УДК 541.124:541.145: 535.34:556.31

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.16

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИБЕЛИ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ 4-ФЕНИЛФЕНИЛНИТРОЗООКСИДА

© А. Р. Яруллин, А. Н. Терегулова, Р. Л. Сафиуллин*,
С. Л. Хурсан

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 55 60.

*Email: kinetic@anrb.ru

Методом импульсного фотолиза зарегистрированы электронные спектры и изучены кинетические закономерности гибели 4-фенил-фенилнитрозооксида (**1b**) в ацетонитриле при комнатной температуре. Установлено, что максимумы в спектрах поглощения *цис*- и *транс*-изомеров **1b** регистрируются при 405 и 450 нм соответственно и демонстрируют батохромный сдвиг на 25 и 45 нм по сравнению с незамещенным фенилнитрозооксидом. Изомеры ведут себя как кинетически независимые частицы. Исследованы температурные зависимости констант скорости реакции гибели *цис*- и *транс*-изомеров **1b**: $\lg(k_{\text{цис}}, \text{с}^{-1}) = (12.9 \pm 0.2) - (70.3 \pm 1.3)/\Theta$ и $\lg(k_{\text{транс}}, \text{с}^{-1}) = (10.3 \pm 0.2) - (62.7 \pm 1.2)/\Theta$, где $\Theta = 2.303RT$ кДж/моль. По аналогии с незамещенным и 4-метилзамещенным фенилнитрозооксидами сделано предположение, что *цис*-изомер расходуется в реакции орто-циклизации, а наблюдаемое расхождение *транс*-формы **1b** обусловлено конформационным переходом в *цис*-форму. DFT расчеты в квантово-химическом приближении M06L/6-311+G(d,p) подтверждают эти предположения: энthalпия активации орто-циклизации **1b** в среде ацетонитрила (континуальная модель) равна 77.7 (77.3 – в газовой фазе) кДж/моль, а конформационный барьер *транс*-*цис* изомеризации составляет 68.4 (58.9) кДж/моль.

Ключевые слова: ароматические нитрозооксиды, импульсный фотолиз, кинетика гибели, активационные параметры, DFT расчеты.

Введение

Арилнитрозооксиды (RNOO) – высокореакционные интермедиаты – являются продуктами взаимодействия молекулярного кислорода с триплетными нитренами, которые образуются при фоторазложении соответствующих азидов [1–11]. Будучи аналогами пероксидных 1,3-дипольных соединений (карбонилоксидов, персульфоксидов, озона), они, тем не менее, отличаются реакционной способностью и свойствами пероксидного фрагмента [12–13]. Из-за высокой лабильности нитрозооксидов их впервые экспериментально удалось обнаружить лишь в 1971 г. в низкотемпературной стеклующейся матрице [1].

Электронное строение нитрозооксидов (-NOO – трехцентровая 4π-электронная система) необычно, и порядок связи N–O и O–O в нитрозооксидном фрагменте промежуточный – между первым и вторым [14–15]. Поэтому для нитрозооксидов характерна *цис-транс* изомерия (схема). Изомерные формы различаются и спектрально, и кинетически [4; 14; 16], что позволяет идентифицировать их методом импульсного фотолиза в растворах при комнатной и выше температурах. Гибель ароматических нитрозооксидов в условиях отсутствия субстрата окисления протекает по кинетическому закону первого порядка [17].

Применение квантово-химических методов на примере орто-винил-фенилнитрозооксида [18] и ряда других замещенных ароматических и поли-

ароматических нитрозооксидов [19], а также использование методов ИК-, УФ-, масс- и ЯМР (^1H и ^{13}C) спектроскопии на примере *пара*-метоксифенилнитрозооксида [20] и 6-нитрозо-оксифинолина [21] позволило установить, что *транс*-форма арилнитрозооксида сравнительно медленно (время жизни – несколько секунд) изомеризуется в *цис*-форму. Более реакционноспособная *цис*-форма арилнитрозооксида, в свою очередь, претерпевает уникальную внутримолекулярную трансформацию (орто-циклизацию), сопровождающуюся разрушением стабильной ароматической системы, в результате чего образуется сопряженный диен, содержащий нитрилоксидную и альдегидную группы на концах молекулы согласно схеме:

Схема

Нитрилоксиды достаточно широко применяются в тонком органическом синтезе для получения гетероциклических соединений. С их помощью есть возможность построения углеродного скелета органических соединений различных классов. В связи с этим получение новых количественных экспериментальных данных о реакционной способности изомерных форм нитрозооксидов, исследование

кинетических закономерностей их гибели является важной научной задачей.

В настоящей работе методом импульсного фотолиза со спектрофотометрической регистрацией были получены электронные спектры и константы скорости гибели *цис*- и *транс*-изомеров 4-фенил-фенилнитрозооксида в ацетонитриле при комнатной температуре. Изучены активационные параметры реакции мономолекулярной гибели обеих частиц.

Экспериментальная часть

Ацетонитрил («Криохром») для ВЭЖХ использовали без предварительной очистки. 4-Фенил-фенилазид **1a** синтезирован по известной методике [22].

Кинетические исследования проводили на установке импульсного фотолиза известной конструкции [23]. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2, максимальная энергия импульса – 400 Дж при $U = 5$ кВ, $C = 32$ 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 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). Обработка кинетических кривых проводилась 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 азида под действием зондирующего луча, область его поглощения вырезали светофильтром СС-15, пропускающим свет в интервале длин волн 300 ÷ 520 нм. Импульсный фотолиз растворов арилазида в ацетонитриле осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, диапазон пропускания $\lambda = 270 \div 380$ нм). Начальная концентрация азида составляла $(0.5 \div 2) \times 10^{-4}$ моль/л.

Квантово-химические вычисления проводили с использованием функционала плотности M06L [24] и поляризационного базисного набора тройного валентного расщепления 6-311+G(d,p) [25]. Для всех структур проведена полная оптимизация геометрических параметров. Соответствие структур минимумам на поверхности потенциальной энергии исследуемой системы (для исходных соединений или продуктов) или седловым точкам (для переходных состояний) устанавливали по наличию только положительных элементов в диагонализированной матрице Гессе или единственному отрицательному элементу – для переходных состояний. Эффект растворителя (ацетонитрил) описывали с помощью континуальной модели IEFPCM [26]. Для всех соединений определяли величины стандартных энтальпий H° и свободных энергий Гиббса G° , которые рассчитывали как сумму полной энергии, энергии нулевых колебаний, сольватационной поправки и термической поправки для H° и G° соответственно. Все вычисления осуществлены для стандартных условий и 298.15 К. Квантово-химические расчеты выполняли на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии УФИЦ РАН с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.1 [27].

Результаты и их обсуждение

Импульсный фотолиз растворов 4-фенил-фенилазида **1a** в ацетонитриле в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию *цис*- и *транс*-изомеров 4-фенил-фенилнитрозооксида **1b**: мы наблюдаем сигнал в области длин волн 390 ÷ 500 нм.

В диапазоне длин волн, в котором свет поглощают обе изомерные частицы ($\lambda \leq 430$ нм), регистрируются двухкомпонентные кинетические кривые убывания оптической плотности, которые хорошо описываются пятипараметровым биэкспоненциальным уравнением (1):

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

где k^I и k^{II} – константы скорости мономолекулярной гибели *цис*- и *транс*-изомеров 4-фенил-фенилнитрозооксида, A_∞ – оптическая плотность по окончании реакции, обусловленная поглощением продуктов реакции. На длинах волн $\lambda \geq 430$ нм кинетические кривые состоят только из медленного участка и хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка:

$$A - A_\infty = (A_0 - A_\infty) e^{-kt} \quad (2).$$

По рассчитанным начальным оптическим плотностям были построены спектры поглощения обеих частиц (рис. 1). В коротковолновой области находится спектр более активного *цис*-изомера. Полученные количественные экспериментальные данные представлены в табл. 1, в которую для сравнения внесены данные, полученные в работе [17] для изомерных форм фенилнитрозооксида (**IIb**) и 4-метил-фенилнитрозооксида (**IIIb**). Как видно из таблицы, положения максимумов поглощения обеих частиц сдвигаются в сторону больших значений длин волн при переходе от незамещенного фенилнитрозооксида **IIb** к метил-замещенному **IIIb** и далее к нитрозооксиду с фенильным заместителем в *пара*-положении **Ib**. Для дольше живущего *транс*-изомера смещение $\lambda_{\max}$ более заметно. Наблюдаемая закономерность находится в соответствии с общими представлениями теории цветности. Энергия электронного $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, ответственного за полосу поглощения арилнитрозооксидов в видимой области спектра, при увеличении области сопряжения в **Ib** уменьшается, что приводит к наблюдаемому батохромному сдвигу максимумов поглощения изомеров 4-фенил-фенилнитрозооксида по сравнению с нитрозооксидами **IIb** и **IIIb**.

Рис 1. Оптические спектры поглощения *цис*- и *транс*-форм 4-фенил-фенилнитрозооксида в ацетонитриле.

Константы скорости мономолекулярной гибели обеих изомерных форм *пара*-замещенных нитрозооксидов также изменяются: они возрастают в ряду $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5$. В табл. 1 включены и результаты исследования температурных зависимостей констант скорости гибели *цис*- и *транс*-конформеров **Ib**. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации гибели изомеров **IIb** и **Ib** в пределах ошибки эксперимента совпадают. В действительности же константы скорости обоих изомеров этих нитрозооксидов различаются примерно в два раза. Температурная зависимость константы скорости гибели *цис*- и *транс*-изомеров 4-фенил-фенилнитрозооксида приведена на рис. 2.

Таблица 1

Максимумы поглощения ($\lambda_{\max}$, нм), константы скорости гибели (с^{-1} , 295 К) и активационные параметры ($E_{\text{акт}}$, кДж/моль, $T = 277 - 333$ К) гибели изомерных форм нитрозооксидов $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{NOO}$ в ацетонитриле

		<i>пара</i> -H [17]	<i>пара</i> -CH ₃ [17]	<i>пара</i> -C ₆ H ₅
$\lambda_{\max}$	<i>цис</i> -	380	390	405
	<i>транс</i> -	405	425	450
k	<i>цис</i> -	1.19 ± 0.06	2.25 ± 0.06	2.45 ± 0.34
	<i>транс</i> -	0.10 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.19 ± 0.02
$\lg A$	<i>цис</i> -	12.6 ± 0.2	—	12.9 ± 0.2
	<i>транс</i> -	10.0 ± 0.3	—	10.3 ± 0.2
$E_{\text{акт}}$	<i>цис</i> -	70.0 ± 1.0	—	70.3 ± 1.3
	<i>транс</i> -	62.0 ± 2.0	—	62.7 ± 1.2

Рис 2. Температурные зависимости констант скорости гибели *цис*- и *транс*-форм 4-фенил-фенилнитрозооксида в ацетонитриле.

По аналогии с установленными химическими превращениями для других арилнитрозооксидов мы предположили, что константа скорости $k_{\text{цис}}$ характеризует скорость *орто*-циклизации **Ib**, а $k_{\text{транс}}$ представляет собой константу скорости конформационного превращения *транс*-изомера в *цис*-форму. Для проверки этого предположения с помощью теории функционала плотности нами осуществлено теоретическое моделирование этих реакций в квантово-химическом приближении M06L/6-311+G(d,p). В работе [28] показано, что данное приближение корректно описывает строение нитрозооксидов, а также относительные энергии изомеров ArNOO и величины конформационных барьеров с точностью, сопоставимой с точностью расчетов на уровне CCSD(T)/cc-pVTZ. Влияние растворителя (ацетонитрил) на протекание реакции описывали с использованием модели поляризуемого континуума (IEFPCM) [26]. Для всех использованных в настоящей работе нитрозооксидов **I–IIIb** локализованы стационарные точки на поверхности потенциальной энергии, соответствующие *цис*-, *транс*-изомеру, а также двум седловым точкам – переходным состояниями конформационного поворота и необратимой *орто*-циклизации в ненасыщенный нитрилоксид. Это дало возможность рассчитать активационные энтальпии и энергии Гиббса для исследуемых превращений. Энергетические характеристики этих процессов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энтальпия активации и свободная энергия Гиббса (кДж/моль)
внутримолекулярных превращений нитрозооксидов
R-C₆H₄NOO в ацетонитриле

R	цис → транс		транс → цис		цис → нитрилоксид	
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
<i>para</i> -H	67.6	68.7	67.9	69.6	75.9	80.6
	65.9 ^a	65.6 ^a	59.7 ^a	61.1 ^a	76.5 ^a	80.4 ^a
<i>para</i> -CH ₃	68.9	67.3	68.0	67.3	76.0	82.9
	66.2 ^a	65.0 ^a	58.3 ^a	57.9 ^a	75.6 ^a	81.6 ^a
<i>para</i> -C ₆ H ₅	68.9	69.2	68.4	69.1	77.7	82.5
	65.9 ^a	66.7 ^a	58.9 ^a	60.3 ^a	77.3 ^a	82.6 ^a

^a для газовой фазы

Результаты наших расчетов согласуются с литературными данными. Так, в исследовании влияния свойств и положения заместителя R в бензольном кольце на активационный барьер внутримолекулярной *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов [29] сделан вывод, что наличие *пара*-заместителя в ароматических нитрозооксидах слабо влияет на величину энергии активации реакции и величина активационного барьера $\Delta H^\ddagger$ лежит в диапазоне 72.9 ÷ 79.5 кДж/моль. Рассчитанные нами энтальпии *орто*-циклизации нитрозооксидов I–IIIb соответствуют этому интервалу. Данные табл. 2 свидетельствуют в целом о хорошем соответствии расчета и эксперимента и позволяют сделать ряд заключений. Во-первых, теоретические расчеты правильно воспроизводят близость активационных параметров для изученной группы нитрозооксидов. Во-вторых, метод качественно верно передает разницу в величинах энергий активации расщепления *цис*- и *транс*-изомеров. В-третьих, и количественное соответствие результатов расчета и эксперимента удовлетворительное: расчеты завышают энтальпию активации всего на 5–7 кДж/моль. Менее точно описывается свободная энергия Гиббса активации, что, очевидно, связано с известными проблемами квантово-химических методов при расчете энтропийных характеристик. Как следствие, использование уравнения Эйринга [30] для оценки константы скорости с помощью величины $G^\ddagger$ приводит к занижению константы скорости $k_{\text{цис}}$ и завышению $k_{\text{транс}}$ на 1–2 порядка. Из сравнения с экспериментальными данными (табл. 1) видно, что в первом случае это связано с некоторой переоценкой энергии активации *орто*-циклизации, а для *транс*-изомера используемая теоретическая модель плохо передает энтропию активации конформационного перехода. Заметим, что предэкспоненциальный множитель для $k_{\text{цис}}$ имеет нормальную для мономолекулярных реакций величину, тогда как для $k_{\text{транс}}$ $\lg A$ неожиданно низок. Причины существенных энтропийных потерь в процессе *цис*-

транс изомеризации на сегодняшний день непонятны и заслуживают дополнительного изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brinen J. S., Singh B. Electron spin resonance and luminescence studies of the reaction of photochemically generated nitrenes with oxygen. Phosphorescence of nitrobenzenes // J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. No. 24. P. 6623–6629.
2. Liang T. Y., Schuster G. B. Photochemistry of 3- and 4-nitrophenyl azide: detection and characterization of reactive intermediates // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. No. 25. P. 7803–7810.
3. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. Reactivity of nitroso oxides. Oxygen transfer as an electrophilic peroxy radical // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. No. 2. P. 584–586.
4. Pritchard E. A., Gritsan N. P. Mechanism of p-azidoaniline photolysis in the presence of oxygen // J. Photochem. Photobiol. A. 1988. Vol. 43. No. 2. P. 165–182.
5. Ishikawa S., Tsuji S., Sawaki Y. Structure and reactivity of nitroso oxides // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. No. 11. P. 4282–4288.
6. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y. Reactivity of nitroso oxides: effect of polar substituents and reaction mechanism // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. No. 1. P. 127–132.
7. Laursen S. L., Grace J. E., DeKock R. L., Spronk S. A. Reaction of NH (X) with Oxygen in a Solid Xenon Matrix: Formation and Infrared Spectrum of Imine Peroxide, HNOO // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. No. 48. P. 12583–12594.
8. 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) // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. No. 47. P. 12327–12333.
9. Harder T., Wessig P., Bendig J., Stösser R. Photochemical Reactions of Nitroso Oxides at Low Temperatures: The First Experimental Evidence for Dioxaziridines // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. No. 28. P. 6580–6588.
10. Зеленцов С. В., Зеленцова Н. В., Жезлов А. Б., Олейник А. В. Фотоокисление органических азидов // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. №3. С. 201–208.
11. Зеленцов С. В., Зеленцова Н. В., Щепалов А. А. Аддукты нитрена с кислородом в реакциях фотоокисления органических азидов // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. №5. С. 363–369.
12. Грицан Н. П. Изучение фотохимических превращений органических азидов методами матричной изоляции и квантовой химии // Успехи химии. 2007. Т. 76. №12. С. 1218–1240.
13. Sawwan N., Greer A. Rather Exotic Types of Cyclic Peroxides: Heteroatom Dioxiranes // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 7. P. 3247–3285.
14. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L., in: Greer A., Liebman J. F. (Eds.), The Chemistry of Peroxides, Vol. 3, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2014. Pp. 357.

15. Pritchina E. A., Gritsan N. P., Bally T. Matrix isolation and computational study of the photochemistry of p-azidoaniline Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8 719.
16. Chainikova E. M., Safiullin R. L., Spirikhin L. V., Abdullin M. F. A revised mechanism of thermal decay of aryl nitroso oxides J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 8142.
17. Чайникова Е. М., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Изомерные формы арилнитрозооксидов: электронные спектры и реакционная способность // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. №4. С. 566–571.
18. Куклин М. С., Талипов М. Р., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Мономолекулярные превращения орто-винил-фенилнитрозооксида // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. №2. С. 330–335.
19. Талипов М. Р., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Новая внутримолекулярная трансформация ароматических нитрозооксидов // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. №2. С. 292–301.
20. Чайникова Е. М., Сафиуллин Р. Л., Спирихин Л. В. Окислительно-восстановительная изомеризация ароматических нитрозооксидов // Докл. АН. 2012. Т. 442. №2. С. 200–202.
21. Чайникова Е. М., Сафиуллин Р. Л., Терегулова А. Н., Спирихин Л. В., Галкин Е. Г. Продукты фотоокисления 6-ази-дохинолина. Термический и фотохимический каналы распада нитрозооксидов // Докл. АН. 2012. Т. 442. №4. С. 493–496.
22. Smith P. A. S.; Boyer J. H. Benzofurazan N-oxide Organic Syntheses, 1951, Vol. 31. P. 14–16.
23. Масленников С. И., Николаев А. И., Комиссаров В. Д. Исследование кинетики диспропорционирования вторичных алкилперекисных радикалов n-парафинов // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. №2. С. 326.
24. Zhao Y.; Truhlar D. G., A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. The Journal of Chemical Physics, 2006, No. 125(19). 194101 p.
25. Wachters A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third Row Atoms. The Journal of Chemical Physics, 1970. No. 52(3). P. 1033–1036.
26. Tomasi J.; Mennucci B.; Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Chemical Reviews 2005. No. 105(8). Pp. 2999–3094.
27. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.; Barone V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci B.; Hratchian H. P.; Ortiz J. V.; Izmaylov A. F.; Sonnenberg J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini F.; Egidi F.; Goings J.; Peng B.; Petrone A.; Henderson T.; Ranasinghe D.; Zakrzewski V. G.; Gao J.; Rega N.; Zheng G.; Liang W.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Throssell K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro F.; Bearpark M. J.; Heyd J. J.; Brothers E. N.; Kudin K. N.; Staroverov V. N.; Keith T. A.; Kobayashi R.; Normand J.; Raghavachari K.; Rendell A. P.; Burant J. C.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Cossi M.; Millam J. M.; Klene M.; Adamo C.; Cammi R.; Ochterski J. W.; Martin R. L.; Morokuma K.; Farkas O.; Foresman J. B.; Fox D. J. Gaussian 09 Rev. C.01, Wallingford, CT, 2009.
28. Yusupova A. R.; Safiullin R. L.; Khursan S. L. Conformational Transformations in Aromatic Nitroso Oxides // The Journal of Physical Chemistry A 2016. No. 120(28), Pp. 5693–5705.
29. 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: Inverted steric effect of substituent in the 2-R-C6H4NOO transformation // Int. J. Quantum Chem. 2020. No. 120(4). 11 p.
30. Laidler K. J.; King M. C., Development of transition-state theory // The Journal of Physical Chemistry 1983. No. 87(15). Pp. 2657–2664.

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.16

KINETIC REGULARITIES FOR THE DECAY OF 4-PHENYL-PHENYLNITROSO OXIDE ISOMERIC FORMS

© A. R. Yarullin, A. N. Teregulova, R. L. Safiullin*, S. L. Khursan

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 235 55 60.***Email: kinetic@anrb.ru*

The electronic spectra of 4-phenyl-phenylnitroso oxide (**1b**) were recorded by the flash photolysis technique and the kinetic regularities of the **1b** decay were studied in acetonitrile solution at room temperature. It was found that the maxima in the absorption spectra of the *cis* and *trans* isomers of **1b** are placed at 405 and 450 nm, respectively, and demonstrate a bathochromic shift by 25 and 45 nm compared to unsubstituted phenylnitroso oxide. Isomers behave like kinetically independent species. The temperature dependences of the reaction rate constants for the decay of the *cis* and *trans* isomers of **1b** were studied: $\log(k_{\text{cis}}, \text{sec}^{-1}) = (12.9 \pm 0.2) - (70.3 \pm 1.3) / \Theta$ and $\log(k_{\text{trans}}, \text{sec}^{-1}) = (10.3 \pm 0.2) - (62.7 \pm 1.2) / \Theta$, where $\Theta = 2.303RT$ kJ/mol. By analogy with unsubstituted and 4-methyl-substituted phenylnitroso oxides, it was supposed that the *cis* isomer is transformed in the *ortho*-cyclization reaction, whereas the observed consumption of the *trans* form of **1b** is due to the conformational transition to the *cis* form. DFT calculations in the quantum-chemical approximation M06L/6-311+G(d,p) confirm these assumptions: the activation enthalpy of *ortho*-cyclization of **1b** in acetonitrile (solvent model of polarization continuum) was found to be 77.7 (77.3 in the gas phase) kJ/mol, and the conformational barrier for the *trans-cis* isomerization was calculated as 68.4 (58.9) kJ/mol.

Keywords: aromatic nitroso oxides, flash photolysis, decay kinetics, activation parameters, DFT calculations.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Brinen J. S., Singh B. J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. No. 24. Pp. 6623–6629.
2. Liang T. Y., Schuster G. B. J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. No. 25. Pp. 7803–7810.
3. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. No. 2. Pp. 584–586.
4. Pritchina E. A., Gritsan N. P. J. Photochem. Photobiol. A. 1988. Vol. 43. No. 2. Pp. 165–182.
5. Ishikawa S., Tsuji S., Sawaki Y. J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. No. 11. Pp. 4282–4288.
6. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. No. 1. Pp. 127–132.
7. Laursen S. L., Grace J. E., DeKock R. L., Spronk S. A. J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. No. 48. Pp. 12583–12594.
8. Ling P., Boldyrev A. I., Simons J., Wight C. A. J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. No. 47. Pp. 12327–12333.
9. Harder T., Wessig P., Bendig J., Stösser R. J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. No. 28. Pp. 6580–6588.
10. Zelentsov S. V., Zelentsova N. V., Zhezlov A. B., Oleinik A. V. Khimiya vysokikh energii. 2000. Vol. 34. No. 3. Pp. 201–208.
11. Zelentsov S. V., Zelentsova N. V., Shchepalov A. A. Khimiya vysokikh energii. 2002. Vol. 36. No. 5. Pp. 363–369.
12. Gritsan N. P. Uspekhi khimii. 2007. Vol. 76. No. 12. Pp. 1218–1240.
13. Sawwan N., Greer A. Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 7. Pp. 3247–3285.
14. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L., in: Greer A., Liebman J. F. (Eds.), The Chemistry of Peroxides, Vol. 3, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2014. Pp. 357.
15. Pritchina E. A., Gritsan N. P., Bally T. Matrix isolation and computational study of the photochemistry of p-azidoaniline Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8 719.
16. Chainikova E. M., Safiullin R. L., Spirikhin L. V., Abdullin M. F. A revised mechanism of thermal decay of aryl nitroso oxides J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 8142.
17. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L. Kinetika i kataliz. 2006. Vol. 47. No. 4. Pp. 566–571.
18. Kuklin M. S., Talipov M. R., Khursan S. L., Safiullin R. L. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2011. Vol. 16. No. 2. Pp. 330–335.
19. Talipov M. R., Khursan S. L., Safiullin R. L. Zhurn. fiz. khimii. 2012. Vol. 86. No. 2. Pp. 292–301.
20. Chainikova E. M., Safiullin R. L., Spirikhin L. V. Dokl. AN. 2012. Vol. 442. No. 2. Pp. 200–202.
21. Chainikova E. M., Safiullin R. L., Teregulova A. N., Spirikhin L. V., Galkin E. G. Dokl. AN. 2012. Vol. 442. No. 4. Pp. 493–496.
22. Smith P. A. S., Boyer J. H. Benzofurazan N-oxide Organic Syntheses, 1951. Vol. 31. Pp. 14–16.

23. Maslennikov S. I., Nikolaev A. I., Komissarov V. D. *Kinetika i kataliz.* 1979. Vol. 20. No. 2. Pp. 326.
24. Zhao Y.; Truhlar D. G., A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, No. 125(19).
25. Wachters A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third Row Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 1970. No. 52(3). Pp. 1033–1036.
26. Tomasi J.; Mennucci B.; Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews* 2005. No. 105(8). Pp. 2999–3094.
27. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.; Barone V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci B.; Hratchian H. P.; Ortiz J. V.; Izmaylov A. F.; Sonnenberg J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini F.; Egidi F.; Goings J.; Peng B.; Petrone A.; Henderson T.; Ranasinghe D.; Zakrzewski V. G.; Gao J.; Rega N.; Zheng G.; Liang W.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Throssell K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro F.; Bearpark M. J.; Heyd J. J.; Brothers E. N.; Kudin K. N.; Staroverov V. N.; Keith T. A.; Kobayashi R.; Normand J.; Raghavachari K.; Rendell A. P.; Burant J. C.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Cossi M.; Millam J. M.; Klene M.; Adamo C.; Cammi R.; Ochterski J. W.; Martin R. L.; Morokuma K.; Farkas O.; Foresman J. B.; Fox D. J. *Gaussian 09 Rev. Pp. 01*, Wallingford, CT, 2009.
28. Yusupova A. R.; Safiullin R. L.; Khursan S. L. *The Journal of Physical Chemistry A* 2016. No. 120(28), Rr. 5693–5705.
29. Yusupova A. R.; Chainikova E. M.; Safiullin R. L.; Khursan S. L. *Int. J. Quantum Chem.* 2020. No. 120(4).
30. Laidler K. J.; King M. C. *The Journal of Physical Chemistry* 1983. No. 87(15). Rr. 2657–2664.

Received 12.05.2021.