

УДК 541.127:542.943:541.144.8

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОЗООКСИДОВ С ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНОМ

© 2019 г. Р. Л. Сафиуллин¹, Е. М. Чайникова¹, *, А. Н. Терегулова¹, С. Л. Хурсан¹¹Уфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054, Россия

*E-mail: kinetic@anrb.ru

Поступила в редакцию 31.07.2018 г.

После доработки 06.11.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

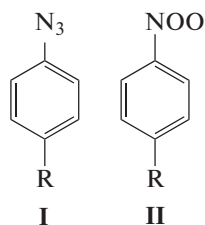
Методом импульсного фотолиза изучены кинетические закономерности реакции фенолнитрозооксида и ряда его *para*-замещенных аналогов ($R = Me_2N, MeO, Me, Br$) с тетрацианэтиленом в ацетонитриле при комнатной температуре. Установлено, что в данной реакции нитрозооксиды проявляют нуклеофильные свойства, а величина константы скорости для *транс*-формы этих частиц в указанном ряду меняется на семь порядков. При наличии сильного электронодонорного заместителя (Me_2N, MeO) наряду с *транс*-формой с олефином взаимодействует также обычно инертная по отношению к органическим субстратам *цис*-форма. Исследование механизма реакции проведено с использованием теории функционала плотности.

Ключевые слова: ароматические нитрозооксиды, тетрацианэтилен, кинетика, импульсный фотолиз, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.1134/S0453881119020114

Ароматические нитрозооксиды ($ArNOO$) образуются в реакции триплетных нитренов с молекулярным кислородом в виде *цис*- и *транс*-изомеров [1, 2]. Активность по отношению к органическим субстратам проявляет *транс*-форма этих частиц. В реакции с ароматическими фосфинами они ведут себя как типичные электрофилы, т.е. электронодонорные заместители в молекуле фосфина и электроноакцепторные заместители в молекуле нитрозооксида увеличивают константу скорости реакции [3]. Амбифильная природа нитрозооксидов была обнаружена в реакции с *para*-замещенными стиrolами, когда электронодонорные и электроноакцепторные заместители в молекуле олефина приводили к росту скорости взаимодействия по сравнению с незамещенным стиrolом, т.е. зависимости Гаммета имели V-образный характер [4].

В настоящей работе методом импульсного фотолиза в ацетонитриле при комнатной температуре были исследованы кинетические закономерности реакции нитрозооксидов **II**–**d** (генерированных из соответствующих азидов **I**–**d**) с электронодефицитным олефином — тетрацианэтиленом и с помощью методов теории функционала плотности изучен механизм реакции.



- а: $R = H$
 б: $R = NMe_2$
 в: $R = OMe$
 г: $R = Me$
 д: $R = Br$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Ацетонитрил, гексан (“Криохром”) для ВЭЖХ и тетрацианэтилен (ТЦЭ, “Lancaster”) использовали без предварительной очистки. Азиды **I**_a, **I**_г [5], **I**_б, **I**_в, **I**_д [6] синтезировали по описанным методикам. **I**_a и **I**_г перегоняли в вакууме, **I**_в перекристаллизовывали из гексана, а **I**_д — из этанола. Соединение **I**_б очищали колоночной хроматографией на силикагеле 60 (“Merck”, элюент — гексан/этил-ацетат (2–3 об. %)).

Кинетические измерения

Кинетические исследования проводили на установке импульсного фотолиза, параметры которой приведены в работе [7]. Фотолитическим источником служила лампа ИФП 5000-2 (максимальная энергия импульса 400 Дж при напряжении 5 кВ и емкости 32 мкФ, ~90% световой энергии излучается за 50 мкс). Спектрофотометрическая часть установки состоит из зондирующего источника непрерывного излучения — ксеноновой лампы ДКСШ-150 с системой кварцевых линз и диафрагм для формирования зондирующего луча, монохроматора МДР-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 и запоминающего осциллографа С9-8. Эта установка дополнена устройством компьютерной обработки импульсного сигнала. Сигнал с ФЭУ после предварительной компенсации постоянной составляющей усиливается и поступает на вход цифрового ос-

циллографа, работающего в ждущем режиме. Осциллограф позволяет запоминать сигнал (2048 точек) с минимальным разрешением по времени 50 нс и дискретностью по напряжению в 256 уровней. Перенос оцифрованного сигнала в компьютер осуществляется через интерфейс КОП (IEEE-488, GIPB). Аппаратная часть интерфейса со стороны компьютера выполнена на основе стандартных параллельных портов, используемых в двунаправленном режиме EPP/ЕSP. Все функции интерфейса реализованы программно на языке PASCAL. Программа обработки сигнала автоматически (с возможностью ручной корректуры) определяет начало, конец светового импульса и нулевое оптическое поглощение. Обработку кинетических кривых проводили методом нелинейного регрессионного анализа. Ошибка в определении констант скорости составляла не более 10%. Реактором служила термостатированная кварцевая кювета с длиной оптического пути 10 см и внутренним диаметром ~ 1 см. Импульсный фотолиз растворов арилазидов, насыщенных кислородом воздуха, в ацетонитриле или гексане осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, диапазон пропускания $\lambda = 270\text{--}380$ нм). Начальная концентрация азидов составляла 2.5×10^{-4} моль/л.

Квантово-химическое моделирование

Все вычисления проводили с использованием функционала плотности M06L [8] и поляризованного базисного набора тройного валентного расщепления 6-311+G(d,p) [9, 10]. Квантово-химические расчеты выполняли на кластерном суперкомпьютере Уфимского Института химии

РАН с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.1 [11]. Для описания сольватационных эффектов использовали модель поляризованного континуума IEFPCM [12]. Для всех структур, комплексов и переходных состояний выполняли полную оптимизацию геометрических параметров, а также расчеты матрицы вторых производных Гессе, по которым судили о природе стационарной точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) исследуемой системы: стабильные структуры характеризовались отсутствием отрицательных элементов в диагонализированной матрице Гессе, а переходные состояния – наличием единственного отрицательного элемента. Абсолютные значения свободных энергий Гиббса исследованных структур находили в виде суммы полной энергии, энергии нулевых колебаний и термической поправки к энергии Гиббса ($G_{298\text{ K}}^{\circ} - U_{0\text{ K}}^{\circ}$). При вычислении термодинамических параметров комплексов арилнитрозооксидов с ТЦЭ учитывали ошибку суперпозиции базисных наборов BSSE с помощью метода противовесов [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема процесса

Фотолиз растворов азидов **Ia–d** в описанных выше экспериментальных условиях приводит к генерации соответствующих нитрозооксидов **IIa–d** в двух изомерных формах (схема 1). Оптические спектры *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксидов согласуются с опубликованными ранее [2].

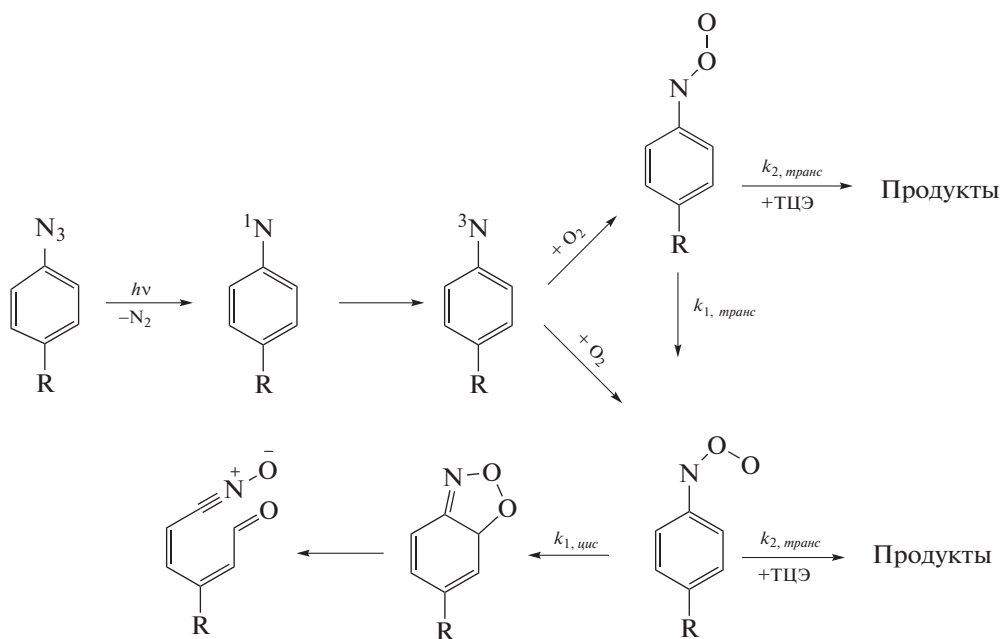


Схема 1.

Таблица 1. Константы скорости мономолекулярной гибели изомерных форм нитрозооксидов и их реакции с ТЦЭ (ацетонитрил, $T = 295 \pm 2$ К)

4-R-C ₆ H ₄ -NOO	Изомер	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{л моль}^{-1} \text{с}^{-1}$
R = Me ₂ N (Пб)	<i>цис</i> -	150 ± 5	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^9$
R = MeO (Пв)	<i>транс</i> -	260 ± 10	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^9$
	<i>цис</i> -	11.3 ± 0.2	$(2.66 \pm 0.04) \times 10^6$
R = Me (Пг)	<i>транс</i> -	0.37 ± 0.02	$(5.0 \pm 0.4) \times 10^5$
	<i>цис</i> -	2.25 ± 0.06	—
R = H (Па)	<i>транс</i> -	0.17 ± 0.01	$(3.9 \pm 0.1) \times 10^3$
	<i>цис</i> -	1.19 ± 0.06	—
R = Br (Пд)	<i>транс</i> -	0.10 ± 0.01	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^3$
	<i>цис</i> -	1.45 ± 0.02	—
	<i>транс</i> -	0.14 ± 0.01	$(4.1 \pm 0.2) \times 10^2$

Гибель обеих изомерных форм ArNOO протекает по кинетическому закону реакции первого порядка с константами скорости k_1 , различающимися для *цис*- и *транс*-форм ArNOO (схема 1, табл. 1). Ранее на ряде примеров было показано, что *цис*-ArNOO претерпевает так называемую реакцию *орто*-циклизации, тогда как основным каналом расщепления *транс*-изомера является его конформационное превращение в *цис*-форму (схема 1). При добавлении в реакционную систему ТЦЭ изменяется время жизни наблюдаемых частиц, которое уменьшается обратно пропорционально концентрации введенного олефина. Это свидетельствует о протекании реакции нитрозооксидов с ТЦЭ, характеризующейся бимолекулярной константой скорости k_2 (схема 1). Отметим, что *цис*-изомеры нитрозооксидов **Па**, **Пг** и **Пд**, по-видимому, не вступают в эту реакцию, поскольку время жизни этих частиц малочувствительно к добавкам ТЦЭ.

Импульсный фотолиз

В отсутствие окисляющихся субстратов кинетические кривые убыли оптического поглощения, регистрируемого при импульсном фотолизе растворов азидов **Иа**, **Ив**–**Ид** в присутствии кислорода в области длин волн, в которой поглощают оба изомера соответствующих нитрозооксидов, имеют биэкспоненциальный характер и описываются пятипараметрическим уравнением (1).

$$A = A_\infty + A_0^I e^{-k_{1, \text{цис}} t} + A_0^{II} e^{-k_{1, \text{транс}} t}, \quad (1)$$

где $A_\infty + A_0^I + A_0^{II} = A_0$ – начальное оптическое поглощение нитрозооксида, $k_{1, \text{цис}}$ и $k_{1, \text{транс}}$ – константы скорости расщепления *цис*- и *транс*-изомеров соответственно, A_∞ – конечное оптическое поглощение, обусловленное поглощением продуктов реакции.

Максимумы поглощения *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксида **Пб** в ацетонитриле сильно отличаются (500 и 600 нм соответственно). На этих длинах волн поглощает только один из двух изомеров, поэтому кинетика расщепления, реги-

стрируемая на каждой из них, описывается простым мономолекулярным уравнением (2).

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty) e^{-k_{\text{эф}} t}. \quad (2)$$

В отсутствие добавок ТЦЭ $k_{\text{эф}} = k_{1, \text{цис}}$ или $k_{1, \text{транс}}$ в зависимости от длины волны слежения.

Величины мономолекулярных констант скорости гибели изомерных форм нитрозооксидов в ацетонитриле, измеренные ранее [14], приведены в табл. 1. За исключением **Пб**, константа скорости расщепления *цис*-изомеров на порядок и более превышает соответствующую величину для *транс*-изомеров ArNOO. При добавлении в исследуемую систему тетрацианэтилена в случае нитрозооксидов **Па**, **Пг** и **Пд** кинетические кривые убыли оптического поглощения становятся моноэкспоненциальными и описываются уравнением (2). Объясняется это тем, что эффективная константа скорости расщепления *транс*-изомера увеличивается и сближается с аналогичной величиной для *цис*-изомера, на которую добавки олефина не оказывают заметного влияния. В результате две частицы перестают различаться кинетически. Чтобы избежать искажения результатов, кинетику реакции *транс*-изомеров перечисленных нитрозооксидов с тетрацианэтиленом изучали на длине волны 440 нм, где *цис*-изомеры практически не поглощают.

Зависимости эффективной константы расщепления *транс*-изомерных форм нитрозооксидов **Пг** и **Пд** от концентрации тетрацианэтилена приведены на рис. 1, $k_{\text{эф}} = k_1 + k_2[\text{ТЦЭ}]$. Из угловых коэффициентов этих зависимостей получены абсолютные значения констант скорости исследуемой реакции (табл. 1).

В случае нитрозооксидов с сильными электронодонорными заместителями **Пб** и **Пв** в присутствии ТЦЭ увеличивается скорость расщепления обеих изомерных форм. На рис. 2 приведены кинетические кривые расщепления нитрозооксида **Пв** в отсутствие добавки (кривая 1) и в присутствии 3.75×10^{-4} моль/л ТЦЭ (кривая 2), а также их теоретическое описание с помощью уравнения (1). За

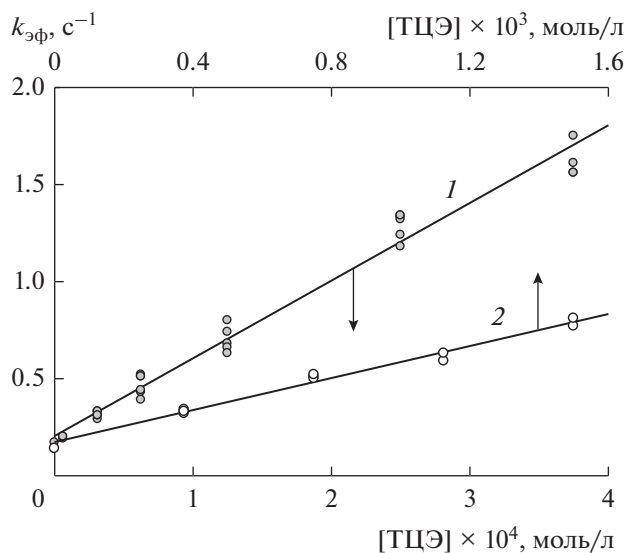


Рис. 1. Зависимости эффективных констант скорости расходования *транс*-изомеров нитрозооксидов **IIг** (1) и **IIд** (2) от концентрации ТЦЭ. Условия реакции эксперимента: ацетонитрил, $T = 295 \pm 2$ К, длина волны регистрации – 440 нм.

кинетикой реакции нитрозооксида **IIб** с тетрацианэтиленом следили на длинах волн 500 нм (*цис*-изомер) и 600 нм (*транс*-изомер). Кинетические кривые обрабатывали с помощью уравнения (2). Таким образом, были получены линейные зависимости эффективных констант скорости расходования изомерных форм нитрозооксидов **IIб** и **IIв** от концентрации олефина ТЦЭ, и рассчитаны абсолютные константы скорости исследуемой реакции (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, природа заместителя в *пара*-положении нитрозооксида оказывает колоссальное влияние на реакционную способность этих частиц по отношению к тетрацианэтилену. Величина константы скорости в исследованном ряду меняется на семь порядков, а наличие сильного электронодонорного заместителя приводит к тому, что в реакцию вступает даже обычно инертная в бимолекулярных реакциях *цис*-форма AgNOO . При этом в случае нитрозооксида **IIв** константа скорости для *цис*-формы почти на порядок выше, чем для *транс*-формы. Зависимость логарифма констант скорости от σ -констант заместителей в молекуле нитрозооксида по шкале Гаммета для *транс*-изомеров линейна ($r = 0.97$) с высоким значением реакционного параметра $\rho = -7 \pm 1$ (рис. 3). Таким образом, арилнитрозооксиды в реакции с электронодефицитным сореагентом ведут себя как типичные нуклеофилы.

На примере нитрозооксида **IIв** было изучено влияние полярности среды на кинетику исследуемой реакции. Константа скорости реакции *цис*-формы этого нитрозооксида с ТЦЭ в гексане равна $(2.3 \pm 0.2) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹, а *транс*-формы – $(4.4 \pm 0.2) \times 10^6$ л моль⁻¹ с⁻¹. То есть в неполярной

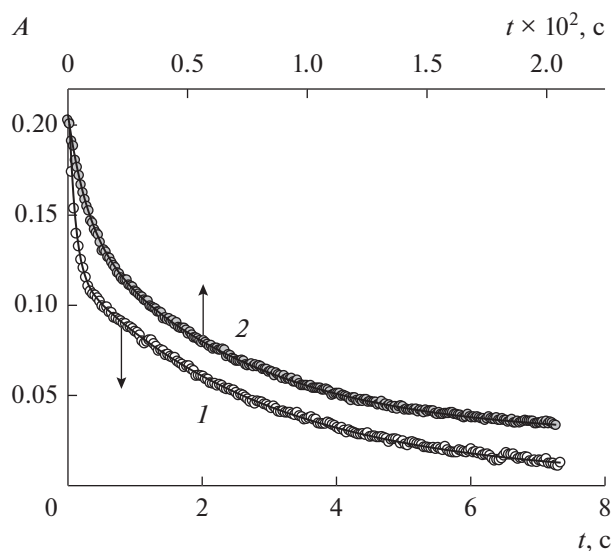


Рис. 2. Кинетические кривые убыли оптического поглощения нитрозооксида **IIв** и их описание с помощью уравнения (1) (сплошные линии): 1 – в отсутствие ТЦЭ, 2 – $[\text{ТЦЭ}] = 3.75 \times 10^{-4}$ моль/л. Условия реакции эксперимента: ацетонитрил, $T = 295 \pm 2$ К, длина волны регистрации – 440 нм.

среде происходит инверсия реакционной способности изомеров **IIв**: константа скорости реакции для *транс*-**IIв** возрастает почти на порядок, а ее величина для *цис*-**IIв**, наоборот, снижается на два порядка (табл. 1).

Квантово-химическое исследование механизма реакции

Детальное исследование механизма реакции нитрозооксидов с тетрацианэтиленом проводили

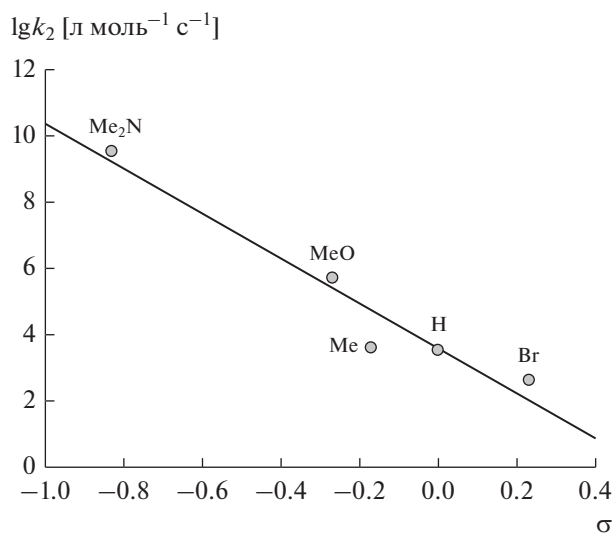


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции *транс*-формы нитрозооксидов с ТЦЭ от электронных свойств заместителя по уравнению Гаммета ($T = 295 \pm 2$ К).

с использованием теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (растворитель – ацетонитрил (MeCN)), которая адекватно воспроизводит геометрические характеристики ароматических нитрозооксидов и активационные параметры конформационных и необратимых превращений ArNOO [15, 16].

Одной из возможностей взаимодействия реагентов может быть одноцентровая атака терминального атома кислорода нитрозооксида на один из атомов углерода двойной связи ТЦЭ. Переходное состояние (ПС) ПС1, отвечающее этому реакционному каналу, показано на рис. 4 на примере присоединения *цис*-изомера **IIб**. Строение ПС1 существенно зависит от природы заместителя в ArNOO (табл. 2), тем не менее можно отметить общую закономерность взаимодействия, состоящую в заметном удлинении O–O-связи в ПС1. Действительно, сканирование ППЭ по внутренней координате реакции как *цис*-, так и *транс*-ArNOO свидетельствует о разрыве пероксидной связи в долине продуктов реакции, которыми, очевидно, являются эпоксид **IV** и соответствующий *para*-замещенный нитрозобензол **V**. Ключевые геометрические характеристики, изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса для исследованных превращений приведены в табл. 2 (на рис. 4 показано строение нитрозооксида **IIб** и ключевых структур на ППЭ реакции).

Тщательное исследование поверхности потенциальной энергии реагирующей системы позволило выявить, что в ходе взаимодействия *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксидов **IIa–д** с тетрацианоэтиленом возможно также образование пред-

реакционного комплекса **IIIa–д**, стабилизированного за счет частичного переноса электронной плотности от нитрозооксида к олефину: от 0.260/0.267 ед. электрона для *цис/транс-IIa* до 0.464/0.471 ед. электрона для *цис/транс-IIб* (анализ по Малликену). Строение этого комплекса (рис. 4) благоприятно для протекания двухцентрового присоединения ArNOO к двойной связи ТЦЭ ([3 + 2]-циклоприсоединение). Следует отметить, что взаимодействие такого типа наиболее характерно для реакции ароматических нитрозооксидов с алкенами [17, 18]. Однако взаимодействие ArNOO с электронодефицитным ТЦЭ имеет свои отличительные особенности. Локализация переходного состояния формально двухцентрового присоединения ArNOO к ТЦЭ приводит к структуре, в которой C–O-связь уже практически сформирована, тогда как межатомное расстояние C…N составляет 2.6–2.8 Å для *транс*-ArNOO и 2.9–3.2 Å для *цис*-изомера (рис. 4 для *транс*-ПС2б и табл. 2). Строение ПС коренным образом отличается от геометрических параметров переходных состояний взаимодействия PhNOO с этиленом, пропеном [18] и гексеном-1 [17], для которых межатомные расстояния C…O и C…N примерно одинаковы.

Интересной особенностью данного направления реакции является то, что динамика реакционной системы после преодоления ПС2 для *цис*- и *транс*-изомеров ArNOO различна. Так, сканирование ППЭ системы *цис*-ArNOO + ТЦЭ по внутренней координате реакции свидетельствует, что *цис*-ПС2 трансформируется далее в эпоксид **IV** и *para*-замещенный нитрозобензол **V** (схема 2).

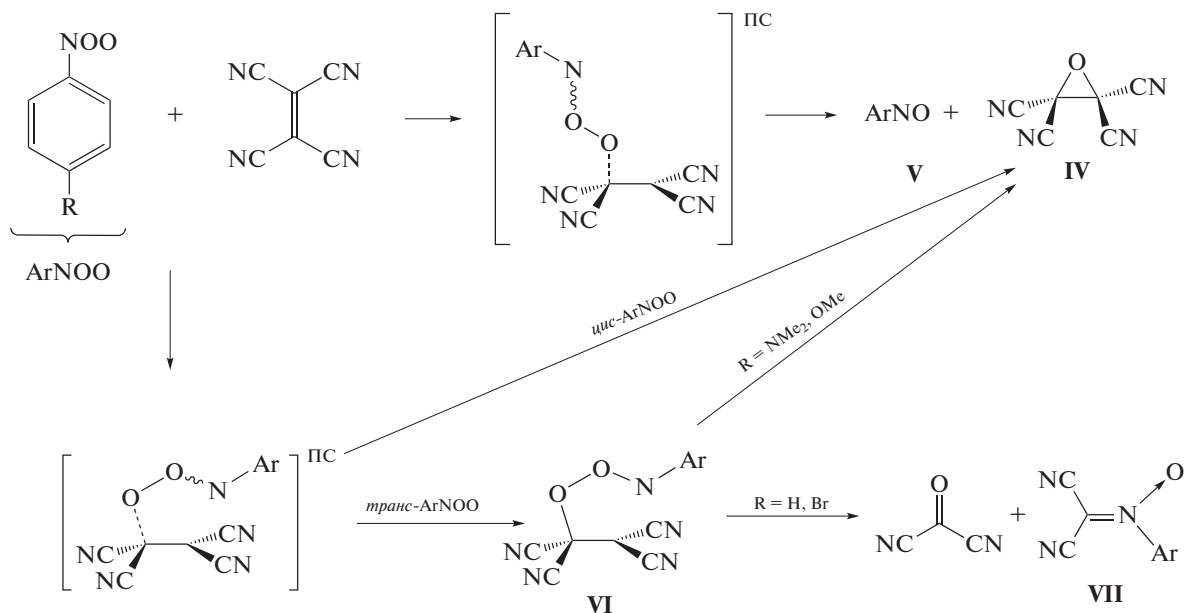


Схема 2. Реакция ароматических нитрозооксидов с тетрацианоэтиленом.

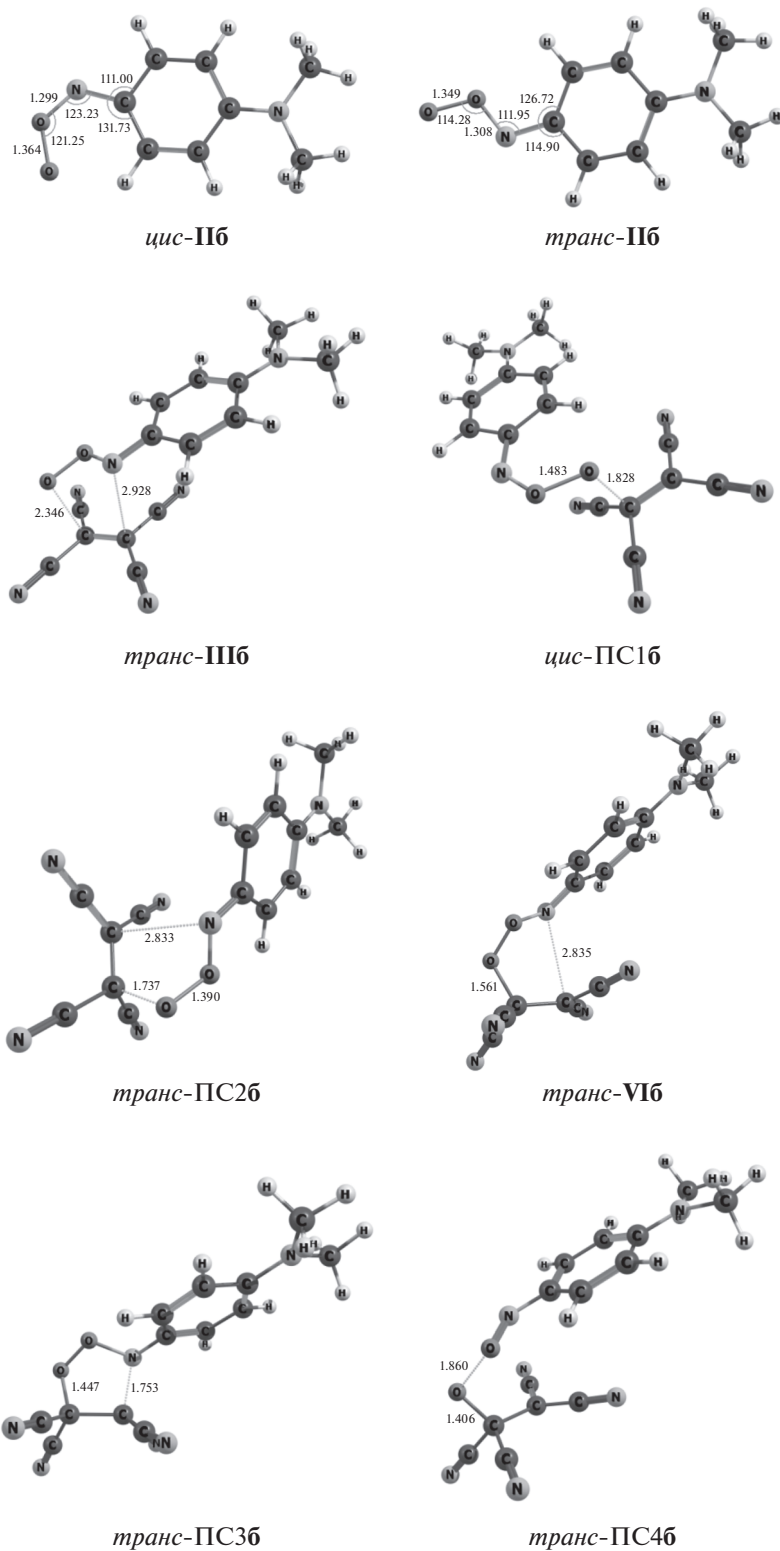


Рис. 4. Строение нитрозооксида (IIb), его комплекса с ТЦЭ (IIIb), интермедиата (VIb), а также переходных состояний различных каналов реакции IIb с ТЦЭ (PC16–PC46). Длины связей приведены в ангстремах, а валентные углы – в градусах.

Таблица 2. Энтальпия и энергия Гиббса образования предреакционного комплекса **III**, активационные термодинамические параметры двух направлений реакции арилнитрозооксидов с ТЦЭ (кДж/моль) и ключевые геометрические характеристики исследованных структур (Å)*

4-R- ArNOO	III					ПС1					ПС2				
	r(C–O)	r(C–N)	r(O–O)	ΔH°	ΔG°	r(C–O)	r(C–N)	r(O–O)	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	r(C–O)	r(C–N)	r(O–O)	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
<i>Цис-</i>															
H	2.695	3.280	1.346	–20.3	19.8	1.803	4.741	1.572	37.5	43.7	1.661	2.934	1.455	41.9	54.7
Br	2.662	3.230	1.348	–20.1	22.9	1.792	4.734	1.551	34.3	34.7	1.658	2.994	1.458	37.9	46.1
Me	2.653	3.224	1.352	–23.2	20.2	1.796	4.725	1.544	30.0	30.9	1.667	2.992	1.460	35.2	43.8
MeO	2.591	3.221	1.362	–27.8	16.9	1.800	4.721	1.518	23.5	26.5	1.684	3.143	1.469	26.1	33.5
Me ₂ N	2.441	3.180	1.373	–40.9	6.5	1.828	4.683	1.483	11.9	14.1	1.737	3.161	1.456	12.4	16.2
<i>Транс-</i>															
H	2.608	2.940	1.327	–23.6	18.4	1.690	4.383	1.455	47.3	51.6	1.687	2.598	1.379	25.6	38.8
Br	2.593	2.947	1.329	–23.1	17.8	1.694	4.406	1.442	42.6	47.9	1.698	2.633	1.379	22.7	33.7
Me	2.545	2.932	1.334	–26.7	14.9	1.706	4.410	1.443	38.8	43.8	1.688	2.643	1.383	20.7	33.4
MeO	2.440	2.903	1.344	–32.3	12.5	1.739	4.441	1.429	28.6	31.3	1.701	2.715	1.386	13.1	22.0
Me ₂ N	2.346	2.928	1.356	–47.1	1.1	1.803	4.486	1.415	15.5	16.3	1.737	2.833	1.390	3.4	8.5

* Строение исследованных соединений показано на рис. 4 на примере нитрозооксида **Пб**. Энтальпии и энергии Гиббса комплекса **III** рассчитаны относительно суммы энтальпий и энергий Гиббса реагентов, активационные термодинамические параметры – относительно **III**.

В случае *транс*-изомера ArNOO после преодоления седловой точки ППЭ образуется метастабильный интермедиат **VI**, представляющий собой продукт одноцентрового присоединения (рис. 4). Исследование возможных дальнейших трансформаций этого интермедиата выявило существование параллельных каналов гибели **VI**. Один из них через переходное состояние ПС3 (рис. 4) приводит к нестабильному пятичленному циклу, самопроизвольно распадающемуся на дицианкарбонил OC(CN)₂ и нитрон **VII** в соответствии со схемой реакции (схема 2). В целом, это направление реакции *транс*-ArNOO с ТЦЭ можно классифицировать как асинхронное [3 + 2]-циклоприсоединение. Важно отметить, что вторая стадия [3 + 2]-циклизации проявляет сильную зависимость активационной энергии от природы заместителя в ArNOO (табл. 3) и требует преодоления значительного активационного барьера ПС3 для арилнитрозооксидов с электронодонорными заместителями. Альтернативно, интермедиат **VI** может претерпевать разрыв O–O-связи с образованием продуктов **IV** и **V**. Этот реакцион-

ный канал характеризуется свободной энергией активации ~30 кДж/моль независимо от электронных свойств заместителя в исходном нитрозооксиде. Строение переходного состояния ПС4б показано на рис. 4, важнейшие геометрические и энергетические параметры реакции приведены в табл. 3.

Анализ энергетики изученных превращений в целом позволяет предложить общую схему процесса взаимодействия ароматических нитрозооксидов с тетрацианэтиленом (схема 2), согласно которой *цис*- и *транс*-изомеры ArNOO реагируют по-разному, причем электронные свойства *пара*-заместителя существенно влияют на механизм процесса. Так, *цис*-ArNOO более реакционно-способны, чем *транс*-изомеры, если реализуется одноцентровое нуклеофильное присоединение ArNOO к ТЦЭ через переходное состояние ПС1 (табл. 2). Значительное снижение величины активационного барьера при введении электронодонорного заместителя в ArNOO объясняет экспериментально наблюдаемую высокую реакционную способность *цис*-изомеров 4-Me₂N- и 4-MeO-заме-

Таблица 3. Энтальпия и энергия Гиббса образования интермедиата **VI**, активационные термодинамические параметры двух направлений гибели **VI** и ключевые геометрические характеристики исследованных структур*

4-R- ArNOO	VI					ПС3					ПС4				
	r(C–O)	r(C–N)	r(O–O)	ΔH°	ΔG°	r(C–O)	r(C–N)	r(O–O)	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	r(C–O)	r(C–N)	r(O–O)	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
	Å			кДж/моль		Å			кДж/моль		Å			кДж/моль	
<i>Транс-</i>															
H	1.557	2.518	1.403	1.6	–0.2	1.474	1.987	1.415	7.7	13.0	1.412	2.829	1.809	32.2	29.9
Br	1.558	2.568	1.403	1.6	1.4	1.469	1.964	1.416	12.3	19.1	1.410	2.867	1.815	32.9	32.1
Me	1.569	2.589	1.403	2.0	–1.2	1.466	1.937	1.418	17.0	25.0	1.413	2.876	1.815	32.1	32.7
MeO	1.576	2.669	1.405	1.9	2.1	1.458	1.865	1.420	32.3	37.3	1.411	2.935	1.825	32.2	29.6
Me ₂ N	1.561	2.835	1.415	1.2	0.1	1.447	1.753	1.424	68.5	75.7	1.406	3.043	1.860	31.8	30.5

* Строение исследуемых соединений показано на рис. 4 на примере нитрозооксида **IIб**. Энтальпия и энергия Гиббса интермедиата **VI** рассчитаны относительно ПС2, переходных состояний ПС3 и ПС4 – относительно **VI**.

щенных арилнитрозооксидов. Результаты наших расчетов позволяют оценить константу скорости k_2 для остальных *цис*-ArNOO как $\leq 10^3$ л моль^{–1} с^{–1}, что при используемых концентрациях ТЦЭ (10^{-3} – 10^{-4} моль/л) не позволяет достоверно за-

фиксировать рост эффективной константы скорости $k_{эф}$ в присутствии добавок олефина ТЦЭ.

Ситуация меняется при изучении реакционной способности *транс*-изомеров ArNOO. Во-первых, константы скорости k_1 для *транс*-изомеров значительно ниже (табл. 1) по сравнению с *цис*-ArNOO, что позволяет уверенно фиксировать рост эффективной константы скорости $k_{эф} = k_1 + k_2$ [ТЦЭ] при увеличении концентрации тетрацианэтилена и определять таким образом бимолекулярные константы скорости k_2 величиной 10^2 л моль^{–1} с^{–1} и более при введении добавок ТЦЭ порядка 10^{-3} моль/л (рис. 1). Во-вторых, *транс*-изомеры ArNOO активнее *цис*-изомеров при реализации формально двухцентрового механизма реакции с седловой точкой ПС2 (табл. 2), причем энергия ПС2 сравнима с энергией ПС1 обоих изомеров ArNOO. Из этого следует, что абсолютная реакционная способность *цис*- и *транс*-изомеров ArNOO в реакции с ТЦЭ должна быть примерно одинакова, что и наблюдается экспериментально для нитрозооксидов **IIб** и **IIв** (табл. 1). В-третьих, переходное состояние ПС2 трансформируется в метастабильный интермедиат **VI**, последующее превращение которого определяется электронными свойствами *пара*-заместителя. Сравнение величин активационных барьеров ПС3 и ПС4 свидетельствует, что при наличии сильных электронодонорных заместителей в *транс*-ArNOO интермедиат **VI** будет преимущественно распадаться по пероксидной свя-

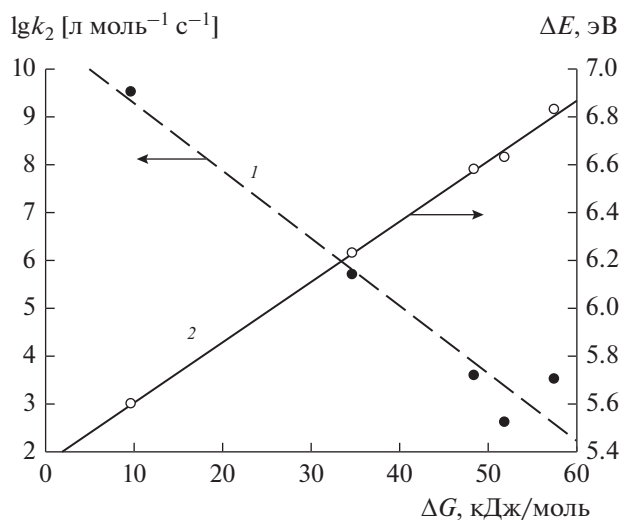


Рис. 5. Корреляция активационной энергии Гиббса ΔG , рассчитанной в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (растворитель – MeCN), и экспериментально наблюдаемой константы скорости реакции *транс*-изомера ArNOO с ТЦЭ (1); взаимосвязь ΔG с величиной $\Delta E = E(\text{ArNOO}^{\bullet+}) - E(\text{ArNOO})$, характеризующей нуклеофильные свойства нитрозооксида в среде ацетонитрила (2).

зи. В противном случае вероятна циклизация **VI** согласно схеме 2.

Таким образом, результаты теоретического исследования позволяют предположить, что единственными продуктами реакции нитрозооксидов **IIб**, **IIд** и, возможно, **IIг** будут соответствующий замещенный нитрозобензол **V** и тетрацианооксиран **IV** (схема 2). Нитрозооксиды **IIа** и **IIд** будут давать более сложную смесь продуктов, поскольку кроме соединений **IV** и **V** – продуктов реакции *cis*-ArNOO – должны образовываться дицианкарбонил и нитрон **VII** в результате взаимодействия *trans*-изомера с ТЦЭ. Исследования продуктов реакции ArNOO с ТЦЭ проводятся в нашей лаборатории.

В целом, наблюдается прекрасное соответствие экспериментальных и расчетных данных. На рис. 5 показана корреляция расчетных активационных энергий Гиббса $\Delta G = G(\text{ПС2}) - G(\text{ArNOO}) - G(\text{ТЦЭ})$ и логарифма констант скорости k_2 для реакции *trans*-ArNOO с олефином ТЦЭ. Установленные электронные эффекты реакции подтверждаются расчетом: в качестве меры нуклеофильности ArNOO использовали вертикальную энергию ионизации нитрозооксида в среде растворителя MeCN $\Delta E = E(\text{ArNOO}^{\bullet+}) - E(\text{ArNOO})$. Как видно на рис. 5, наблюдается прекрасная корреляция величин ΔG и ΔE , что полностью подтверждает вывод, сделанный на основе корреляции Гаммета (рис. 3), о нуклеофильном характере взаимодействия ароматических нитрозооксидов с тетрацианэтиленом. Закономерности изменения геометрических характеристик (табл. 2 и 3) и распределения электронной плотности в комплексах ArNOO...ТЦЭ и переходных состояниях, обсужденные выше, также согласуются с нуклеофильным механизмом реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обнаружено, что в реакции с тетрацианэтиленом ароматические нитрозооксиды проявляют нуклеофильную природу. При наличии сильного электронодонорного заместителя (Me₂N, MeO) в *para*-положении ароматического кольца во взаимодействие с олефином ТЦЭ наряду с *trans*-формой вступает обычно инертная по отношению к органическим субстратам *cis*-форма нитрозооксида. Методами теории функционала плотности изучен механизм реакции. Оказалось, что он различен для *cis*- и *trans*-изомеров, а также существенным образом зависит от природы заместителя в ароматическом кольце ArNOO. *cis*-Изомеры более реакционноспособны, чем *trans*-изомеры при реализации

одноцентрового нуклеофильного присоединения к олефину. Активационный барьер реакции значительно снижается при наличии электронодонорного заместителя в *cis*-ArNOO, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. *trans*-Изомеры активнее *cis*-изомеров, если реакция протекает через асинхронное [3 + 2]-циклоприсоединение, в результате которого образуется метастабильный интермедиат, направление распада которого определяется природой заместителя в ароматическом кольце нитрозооксида.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Теоретические и экспериментальные исследования были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии Уфимского исследовательского центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицан Н.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 12. С. 1218.
2. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. The Chemistry of Peroxides / Eds. Greer A., Liebman J.F. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2014. V. 3. P. 357.
3. Хурсан В.С., Ковалева О.А., Чайникова Е.М., Талипов М.Р., Сафиуллин Р.Л. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 4. С. 313.
4. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Файзрахманова И.М., Галкин Е.Г. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 188.
5. Lindsay R.O., Allen G.F.H. // Org. Synth. 1955. V. 3. P. 710.
6. Smith P.A.S., Boye J.H. // Org. Synth. 1963. V. 4. P. 75.
7. Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 326.
8. Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 194101.
9. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 5639.
10. Raghavachari K., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi, M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O.,

- Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
12. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.
13. *Simon S., Duran M., Dannenberg J.J.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 11024.
14. *Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 566.
15. *Yusupova A.R., Safiullin R.L., Khursan S.L.* // J. Chem. Phys. A. 2016. V. 120. № 28. P. 5693.
16. *Chainikova E.M., Yusupova A.R., Khursan S.L., Teregulova A.N., Lobov A.N., Abdullin M.F., Enikееva L.V., Gubaydullin I.M., Safiullin R.L.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. № 15. P. 7750.
17. *Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 7. С. 17.
18. *Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 427.