex, not yet a molecule: A challenging case of nitrosyl O-hydroxide, HOON // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 117. – N. 3.– P. 679-685.
52. Ruscic B., Pinzon R.E., Morton M.L., Srinivasan N.K., Su M.-C., Sutherland J.W., Michael J.V. Active thermochemical tables: Accurate enthalpy of formation of hydroperoxyl radical,  $\text{HO}_2$  // The Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – V. 110. – N. 21.– P. 6592-6601.
53. Zelentsov S.V., Zelentsova N.V., Nitroso oxides: Their properties and role in photochemistry, in: V.L. Antonovsky (Ed.), Peroxides at the beginning of the third millenium, Nova Science Publishers, Inc., 2004, pp. 239-251.
54. Li Y., Iwata S. Theoretical study of cyclic isomers of  $\text{HNO}_x$  ( $x = 2 - 6$ ) // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1997. – V. 70. – N. P. 79-88.
55. Romming H.J., Wagner H.G. A kinetic study of the reactions of  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  with  $\text{O}_2$  and NO in the temperature range from 1200 to 2200 K // Symposium (International) on Combustion: Proceedings. – 1996. – V. 26. – P. 559-566.

56. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just T., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1994. – V. 23. – P. 847-1033.

57. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1992. – V. 21. – P. 411-429.

58. Lillich H., Schuck A., Volpp H.-R., Wolfrum J. Kinetic studies of the reactions  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{NO}$  and  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{O}_2$  at elevated temperatures // Symposium (International) on Combustion: Proceedings. – 1994. – V. 25. – P. 993-1001.

59. Mertens J.D., Chang A.Y., Hanson R.K., Bowman C.T. A shock tube study of the reactions of NH with NO, O<sub>2</sub>, and O // International Journal of Chemical Kinetics. – 1991. – V. 23. – P. 173-196.

60. Zetzsch C., Hansen I. Rate constant for the reaction of  $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$  with O<sub>2</sub> determined by pulsed vacuum UV photolysis of NH<sub>3</sub> and resonance fluorescence detection of NH // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. – 1978. – V. 82. – P. 830.

61. Miller J.A., Melius C.F. The reactions of imidogen with nitric oxide and molecular oxygen // Symposium (International) on Combustion: Proceedings. – 1992. – V. 24. – P. 719-726.

62. Bian J., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. Experimental study of the formation of nitrous and nitric oxides in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar flames seeded with NO and/or NH<sub>3</sub> // Symposium (International) on Combustion: Proceedings. – 1991. – V. 23. – N. P. 379-386.

63. Lee T.J. A coupled-cluster study of XON (X = H, F, Cl), and the XON ↔ XNO transition states // Chemical Physics Letters. – 1994. – V. 223. – N. 5-6. – P. 431-438.

64. Alikhani M.E. A bonding study of FNO, FON, and (HFNO)<sup>+</sup> using topological method // Chemical Physics Letters. – 1997. – V. 277. – N. 1-3. – P. 239-244.

65. So S.P. A Gaussian-2 molecular orbital study of the reaction of CF<sub>3</sub> with NO<sub>2</sub> // Chemical Physics Letters. – 1999. – V. 313. – N. 1-2. – P. 307-312.

66. Crabtree K.N., Talipov M.R., Martinez O., O'Connor G.D., Khursan S.L., McCarthy M.C. Detection and structure of HOON: Microwave spectroscopy reveals an O–O bond exceeding 1.9 Å // Science. – 2013. – V. 342. – N. 6164. – P. 1354-1357.

67. Takeshita T.Y., Dunning T.H. Generalized valence bond description of chalcogen–nitrogen compounds. III. Why the NO–OH and NS–OH bonds are so different // The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 120. – N. 34. – P. 6846-6850.

68. Takeshita T.Y., Dunning T.H. Generalized valence bond description of chalcogen–nitrogen compounds. II. NO, F(NO), and H(NO) // The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 119. – N. 9. – P. 1456-1463.

69. Hoffmann R. Interaction of orbitals through space and through bonds // *Accounts of Chemical Research*. – 1971. – V. 4. – N. 1. – P. 1-9.
70. Srinivasan A., Kebede N., Saavedra J.E., Nikolaitchik A.V., Brady D.A., Yourd E., Davies K.M., Keefer L.K., Toscano J.P. Chemistry of the diazeniumdiolates. 3. Photoreactivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – N. 23. – P. 5465-5472.
71. Bettinger H.F., Bornemann H. Donor stabilized borylnitrene: A highly reactive BN analogue of vinylidene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. – N. 34. – P. 11128-11134.
72. Singh P.D.N., Mandel S.M., Sankaranarayanan J., Mathukrishnan S., Chang M., Robinson R.M., Lahti P.M., Ault B.S., Gudmundsdottir A.D. Selective formation of triplet alkyl nitrenes from photolysis of  $\beta$ -azido-propiofenone and their reactivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – N. 51. – P. 16263-16272.
73. Хурсан С.Л., Талипов М.Р., Сафиуллин Р.Л. Структура и распределение электронной плотности в нитрозооксидах. // *Башкирский химический журнал*. – 2005. – Т. 12. – N. 4. – С. 49-53.
74. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Квантово-химическое исследование изомеризации фенолнитрозооксида // *Башкирский химический журнал*. – 2006. – Т. 13. – N. 1. – С. 105-107.
75. Yusupova A.R., Safiullin R.L., Khursan S.L. Conformational transformations in aromatic nitroso oxides // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 120. – N. 28. – P. 5693-5705.
76. Chainikova E.M., Yusupova A.R., Khursan S.L., Teregulova A.N., Lobov A.N., Abdullin M.F., Enikeeva L.V., Gubaydullin I.V., Safiullin R.L. Interplay of conformational and chemical transformations of *ortho*-substituted aromatic nitroso oxides: Experimental and theoretical study // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 82. – N. 15. – P. 7750-7763.
77. Chainikova E., Khursan S., Yusupova A., Lobov A., Abdullin M., Safiullin R. On the mechanism for the photooxidation of aromatic azides containing a secondary N-H bond: A sequence of intramolecular transformations with formation of heterocyclic oximes // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – V. 59. – P. 3267-3271.
78. Chainikova E.M., Khursan S.L., Yusupova A.R., Teregulova A.N., Abdullin M.F., Lobov A.N., Safiullin R.L. *Ortho*-cyclization in asymmetrically substituted arylnitroso oxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – V. 85. – P. 10813-10822.
79. 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. – V. 95. – P. 107491.
80. Yusupova A.R., Chainikova E.M., Safiullin R.L., Khursan S.L. Structure-activity relationship in the case of intramolecular *ortho*-cyclization of aromatic nitroso oxides: Invert steric effect of substituent in the 2-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO

transformation // International Journal of Quantum Chemistry. – 2020. – V. 120. – N. 4. – P. e26094.

81. Сафиуллин Р.Л., Терегулова А.Н., Яруллин А.Р., Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Влияние природы *para*-заместителя на кинетические закономерности расщепления изомерных форм ароматических нитрозооксидов // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63. – N. 2. – С. 193-201.

82. Mieres-Perez J., Mendez-Vega E., Velappan K., Sander W. Reaction of triplet phenylnitrene with molecular oxygen // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – V. 80. – N. 24. – P. 11926-11931.

83. Inui H., Irisawa M., Oishi S. Reaction of (4-nitrophenyl)nitrene with molecular oxygen in low-temperature matrices: First IR detection and photochemistry of aryl nitroso oxide // Chemistry Letters. – 2005. – V. 34. – N. 4. – P. 478-479.

84. Pritchina E.A., Gritsan N.P., Bally T. Matrix isolation and computational study of the photochemistry of *p*-azidoaniline // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – V. 8. – N. 6. – P. 719-727.

85. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л., Физическая химия органических пероксидов., ИКЦ Академкнига, Москва, 2003.

86. Pritchina E., Gritsan N., Bally T. Ground state multiplicity of acylnitrenes: Computational and experimental studies // Russian Chemical Bulletin. – 2005. – V. 54. – N. 3. – P. 525-532.

87. Desfrancois C., Périquet V., Lyapustina S.A., Lippa T.P., Robinson D.W., Bowen K.H., Nonaka H., Compton R.N. Electron binding to valence and multipole states of molecules: Nitrobenzene, *para*- and *meta*-dinitrobenzenes // The Journal of Chemical Physics. – 1999. – V. 111. – N. 10. – P. 4569-4576.

88. Bader R.F.W., Atoms in molecules: A quantum theory, Oxford University Press, Oxford, 1994.

89. Bader R.F.W., Essen H. The characterization of atomic interactions // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 80. – N. 5. – P. 1943-1960.

90. Hammond G.S. A correlation of reaction rates // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – P. 334-338.

91. Талипов М.Р., Теоретическое исследование строения и свойств нитрозооксидов, Дисс. ... канд. хим. наук, Башкирский государственный университет, Уфа, 2006.

92. Liu J., Hadad C.M., Platz M.S. The reaction of triplet nitrenes with oxygen: A computational study // Organic Letters. – 2005. – V. 7. – N. 4. – P. 549-552.

93. Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В., Щепалов А.А. Аддукты нитрена с кислородом в реакциях фотоокисления органических азидов // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36. – N. 5. – С. 363-369.

94. Gritsan N.P., Platz M.S. Kinetics, spectroscopy, and computational chemistry of aryl nitrenes // Chemical Reviews. – 2006. – V. 106. – N. 9. – P. 3844-3867.

95. Cadogan J.I.G. Reduction of nitro- and nitroso-compounds by trivalent phosphorus reagents // Quarterly Reviews, Chemical Society. – 1968. – V. 22. – N. 2. – P. 222-251.

96. Borden W.T., Gritsan N.P., Hadad C.M., Karney W.L., Kemnitz C.R., Platz M.S. The interplay of theory and experiment in the study of phenylnitrene // *Accounts of Chemical Research*. – 2000. – V. 33. – N. 11. – P. 765-771.
97. Abramovitch R.A., Куба Е.Р., The chemistry of azido group, John Wiley & Sons, London-New York-Sydney-Toronto, 1971.
98. Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Данилов В.Т. Образование нитрозооксидов при фотолизе ароматических азидов: анализ продуктов, механизм и кинетические закономерности процесса // *Кинетика и катализ*. – 2004. – Т. 45. – N. 5. – С. 680-688.
99. Gritsan N.P., Pritchina E.A. Mechanism of photochemical transformation of aromatic azides // *Journal of Information Recording Materials*. – 1989. – V. 17. – N. 5-6. – P. 391-404.
100. Leyva E., Platz M.S., Persy G., Wirz J. Photochemistry of phenyl azide: The role of singlet and triplet phenylnitrene as transient intermediates. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – V. 108. – N. 13. – P. 3783-3790.
101. Liang T.Y., Schuster G.B. Photochemistry of 3- and 4-nitrophenyl azide: Detection and characterization of reactive intermediates // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109. – N. 25. – P. 7803-7810.
102. Yamaoka T., Kashiwagi H., Nagakura S. The photo-decomposition of 1-azidopyrene in the benzene solution. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1972. – V. 45. – N. 2. – P. 361-365.
103. Cerro-Lopez M., Gritsan N.P., Zhu Z., Platz M.S. A matrix isolation spectroscopy and laser flash photolysis study of 2-pyrimidynitrene // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – V. 104. – N. 43. – P. 9681-9686.
104. 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*. – 2022. – V. 126. – N. 44. – P. 8188-8195.
105. Scaiano J.C., McGimpsey W.G., Casal H.L. Generation and transient spectroscopy of substituted diaryl carbonyl oxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – V. 54. – N. 7. – P. 1612-1616.
106. Corey E.J., Samuelsson B., Luzzio F.A. A new method for the synthesis of organic nitro compounds // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – V. 106. – N. 12. – P. 3682-3683.
107. Plesničar B., Tuttle T., Cerkovnik J., Koller J., Cremer D. Mechanism of formation of hydrogen trioxide (HOOH) in the ozonation of 1,2-diphenylhydrazine and 1,2-dimethylhydrazine: An experimental and theoretical investigation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – N. 38. – P. 11553-11564.
108. Brinen J.S., Singh B. Electron spin resonance and luminescence studies of the reaction of photochemically generated nitrenes with oxygen. Phosphorescence of nitrobenzenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93. – N. 24. – P. 6623-6629.

109. Harder T., Wessig P., Bendig J., Stösser R. Photochemical reactions of nitroso oxides at low temperatures: The first experimental evidence for dioxaziridines // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – V. 121. – N. 28. – P. 6580-6588.

110. Pritchina E.A., Gritsan N.P. Mechanism of *p*-azidoaniline photolysis in the presence of oxygen // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1988. – V. 43. – N. 2. – P. 165-182.

111. Albini A., Bettinetti G., Minoli G. Photodecomposition of some para-substituted 2-pyrazolyphenyl azides. Substituent affect the phenylnitrene S - T gap more than the barrier to ring expansion. // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – V. 121. – N. 13. – P. 3104-3113.

112. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Изомерные формы арилнитрозооксидов: Электронные спектры и реакционная способность // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – N. 4. – С. 566-571.

113. Chainikova E.M., Pankratyev E.Y., Teregulova A.N., Gataullin R.R., Safiullin R.L. Thermal intramolecular transformations of key intermediates in the photooxidation of *para*-substituted phenyl azide // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 117. – N. 13. – P. 2728-2737.

114. Chainikova E., Teregulova A., Lobov A., Erastov A., Safiullin R. A simple one-pot preparation of 3,3a-dihydro-5H-pyrano[3,3a-c]isoxazol-5-ylideneethanal from 4-vinylxyphenyl azide: An example of aromatic azide photooxidation for the synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds // Tetrahedron Letters. – 2015. – V. 56. – N. P. 1332-1334.

115. Яруллин А.Р., Терегулова А.Н., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Кинетические закономерности гибели изомерных форм 4-фенилфенилнитрозооксида // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – N. 2. – С. 366-372.

116. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. Кинетика взаимодействия арилнитрозооксидов с метилвинилкетонам // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – N. 1. – С. 106-111.

117. Harder T., Stösser R., Wessig P., Bendig J. Low-temperature photochemistry of nitro-substituted aromatic azides; subsequent reactions of intermediates. // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 1997. – V. 103. – P. 105-113.

118. Kaupp G., Laser research and technology, pre-investigation to light-induced processes with lasers in federal ministry for research and technology (BMFT), Distributed via Technical Information Library TIB Hannover, Germany, Bonn, Germany, 1992, pp. 1-63.

119. Kaupp G. Mono- and biphotonic photochemistry in glass matrices // Journal of Molecular Structure. – 2006. – V. 786. – P. 140-456.

120. Щепалов А.А., Зеленцов С.В., Разуваев А.Г. Квантово-химическое исследование синглетной поверхности потенциальной энергии системы нитрен - диоксигород // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2001. – N. 12. – С. 2239-2243.

121. Abramovitch R.A., Azogu C.I., Sutherland R.G. Ferrocenyl radical and nitrene: Formation of nitroferrocene with oxygen // *Chemical Communications*. – 1971. – P. 134-135.
122. Abramovitch R.A., Challand S.R. Reaction of triplet aryl nitrenes and azides with molecular oxygen // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1972. – N. 16. – P. 964-966.
123. Go C.L., Waddell W.H. Evolution of photooxidation products upon irradiation of phenyl azide in the presence of molecular oxygen // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1983. – V. 48. – N. 17. – P. 2897-2900.
124. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. Reactivity of nitroso oxides. Oxygen transfer as an electrophilic peroxy radical // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109. – N. 2. – P. 584-586.
125. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y. Reactivity of nitroso oxides: Effect of polar substituents and reaction mechanism // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1996. – N. 1. – P. 127-132.
126. Ishikawa S., Tsuji S., Sawaki Y. Structure and reactivity of nitroso oxides // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – N. 11. – P. 4282-4288.
127. Будыка М.Ф., Биктимирова Н.В., Гавришова Т.Н., Козловский В.И. Фотохимия азидостирилхинолинов. III. Исследование продуктов фотолиза методом электроспрейной масс-спектрометрии. // *Химия высоких энергий*. – 2007. – Т. 41. – N. 4. – С. 305-310.
128. Boyer J.H. Increasing the index of covalent oxygen bonding at nitrogen attached to carbon // *Chemical Reviews*. – 1980. – V. 80. – N. 6. – P. 495-561.
129. Barboiu V., Airinei A., Rusu E., Timpu D. Phtolysis of aromatic azides in diluted solution. // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2000. – V. 45. – N. 7-8. – P. 663-668.
130. Airinei A., Barboiu V., Rusu E., Timpu D. Photolysis of 4-azidodiphenyl in solution studied by UV absorption spectroscopy // *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. – 2004. – V. 162. – P. 579-584.
131. Casal H.L., Sugamori S.E., Scaiano J.C. Study of carbonyl oxide formation in the reaction of singlet oxygen with diphenyldiazomethane. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – V. 106. – N. 24. – P. 7623-7624.
132. Girard M., Griller D. Optical modulation spectroscopy: A study of the self-reaction of benzophenone oxide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V. 90. – N. 26. – P. 6801-6804.
133. Nojima T., Ishiguro K., Sawaki Y. Mechanistic study on the reaction of phenyldiazomethanes with singlet oxygen: Formation and cycloreversion of 1,2,3,4-dioxadiazole intermediates // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – V. 62. – N. 20. – P. 6911-6917.
134. Sander W., Block K., Kappert W., Kirschfeld A., Muthusamy S., Schroeder K., Sosa C.P., Kraka E., Cremer D. Dimesitylketone *O*-oxide: Spectroscopic characterization, conformation, and reaction modes: OH formation and

ОН capture // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – V. 123. – N. 11. – P. 2618-2627.

135. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Рыжков А.Б., Сафиуллин Р.Л., Комиссаров В.Д. Кинетика гибели бензофенонооксида в жидкой фазе. // Известия АН. Серия Химическая. – 1998. – N. 7. – С. 1329-1332.

136. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Калиниченко И.А., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л., Комиссаров В.Д. Абсолютные константы скорости гибели арилзамещенных карбонилоксидов. // Известия АН. Серия химическая. – 1999. – N. 4. – С. 677-681.

137. Хурсан С.Л., Назаров А.М., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. Влияние растворителя на электронный спектр поглощения и кинетику рекомбинации дифенилкарбонилоксида // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – N. 5. – С. 759-763.

138. Safiullin R.L., Khursan S.L., Chainikova E.M., Peroxide intermediates of olefin ozonolysis – carbonyl oxides: Kinetics of reactions, in: V.L. Antonovsky, O.T. Kasaikina, G.E. Zaikov (Eds.), Peroxides at the beginning of the third millenium. Synthesis, properties, and application, Nova Science Publishers, New York, 2004, pp. 221-238.

139. Bunnelle W.H. Preparation, properties, and reactions of carbonyl oxides. // Chemical Reviews. – 1991. – V. 91. – N. 3. – P. 335-362.

140. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. Влияние строения аминов на константы скорости их реакций с дифенилкарбонилоксидом. // Журнал Физической Химии. – 2001. – Т. 75. – N. 2. – С. 245-249.

141. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Крупин П.В., Канчурин А.С., Комиссаров В.Д. Импульсный фотолиз дифенилдиазометана в присутствии органических сульфидов // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36. – N. 5. – С. 370-374.

142. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Крупин П.В., Комиссаров В.Д. Влияние растворителя на кинетику реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами. // Журнал Физической Химии. – 2000. – Т. 74. – N. 11. – С. 2043-2049.

143. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Ямилова Г.А., Комиссаров В.Д. Электронные эффекты в реакции дифенилкарбонилоксида с альдегидами // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1999. – N. 6. – С. 1090-1096.

144. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Калиниченко И.А., Зиганшина С.Х., Комиссаров В.Д. Определение абсолютных констант скорости реакции дифенилкарбонилоксида со спиртами методом импульсного фотолиза // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – N. 4. – С. 499-504.

145. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. Константы скорости взаимодействия дифенилкарбонилоксида с фенолами. // Кинетика и Катализ. – 2001. – Т. 42. – N. 1. – С. 35-40.

146. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. Кинетика, продукты и механизм реакции дифенилкарбонилоксида с карбоновыми кислотами // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. – N. 4. – С. 565-571.

147. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Abdullin M.F. A revised mechanism of thermal decay of aryl nitroso oxides // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – V. 116. – N. 31. – P. 8142-8147.

148. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Новая внутримолекулярная трансформация ароматических нитрозооксидов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – N. 2. – С. 292-301.

149. Притчина Е.А., Грицан Н.П. Импульсный фотолиз п-азидоанилина в апротонных растворителях // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – N. 5. – С. 1044-1048.

150. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. Реакционная способность арилнитрозооксидов по отношению к трифенилфосфину // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – N. 4. – С. 551-553.

151. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. Цепные процессы при восстановлении ароматических нитрозосоединений трифенилфосфином в присутствии кислорода // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2009. – N. 5. – С. 906-908.

152. Chainikova E.M., Abdullin M.F., Lobov A.N., Teregulova A.N., Safiullin R.L. Formation of 1,2,4-oxadiazoles in the course of photooxidation of aromatic azides in acetonitrile // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 233-235.

153. Chainikova E., Safiullin R., Spirikhin L., Erastov A. Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds by photooxidation of aromatic azides // Tetrahedron Letters. – 2013. – V. 54. – N. 17. – P. 2140-2142.

154. Chainikova E., Khursan S., Lobov A., Erastov A., Khalilov L., Mescheryakova E. 4-*N,N*-dimethylaminophenyl azide photooxidation: Effect of conditions on the reaction pathway. Ring contraction of benzene to cyclopentadiene due to a strongly electron-donating substituent // Tetrahedron Letters. – 2015. – V. 56. – P. 4661-4665.

155. Юсупова А.Р., Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Хурсан С.Л. Внутримолекулярные превращения *meta*-замещенных ароматических нитрозооксидов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2020. – N. 1. – С. 5-18.

156. Albin A., Bettinetti G., Minoli G. Inter- and intramolecular reactions of nitrenes and their cyclic isomers in the photodecomposition of some substituted 2-azidophenazines // The Journal of Organic Chemistry. – 1987. – V. 52. – N. 7. – P. 1245-1251.

157. Burdzinski G., Hackett J.C., Wang J., Gustafson T.L., Hadad C.M., Platz M.S. Early events in the photochemistry of aryl azides from femtosecond uv/vis spectroscopy and quantum chemical calculations // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – N. 41. – P. 13402-13411.

158. Burdzinski G.T., Gustafson T.L., Hackett J.C., Hadad C.M., Platz M.S. The direct detection of an aryl azide excited state: An ultrafast study of the photochemistry of *para*- and *ortho*-biphenyl azide // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – N. 40. – P. 13764-13765.

159. Рогинский В.А., Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.:Наука, 1988.

160. Khursan S.L., Organic tetroxides, in: A. Greer, Liebman, J.F. (Ed.), The chemistry of peroxides, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U.K., 2014, pp. 197-230.

161. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Квантово-химическое моделирование реакции нитрозооксидов с олефинами // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – N. 7.– С. 17-25.

162. Сафиуллин Р.Л., Чайникова Е.М., Терегулова А.Н., Хурсан С.Л. Кинетика и механизм реакции ароматических нитрозооксидов с тетрацианэтиленом // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – N. 2.– С. 171-180.

163. Crehuet R., Anglada J.M., Cremer D., Bofill J.M. Reaction modes of carbonyl oxide, dioxirane, and methylenebis(oxy) with ethylene: A new reaction mechanism // Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 106. – N. 15.– P. 3917-3929.

164. Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А. Реакция озона с этиленом: Согласованное или несогласованное присоединение. // Химическая физика. – 2007. – Т. 26. – N. 6.– С. 16-22.

165. Perez P., Domingo L.R., Jose Aurell M., Contreras R. Quantitative characterization of the global electrophilicity pattern of some reagents involved in 1,3-dipolar cycloaddition reactions // Tetrahedron. – 2003. – V. 59. – N. 17.– P. 3117-3125.

166. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Влияние строения реагентов на константы скорости реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – N. 6.– С. 842-847.

167. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Файзрахманова И.М., Галкин Е.Г. Кинетика и продукты реакции арилнитрозооксидов с замещёнными стиrolами // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – N. 2.– С. 188-193.

168. Сафиуллин Р.Л., Чайникова Е.М., Терегулова А.Н., Хурсан С.Л. Реакционная способность изомеров арилнитрозооксидов с бензохинонами // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62. – N. 3.– С. 387-394.

169. Khursan V.S., Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. On the mechanism of the [3+2]-cycloaddition of phenylnitroso oxide to *trans*-stilbene // Letters in Organic Chemistry. – 2019. – V. 16. – N. 3.– P. 161-164.

170. 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 // The Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – V. 127. – N. 20.– P. 4415-4428.

171. Khuseynov D., Fontana M.T., Sanov A. Photoelectron spectroscopy and photochemistry of tetracyanoethylene radical anion in the gas phase // Chemical Physics Letters. – 2012. – V. 550. – P. 15-18.

172. Chowdhury S., Kebarle P. Electron affinities of di- and tetracyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron-transfer

equilibria // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – V. 108. – N. 18. – P. 5453-5459.

173. Suess L., Liu Y., Parthasarathy R., Dunning F.B. Dipole-bound negative ions: Collisional destruction and blackbody-radiation-induced photodetachment // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 119. – N. 24. – P. 12890-12894.

174. Kuchitsu K. (Ed.) Structure of free polyatomic molecules : Basic data, Springer, Berlin, New York, 1998.

175. Sustmann R. Orbital energy control of cycloaddition reactivity // Pure and Applied Chemistry. – 1974. – V. 40. – N. 4. – P. 569-593.

176. Khursan S.L., Peroxide intermediates of oxidation processes: Organic trioxides, in: J.F. Liebman, A. Greer (Eds.), The chemistry of peroxides, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2014, pp. 125-195.

177. Vacher M., Fdez Galván I., Ding B.W., Schramm S., Berraud-Pache R., Naumov P., Ferré N., Liu Y.J., Navizet I., Roca-Sanjuán D., Baader W.J., Lindh R. Chemi- and bioluminescence of cyclic peroxides // Chemical Reviews. – 2018. – V. 118. – N. 15. – P. 6927-6974.

178. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. Влияние 1,3-дихлорацетона на закономерности расщепления арилнитрозооксидов // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2009. – N. 12. – С. 2359-2364.

179. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Сильное влияние растворителя на реакционную способность полярных интермедиатов X-O-O: Изомеризация 4-(N,N-диметиламино)фенилнитрозооксида // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 396. – N. 6. – С. 793-795.

180. Kuznetsov M.L., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. Comparative theoretical study of 1,3-dipolar cycloadditions of allyl-anion type dipoles to free and Pt-bound nitriles // The Journal of Organic Chemistry. – 2010. – V. 75. – N. 5. – P. 1474-1490.

181. Хурсан В.С., Ковалева О.А., Чайникова Е.М., Талипов М.Р., Сафиуллин Р.Л. Изучение теоретическими методами и методом импульсного фотолиза реакции арилнитрозооксидов с соединениями фосфора(III) // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – N. 4. – С. 313-318.

182. Хурсан В.С., Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. Изучение методом импульсного фотолиза реакционной способности изомерных форм арилнитрозооксидов по отношению к трифенилфосфиту // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – N. 6. – С. 523-526.

Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин

# **ХИМИЯ НИТРОЗОКСИДОВ**

Формат 70x100 1/16  
Гарнитура Times  
Усл.-п. л. 14,3. Уч.-изд. л. 8,08  
Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Верстка и печать – УНИД РАН  
Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) от 31.03.2023 г.  
и распространяется бесплатно