УДК 544.421:541.144.8:547.567.2

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ АРИЛНИТРОЗООКСИДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К БЕНЗОХИНОНАМ

© 2021 г. Р. Л. Сафиуллин^{а,} *, Е. М. Чайникова^а, А. Н. Терегулова^а, С. Л. Хурсан^а

^а ФГБНУ Уфимский ФИЦ РАН, обособленное структурное подразделение Уфимский Институт химии, просп. Октября, 69, Уфа, 450054 Россия

> **e-mail: kinetic@anrb.ru* Поступила в редакцию 30.12.2020 г. После доработки 21.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Методом импульсного фотолиза исследована кинетика реакции фенилнитрозооксида, napa-CH₃-, *пара*-CH₃O- и *пара*-Br-фенилнитрозооксидов с рядом бензохинонов при комнатной температуре в ацетонитриле. Обнаружено, что в реакции принимают участие обе изомерные формы нитрозооксидов, причем для *цис*-форм всех изученных соединений величины констант скорости выше, чем для транс-изомеров. Установлен дуализм реакционной спосбности арилнитрозооксидов (ArNOO) по отношению к бензохинонам. Электронодонорые заместители в молекуле ArNOO увеличивают реакционную способность обоих конформеров по отношению к 1,4-бензохинону, 2-хлор-1,4-бензохинону и хлоранилу. Арилнитрозооксиды проявляют электрофильные свойства в реакции с дурохиноном, что определено по положительному наклону зависимости Гаммета для *транс*-изомеров ArNOO, $\rho = 0.68 \pm 0.08$ (r = 0.994). Константы реакционной серии ρ для реакции *цис*-изомеров с 1.4-бензохиноном (-1.5 ± 0.2 , r = 0.990), с 2-хлор-1.4-безохиноном (-2.0 ± 0.2 , r = 0.995), с хлоранилом (-4.8 ± 0.6 , r = 0.98), для реакции *транс*-изомеров с хлоранилом (-2.8 ± 0.3 , r = 0.990) растут по абсолютной величине с ростом электронодефицитности двойной связи и в совокупности с отрицательным наклоном зависимости Гаммета свидетельствуют о нуклеофильной атаке нитрозооксида на бензохинон. Для реакции *транс*-нитрозооксидов с 2-хлор-1,4-бензохиноном и 1,4-бензохиноном зависимость Гаммета нелинейна.



Ключевые слова: ароматические нитрозооксиды, реакционная способность, бензохиноны, импульсный фотолиз, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881121030072

введение

Арилнитрозооксиды (ArNOO) — интермедиаты фотоокисления ароматических азидов, которые образуются в результате присоединения молекулы кислорода к триплетным нитренам. Нитрозооксиды впервые были зарегистрированы в низкотемпературных стеклующихся матрицах в 1971 г. [1]. Строение молекул нитрозооксидов предполагает существование их в виде геометрических изомеров (*транс-и цис-*):

Изомеры были зарегистрированы при низких температурах в матрицах для 4-аминофенилнитрозооксида [2, 3] и 4-нитрофенилнитрозоокида [4] методами ИК- и УФ-спектроскопии. В нашей

Сокращения и обозначения: ArNOO – арилнитрозооксиды; ВЭ ЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; НОМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь; LUMO – нижняя вакантная молекулярная орбиталь.

лаборатории методом импульсного фотолиза в растворе при комнатной температуре были идентифицированы изомеры ряда арилнитрозооксидов [5, 6]: получены электронные спектры, изучена кинетика мономолекулярной гибели изомерных форм в средах различной полярности и измерены активационные параметры этой реакции. Следует отметить, что в литературе существует всего несколько примеров, когда методами разрешенной во времени спектроскопии удавалось зарегистрировать изомерные формы лабильных частиц [7]. Изомеры различаются спектральными характеристиками и реакционной способностью как в реакции гибели, так и при взаимодействии с окисляющимися субстратами. При отсутствии в системе подходящего сореагента ароматические нитрозооксиды расходуются мономолекулярно. Причем *транс*-изомер претерпевает в соответствии с уравнением реакции (I) сравнительно медленное конформационное превращение в *цис*-форму, которая необратимо расходуется в нетривиальной мономолекулярной реакции (II) — реакции *орто*-циклизации [8]:



Исследование кинетики реакции нитрозооксидов с олефинами показало, что во взаимодействие вступает преимущественно *транс*-форма, а цис-форма либо не реагирует вообще, либо реагирует с низкой константой скорости [6, 9-11]. Поскольку видимых запретов на протекание реакции цис-ArNOO с олефинами нет, можно предположить, что реакция нитрозооксида с олефином (в диапазоне изученных концентраций олефина) выигрывает конкуренцию с конформационным превращением (I), но проигрывает ее более быстрой *орто*-циклизации (II). В реакциях с двойной С=С-связью нитрозооксиды проявляют себя как типичные электрофилы, то есть присутствие электронодонорного заместителя у двойной связи и электронакцепторного заместителя в ароматическом кольце ArNOO приводит к увеличению константы скорости взаимодействия [9]. Однако реакционная способность олефинов, имеющих сильные электроноакцепторные заместители, демонстрирует неожиданные эффекты. Так, реакция ряда пара-замещенных нитрозооксидов с метилвинилкетоном [10] протекает с константой скорости существенно выше ожидаемой по корреляционной зависимости $\lg k \sim \varepsilon_{\pi}$, установленной в [9], если принять во внимание высокую энергию π -орбитали (ϵ_{π}) метилвинилкетона. В то же время электрофильная природа ArNOO в этой реакции сохраняется [10]. Замещение метильных групп в тетраметилэтилене на -CN приводит к резкому повышению (на несколько порядков) константы скорости гибели изомерных форм в реакции с тетрацианэтиленом, а при наличии сильного электронодонорного заместителя в пара-положении в реакцию вступает даже обычно неактивная в бимолекулярных реакциях цис-форма ArNOO. При этом арилнитрозооксиды в реакции с тетрацианэтиленом проявляют свойства нуклеофилов [12]. Теоретическое моделирование реакции ArNOO с олефинами [12-14] подтверждает экспериментальные наблюдения и свидетельствует, что в электрофильном варианте реакция протекает как (3 + 2)-циклоприсоединение, а с тетрацианэтиленом более вероятна одноцентровая атака терминального атома кислорода ArNOO на двойную связь непредельного соединения.

В метилвинилкетоне имеет место структурный мотив -CH=CH-C(-)=O, присутствующий и в хинонах. С высокой долей вероятности можно предположить, что относительно высокая реакционная способность кетона в реакции с ArNOO обусловлена влиянием карбонильной группы на реакционный центр. Для более подробного изучения этого влияния в настоящей работе методом импульсного фотолиза арилазидов **Ia**–d в присутствии ряда замещенных бензохинонов получены соответствующие ароматические нитрозооксиды **IIa**–d и установлены кинетические закономерности их взаимодействия с бензохинонами **IIIa**–d при комнатной температуре в среде ацетонитрила (схема 1).



Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Ацетонитрил ("Криохром") для ВЭ ЖХ использовали без предварительной очистки. Арилазиды Ia [15] и Ib-d [16] синтезировали по описанным методикам. Ia и Ic перегоняли в вакууме, Id перекристаллизовывали из этанола, Ib – из гексана. Бензохиноны IIIa-d очищали возгонкой. Циклогексен и циклогексанон очищали перегонкой.

Кинетические измерения

Кинетические исследования проводили на установке импульсного фотолиза известной конструкции [17]. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2, максимальная энергия импульса – 400 Дж при U = 5 кВ, C = 32 мк Φ , ~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 осциллографа, 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). Обработку кинетических кривых проводили методом нелинейного регрессионного анализа. Ошибка в определении констант скорости составляла не более 10%. Реактор – термостатируемая кварцевая кювета с оптической длиной *l* = 10 см и внутренним диаметром ~1 см. Чтобы исключить разложение азидов под действием зондирующего луча, область их поглощения вырезали светофильтром СС-15, пропускающим свет в интервале волн 300-520 нм, или БС-4 (область пропускания >300 нм). Импульсный фотолиз растворов арилазидов в ацетонитриле осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, диапазон пропускания $\lambda = 270 - 380$ нм). Начальная концентрация азидов составляла (0.5-2) × 10⁻⁴ моль/л. Концентрацию бензохинонов варьировали в пределах $(0.5-2) \times 10^{-4}$ моль/л. За кинетикой реакции следили по убыли оптической плотности нитрозооксидов на длинах волн 410 нм для На и **IIb**, 415 нм для **IIc** и 420 нм для **IId**.

Все вычисления проводили с использованием функционала плотности M06L [18] и поляризационного базисного набора тройного валентного расщепления 6-311+G(d,p) [19, 20]. Квантово-химические расчеты выполняли на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии УФИЦ РАН с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.1 [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Импульсный фотолиз

Импульсный фотолиз растворов азидов **Ia**–**d** в ацетонитриле, насыщенных кислородом воздуха, приводит к образованию *цис*- и *транс*-конформеров соответствующих нитрозооксидов, о чем свидетельствует появление сигнала с максимумом поглощения в области длин волн 350–460 нм, интенсивность которого уменьшается в течение нескольких секунд.

В работе [6] подробно описаны кинетические закономерности гибели и электронные спектры поглощения изомерных форм исследуемых арилнитрозооксидов в отсутствие субстратов окисления в разных растворителях. В ацетонитриле наблюдаемые длины волн максимумов поглощения составляют (в нм): **IIa** – 380 и 405, **IIb** – 430 и 460, **IIc** – 390 и 425, **IId** – 380 и 415 для *цис*- и *транс*изомеров соответственно. В спектральном диапазоне, в котором свет поглощают обе изомерные частицы, регистрируются двухкомпонентные кинетические кривые убыли оптической плотности, которые хорошо описываются пятипараметрическим биэкспоненциальным уравнением (1):

$$A = A_{\infty} + A_0^{9\phi\phi1} e^{-k_{9\phi\phi1}t} + A_0^{9\phi\phi2} e^{-k_{9\phi\phi2}t}, \qquad (1)$$

где $k_{3\phi\phi1} > k_{3\phi\phi2} - эффективные константы скоро$ $сти убыли оптической плотности, <math>A_{\infty}$ – оптическая плотность по окончании реакции, обусловленная поглощением продуктов реакции. Показано [22], что уравнение (1) является строгим аналитическим решением системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакций (I) и (II):

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1[T] - k_{-1}[C],$$
$$-\frac{d[C]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[C] - k_1[T],$$

где [T], [C] — концентрации *транс*- и *цис*-изомера ArNOO соответственно. В условиях наших экспериментов выполняется неравенство $k_2 \ge k_1$ [6]. Результаты квантово-химических расчетов для нитрозооксидов различного строения свидетельствуют, что, как правило, *цис*-форма термодинамически стабильнее *транс*-формы, т.е. $k_1 \ge k_{-1}$ [22]. При таком соотношении констант скорости физический смысл параметров уравнения (1) существенно упрощается [22]: $k_{3\phi\Phi1} = k_2, k_{3\phi\Phi2} = k_1$, а

САФИУЛЛИН и др.

Субстрат	Изомер 4- RC ₆ H ₄ NOO	R = MeO	Ме	Н	Br
Me Me	цис-	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^3$	a	_b	_b
O Me Me	транс-	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^3$	_a	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^3$	$(2.5 \pm 0.1) \times 10^3$
0=0	цис-	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^3$	$(3.9 \pm 1.3) \times 10^3$
	транс-	$(1.1\pm0.1)\times10^3$	$(9.7 \pm 0.2) \times 10^2$	$(5.6 \pm 0.1) \times 10^2$	$(5.7 \pm 0.1) \times 10^2$
0=	цис-	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^4$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^4$	_b	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^3$
	транс-	$(6.2 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^3$	$(8.7 \pm 0.3) \times 10^2$	$(7.0 \pm 0.1) \times 10^2$
	цис-	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^5$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^4$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$\sim 5 \times 10^2$
	транс-	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^4$	$(8.1 \pm 0.2) \times 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^3$
	транс-	1.0×10^{2}	1.4×10^{2}	1.6×10^{2}	3.0×10^{2}
	транс-	_b	_b	0.8 ± 0.2	b
	цис-	22 ± 5	a	b	b
	транс-	4.4 ± 0.1	a	29.7 ± 0.5	67 ± 1

Таблица 1. Константы скорости (л моль⁻¹ с⁻¹) взаимодействия изомеров арилнитрозооксидов с хинонами и модель-ными субстратами, ацетонитрил, 295 К

^аНе измеряли. ^bВ использованном диапазоне концентраций субстрата константа скорости слишком мала для ее надежного определения, $k_2 > k_S \times [S]$ (см. текст).

 $A_0^{3\phi\phi1}$ и $A_0^{3\phi\phi2}$ представляют собой разность начальной оптической плотности нитрозооксида и оптической плотности продукта его превращения для *цис*- и *транс*-изомера ArNOO соответственно. Величины констант скорости мономолекулярной гибели (c⁻¹), рассчитанные по уравнению (1), составляют для *цис*- и *транс*-изомеров соответственно: 1.19 и 0.10 (**На**); 11.3 и 0.37 (**Нb**); 2.25 и 0.17 (**Hc**); 1.45 и 0.14 (**IId**).

В присутствии IIIa–d времена жизни обоих конформеров ArNOO уменьшаются пропорционально концентрации добавленного бензохинона, а скорость их расходования описывается кинетическим уравнением первого порядка, причем для *цис*-формы наблюдаемые величины эффективных констант скорости (k_{cis}) выше, чем для *транс*-формы (k_{trans}). Из угловых коэффициентов линейных зависимостей k_{cis} и k_{trans} от концентрации добавляемых субстратов найдены абсолютные константы скорости реакции изомеров арилнитрозооксидов с бензохинонами k_Q (табл. 1). Там же приведены константы скорости взаимодействия с ArNOO (k) для структурно-подобных соединений: метилвинилкетона [10], циклогексена и циклогексанона (определены в настоящей работе).

На рис. 1 представлены зависимости констант скорости реакции ArNOO с бензохинонами от σ-констант заместителей в молекуле нитрозооксида по шкале Гаммета. Электрофильные свойства проявляет только *транс*-изомер нитрозооксидов в реакции с дурохиноном IIIa (рис. 16, кривая 4). Зависимость Гаммета имеет небольшой положительный наклон с угловым коэффициентом, равным константе реакционной серии $\rho = 0.68 \pm 0.08$ (r = 0.994). Во всех остальных случаях (IIIb-d) электронодонорные заместители в молекуле нитрозооксида увеличивают реакционную способность обеих изомерных форм по отношению к бензохинонам. Константы реакционной серии р для реакций *цис*-изомеров равны: -1.5 ± 0.2 (*r* = = 0.990) – с 1,4-бензохиноном IIIb; -2.0 ± 0.2 (r == 0.995) - c 2-хлор-1,4-безохиноном IIIc; -4.8 ± 0.6 (r = 0.98) — с хлоранилом **IIId**. Для реакции *транс*-изомеров с **IIId** значение р составляет

 -2.8 ± 0.3 (r = 0.990). Для реакции *транс*-нитрозооксидов с **Шb** и **Шc** зависимость Гаммета нелинейна (рис. 16, кривые 2 и 3), но тренд роста реакционной способности для ArNOO с электронодонорными заместителями сохраняется.

Квантово-химическое исследование механизма реакции

Высокие значения констант скорости реакции хинонов с арилнитрозооксидами обусловлены влиянием карбонильной группы, сопряженной с реакционным центром – двойной С=С-связью. Действительно, изолированные двойная связь в циклогексене и функциональная группа С=О в циклогексаноне (табл. 1) малоактивны в реакциях с обеими изомерными формами нитрозооксидов. Умеренно низкие величины констант скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрозооксидов к неактивированной или слабо активированной двойной связи коррелируют с энергиями молекулярных орбиталей олефинов с максимальным вкладом атомных *p*-орбиталей атомов углерода C=C-связи (ε_{π}) [9]. Значения ε_{π} с противоположным знаком соответствуют энергии ионизации π-связи непредельных соединений и могут служить мерой их электронодонорности. При изучении реакционной способности нитрозооксидов по отношению к метилвинилкетону, в котором сопряжены оба фрагмента, обнаружено существенное повышение абсолютной константы скорости реакции кетона с транс-изомером ArNOO [10] по сравнению с ожидаемым значением на основании величины ε_π для метилвинилкетона. При этом электрофильная природа *транс*-ArNOO в этой реакции сохраняется. Эти обстоятельства позволили предположить [23], что сопряжение карбонильной группы с С=С-связью приводит к изменению механизма реакции непредельного соединения с ArNOO. Согласно данным работы [23], в реакции с метилвинилкетоном возможно образование 4,5-дигидро-1,2,4,3-триоксазепина IV и/или 4,5-дигидро-1,2,3,4-триоксазепина V (схема 2):



Схема 2.

Анализ предполагаемого механизма позволяет выдвинуть ряд контраргументов. Во-первых, данная реакция соответствует $[4\pi + 4\pi]$ -циклоприсоединению, которое в термическом варианте

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

(условия наших опытов) запрещено по орбитальной симметрии. Во-вторых, соединения IV и V содержат четыре ковалентно связанных электроотрицательных атома и структурно аналогичны органическим тетроксидам. Однако тетроксиды крайне лабильны – область термической стабильности этих соединений ниже -100°С [24], а циклические тетроксиды, которые должны быть еше менее стабильны, вообше до сих пор не получены. Следовательно, образование триоксазепинов должно быть термодинамически невыгодно. Наши априорные рассуждения подтверждены теоретическими расчетами с использованием теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p). В обеих структурах и V пероксидная связь практически разорвана: межатомное расстояние в **IV** равно 1.86 Å, а в V - 1.94 Å (2,3-О-О). Наконец, изменение свободной энергии Гиббса при образовании IV составляет +40 и +100 кДж/моль для 4,5-дигидро-1,2,3,4-триоксазепина V, т.е. реакция маловероятна с точки зрения термодинамики.

Реакционная способность в широком ряду химических превращений определяется природой граничных орбиталей сореагентов. Мы провели расчеты и получили энергетическую картину, хорошо согласующуюся с наблюдаемыми экспериментальными закономерностями (рис. 2). Известно, что перенос электронной плотности в переходном состоянии от реагента к сореагенту идет в направлении, отвечающем меньшей величине энергетического зазора между их граничными орбиталями. Для дурохинона Δε = $= \varepsilon(LUMO-IIIa) - \varepsilon(HOMO-IIIIa) = 0.0785 \text{ a. e.}$ несколько меньше, чем $\Delta \varepsilon = \varepsilon (LUMO-IIIa) \varepsilon(\text{HOMO-IIa}) = 0.0895 \text{ a. e., что соответствует}$ выявленной электрофильной природе ArNOO в реакции с IIIa. Аналогичный характер взаимодействия отмечается и для метилвинилкетона и циклогексена.

Напротив, для хинонов **IIIb**–**d** разность $\Delta \varepsilon = \varepsilon$ (LUMO-**IIIb**-**d**) – ε (HOMO-**IIa**) = 0.0509– – 0.0676 а. е. существенно меньше, что обуславливает выраженный нуклеофильный характер атаки нитрозооксидов на эти хиноны. Установлена симбатность уменьшения $\Delta \varepsilon$ и роста константы реакционной серии ρ уравнения Гаммета (см. выше), что свидетельствует об усилении электрофильности хинонов в ряду от бензохинона к хлоранилу. Вышеприведенные расчеты энергетического зазора проведены для *транс*-изомера **IIa**, однако все выводы справедливы и для *цис*формы.

Как отмечено выше, при взаимодействии с бензохинонами более активен *цис*-ArNOO. В этом отношении хиноны отличаются от непредельных соединений, для которых установлена неактивность *цис*-формы [9, 10]. На наш взгляд,



Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции изомерных форм нитрозооксидов 4- RC_6H_4NOO (R = H, MeO, Me, Br) с бензохинонами IIIa-d от электронных свойств заместителя R в координатах уравнения Гаммета: а – для реакции цис-формы с хлоранилом (1), 2-хлор-1,4-бензохиноном (2), 1,4-бензохиноном (3); б – для реакции *транс*-формы с хлоранилом (1), 2-хлор-1,4-бензохиноном (2), 1,4-бензохиноном (3), дурохиноном (4); ацетонитрил, 295 К.

этому кажущемуся противоречию есть простое объяснение. Константа скорости расходования цис-изомера ArNOO в присутствии субстрата S (непредельное соединение, хинон) определяется уравнением $k_{cis} = k_2 + k_S \times [S]$. Для электронно-дефицитных хинонов Q величина $k_S \equiv k_Q$ велика и находится в интервале $10^3 - 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. При

этом эффективная константа скорости $k_0 \times [Q]$ в диапазоне использованных концентраций хинонов (до 2 × 10⁻⁴ моль/л) сопоставима с константой скорости орто-циклизации цис-изомера k₂, что позволяет наблюдать линейный рост k_{cis} при увеличении концентрации хинона. При меньшей реакционной способности двойной связи



Рис. 2. Энергии граничных НОМО- и LUMO-орбиталей (в атомных единицах) *цис*-изомера фенилнитрозооксида **IIa**, хинонов **IIIa–d**, НОМО-орбиталей метилвинилкетона (MVK) и циклогексена (CH) по результатам M06L/6-311+G(*d*,*p*) расчетов.

 $(k_{\rm S} \le 10^2 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1})$, как это определено нами для метилвинилкетона и циклогексена (табл. 1), первое слагаемое остается больше второго во всем диапазоне концентраций $(k_2 > k_{\rm S} \times [\text{S}])$, что в пределах погрешности измерения создает иллюзию независимости $k_{\rm cis}$ от концентрации введенной добавки. Действительно, в очень быструю реакцию с тетрацианэтиленом вступают как *цис*-, так и *транс*-изомеры ArNOO [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших кинетических экспериментов позволили установить характер перераспределения электронной плотности в переходном состоянии исследуемых превращений. Однако механизм взаимодействия ArNOO с хинонами остается дискуссионным. На настоящем уровне понимания проблемы и результатов наших теоретических расчетов [12-14] можно сделать предварительное предположение, что хиноны, как и другие непредельные соединения, реагируют по двум направлениям: либо посредством электрофильного (3 + 2)-циклоприсоединения ArNOO по двойной связи (дурохинон), либо по механизму нуклеофильной одноцентровой атаки арилнитрозооксидов на электронодефицитную С=С-связь бензохинона, хлорбензохинона и хлоранила. Для подтверждения или опровержения этого предпо-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 3 2021

ложения, очевидно, необходимы дополнительные эксперименты по анализу продуктов исследуемых превращений, а также теоретическое моделирование реакции хинонов с арилнитрозооксидами. Эта работа проводится в настоящий момент в нашей лаборатории.

БЛАГОДАРНОСТИ

Все квантово-химические вычисления проводили на оборудовании центра коллективного пользования "Химия" Уфимского Института химии УФИЦ РАН и регионального центра коллективного пользования "Агидель" УФИЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН (АААА-А-20-120012090019-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Brinen J.S., Singh B. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6623.

- 2. Gritsan N.P., Pritchina E.A. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. V. 17. P. 391.
- 3. Pritchina E.A., Gritsan N.P., Bally T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. P. 719.
- 4. Inui H., Irisawa M., Oishi S. // Chem. Lett. 2005. V. 34. P. 478.
- 5. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Докл. АН. 2005. Т. 403. С. 358.
- 6. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 566.
- 7. Bonneau R., Collorado D., Dalibart M., Liu M.T.H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 1312.
- 8. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. / The Chemistry of Peroxides. V. 3. Greer A., Liebman J.F. John Wiley & Sons. Ltd. Chichester. UK, 2014. P. 357.
- 9. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 842.
- 10. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 106.
- 11. Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л., Файзрахманова И.М., Галкин Е.Г. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. C. 188.
- 12. Сафиуллин Р.Л., Чайникова Е.М., Терегулова А.Н., Хурсан С.Л. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. C. 171.
- 13. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Хим. физика. 2009. Т. 28. С. 17.

- 14. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. С. 427.
- 15. Lindsay R.O., Allen G.F. // Org. Synth. 1955. V. 3. P. 710.
- 16. Smith P.A.S., Bover J.H. // Org. Synth. 1963. V. 4. P. 75.
- 17. Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 326.
- 18. Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 194101.
- 19. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 5639.
- 20. Raghavachari K., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
- 21. 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., Izmavlov A.F., et al. Gaussian 09. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
- 22. Юсупова А.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. УфИХ УФИЦ РАН. Уфа. 2020. 148 с.
- 23. Slayden S.W., Greer A., Liebman J.F. / The chemistry of hydrxylamines, oximes and hydroxamic acids. Eds. Rappoport Z., Liebmann J.F. John Wiley & Sons Ltd., 2011. V. 2.
- 24. Khursan S.L. Organic Tetroxides / The Chemistry of Peroxides. V. 3. Eds. Greer A., Liebman J.F. John Wiley & Sons. Ltd. Chichester. UK, 2014. P. 197.

Reactivity of Isomeric Forms of Aryl Nitroso Oxides towards Benzoquinones

R. L. Safiullin^{1, *}, E. M. Chainikova¹, A. N. Teregulova¹, and S. L. Khursan¹

¹Ufa Federal Research Centre of RAS. separate structural unit Ufa Institute of Chemistry. pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: kinetic@anrb.ru

The reaction kinetics of parent phenyl nitroso oxide as well as para-CH₃-, para-CH₃O-, and para-Br-phenyl nitroso oxides with a number of benzoquinones was studied by flash photolysis technique at room temperature in acetonitrile solution. It was found that both isomeric forms of nitroso oxides are involved in the reaction, and the rate constants for the *cis* forms of all studied compounds are higher than that for the *trans* isomers. The dualism of the reactivity of aryl nitroso oxides (ArNOO) towards benzoquinones has been established. Electron-donating substituents in the ArNOO molecule increase the reactivity of both conformers towards 1,4-benzoquinone, 2-chloro-1,4-benzoquinone, and 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (chloranil). Aryl nitroso oxides exhibit electrophilic nature in the reaction with 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzoquinone (duroquinone), which is determined from the positive slope of the Hammett dependence for the trans isomers of ArNOO, $\rho = 0.68 \pm 0.08$ (r = 0.994). The reaction constants ρ for the interaction of *cis*-isomers with 1,4-benzoquinone $(-1.5 \pm 0.2, r = 0.990)$, 2-chloro-1,4-bezoquinone $(-2.0 \pm 0.2, r = 0.995)$, and chloranil (-4.8 \pm 0.6, r = 0.98) as well as for the reaction of *trans* isomers with chloranil (-2.8 \pm 0.3, r = 0.990) was found to increase in absolute value with growth of the electron deficiency on the double bond. These facts, together with the negative slope of Hammett's equation, indicate a nucleophilic attack of nitroso oxide on benzoquinone. The nonlinear Hammett's dependence was observed for the reaction of *trans*-nitroso oxides with 2-chloro-1,4-benzoquinone and 1,4-benzoquinone.

Keywords: aromatic nitroso oxides, reactivity, benzoquinones, flash photolysis, reaction mechanism

342