

УДК 544.18: 544.169: 544.435.4

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-116-120

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТА-ЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОЗООКСИДОВ**

© А.Р. Юсупова, Е.М. Чайникова, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан

Проведено теоретическое исследование внутримолекулярных трансформаций (конформационных превращений и реакции *орто*-циклизации) 3-замещенных ( $3-R_1-C_6H_4NOO$ ) и 3,4-замещенных ( $3-R_1-4-OMeC_6H_3NOO$ ) ароматических нитрозооксидов. Весь набор конформеров (*транс/син*, *транс/анти*, *цис/син*, *цис/анти*) и переходных состояний исследуемых превращений локализован с использованием метода теории функционала плотности M06-L и расширенного поляризационного базисного набора тройного расщепления, а также учета неспецифической сольватации в рамках метода IEFPCM (ацетонитрил). Изучен набор из 7 заместителей с различающимися пространственными и электронными свойствами. Показано, что активационный барьер *транс-цис*-изомеризации моно-замещенных ароматических нитрозооксидов слабо зависит от природы заместителя и составляет в среднем 67.0 кДж/моль. Напротив, энтальпия активации *син-анти*-конформационных переходов зависит от природы заместителя. Усиление электроно-акцепторных свойств заместителя приводит к некоторому уменьшению активационного барьера *син/анти*-переходов. Для 3,4-замещенных ароматических нитрозооксидов характер изменения энтальпии активации конформационных превращений в целом сохраняется. Наличие дополнительного метокси-заместителя в *пара*-положении приводит к увеличению активационного барьера *син/анти*-переходов в среднем на ~20 кДж/моль в сравнении с 3-замещенными ароматическими нитрозооксидами. Величина энергии активации *транс/цис* конформационного перехода близка к энергетическому барьеру *транс/цис*-изомеризации для моно-замещенных ароматических нитрозооксидов, и в среднем составляет 68 кДж/моль. Энтальпия активации внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации в случае моно-замещенных ароматических нитрозооксидов протекает преимущественно для *цис-син*-изомеров и изменяется в пределах 64.4÷76.5 кДж/моль. В случае *цис-анти*-изомеров изменение  $\Delta H^\ddagger$  наблюдается в пределах 66.4÷84.3 кДж/моль. Для заместителей с наиболее выраженными электроно-акцепторными свойствами величины  $\Delta H^\ddagger$  для *син*- и *анти*-ориентированных нитрозооксидов достаточно близки. В случае ди-замещенных ароматических нитрозооксидов наиболее предпочтительна реакция *орто*-циклизации *цис-анти* форм. С усилением электроно-акцепторных свойств заместителя в реакцию необратимой гибели вступают *цис-син*-изомеры. Изменение энтальпии активации для *цис-син*-изомеров наблюдается в пределах 70.4÷76.6 кДж/моль, для *цис-анти* – 62.4÷100.7 кДж/моль.

Ключевые слова: ароматические нитрозооксиды, DFT, *орто*-циклизация нитрозооксидов, внутримолекулярная трансформация.

Нитрозооксиды (RNOO) являются лабильными интермедиатами фотоокисления соответствующих азидов [1]. Известно [2], что нитрозооксиды существуют в виде двух планарных изомерных форм – *цис*- и *транс*-. В замещенных ароматических нитрозооксидах число стабильных конформационных состояний

возрастает. Наличие двух осей вращения обусловливает возможность двух типов конформационных превращений: *цис-транс* (вращение вокруг связи N-O) и *син-анти* (вращение вокруг связи C-N) [3] (рис. 1). Ароматические нитрозооксиды способны претерпевать внутримолекулярную трансформацию, сопровождающуюся

ЮСУПОВА Альфия Равиловна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: Alfia\_yusupova@mail.ru

ЧАЙНИКОВА Екатерина Михайловна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: kinetic@anrb.ru

САФИУЛЛИН Рустам Лутфуллович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: director@anrb.ru

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: KhursanSL@anrb.ru

разрушением стабильной ароматической системы [4, 5] (рис. 1). При этом терминальный атом кислорода *цис*-изомера атакует соседний (*орто*-) атом углерода в бензольном кольце.

Известно, что наличие заместителя в *орто*-положении существенно влияет на величину энтальпии активации *орто*-циклизации, тогда как влияние *пара*-заместителя незначительно [5]. В настоящей работе с использованием приближения M06L/6-311+G(d, p) + IEFPCM (ацетонитрил) исследовано влияние природы заместителя в *мета*-положении на величину  $\Delta H^\ddagger$  *орто*-циклизации, а также влияние на направленные реакции при дополнительном замещении в *пара*-положении метокси-группы. Квантово-

химические расчеты проведены на кластерном суперкомпьютере УФИХ РАН в пакете программ Gaussian 09 revision C01 [6].

Нами был изучен набор из 7 заместителей с различающимися пространственными и электронными свойствами (NMe<sub>2</sub>, OMe, Me, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>). Показано, что в ряду *мета*-замещенных (R<sub>2</sub> = H) нитрозооксидов с усилением электроноакцепторных свойств заместителя энтальпия активации *транс-цис*-конформационных переходов меняется слабо и составляет в среднем 67.0 кДж/моль (рис. 2). Для *транс-транс*- и *цис-цис*-переходов в исследуемом ряду ArNOO наблюдается некоторое снижение активационного барьера.

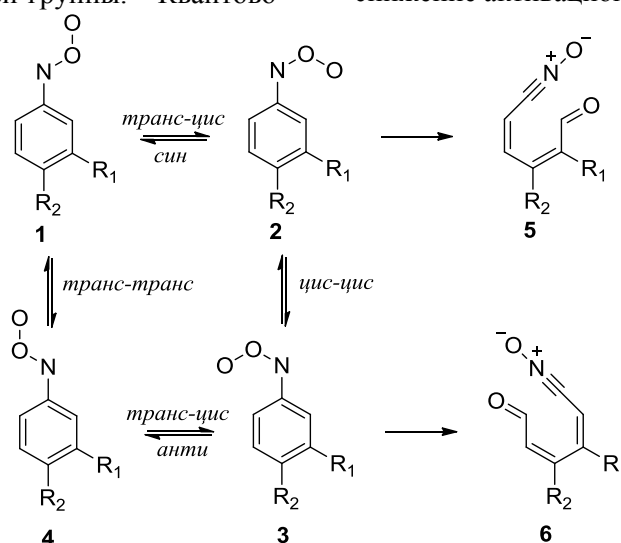


Рис. 1. Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов

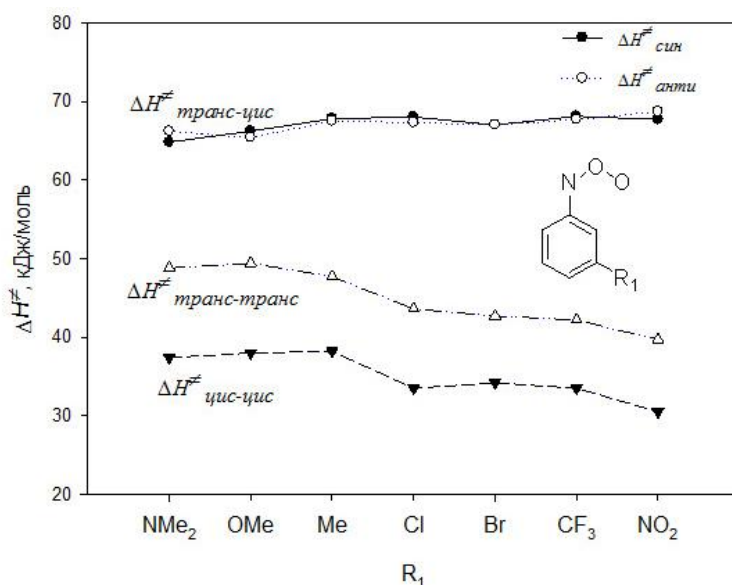


Рис. 2. Эффект заместителя на энтальпию активации  $\Delta H^\ddagger$  конформационных превращений *мета*-замещенных фенилнитрозооксидов,  $\Delta H^\ddagger_{\text{транс/цис}} = H^\circ_{\text{ПС}} - H^\circ_{\text{транс}}$ ,  $\Delta H^\ddagger_{\text{транс/транс}} = H^\circ_{\text{ПС}} - H^\circ_{\text{транс}}$ ,  $\Delta H^\ddagger_{\text{цис/цис}} = H^\circ_{\text{ПС}} - H^\circ_{\text{цис}}$ , где  $H^\circ_{\text{ПС}}$  – энтальпия переходного состояния соответствующей реакции

Расчет активационного барьера *орто*-циклизации 3- $R_1C_6H_4NOO$  показал, что внутримолекулярная перегруппировка преимущественно протекает по пути 2→5 (табл. 1). Для заместителей -Cl, -Br, -CF<sub>3</sub> и -NO<sub>2</sub> величины  $\Delta H^\ddagger$  для *син*- и *анти*-ориентированных нитрозооксидов достаточно близки, что указывает на теоретическую возможность протекания реакции по обоим направлениям.

При дополнительном замещении в *пара*-положении метоксильной группы величина *транс/цис* конформационного перехода близка к  $\Delta H^\ddagger_{\text{транс/цис}}$  для моно-замещенных  $ArNOO$ , и в

среднем составляет 68 кДж/моль. Для *син/анти* конформационных переходов изменение  $\Delta H^\ddagger$  существенно. Величина активационного барьера как *цис/цис*, так и *транс-транс* переходов превышает в среднем на 20 кДж/моль соответствующую величину для 3- $R_1C_6H_4NOO$  (рис. 3). Характер изменения  $\Delta H^\ddagger_{\text{син/анти}}$  конформационных переходов с усилением электроакцепторных свойств заместителя сохраняется.

Для 3- $R_1$ -4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NOO наиболее термодинамически выгодным направлением трансформации становится *орто*-циклизация *анти*-ориентированного нитрозооксида (табл. 2).

Таблица 1

Влияние природы заместителя  $R_1$  в *мета*-положении ароматического кольца *цис*-фенилнитрозооксида на активационный барьер *орто*-циклизации, кДж/моль

	Направление реакции	$R_1$						
		-NMe <sub>2</sub>	-OMe	-Me	-Cl	-Br	-CF <sub>3</sub>	-NO <sub>2</sub>
$\Delta H^\ddagger$	2→5	71.8	76.5	74.4	75.5	75.5	71.9	64.4
	3→6	77.9	84.3	81.4	77.4	76.2	71.3	66.4

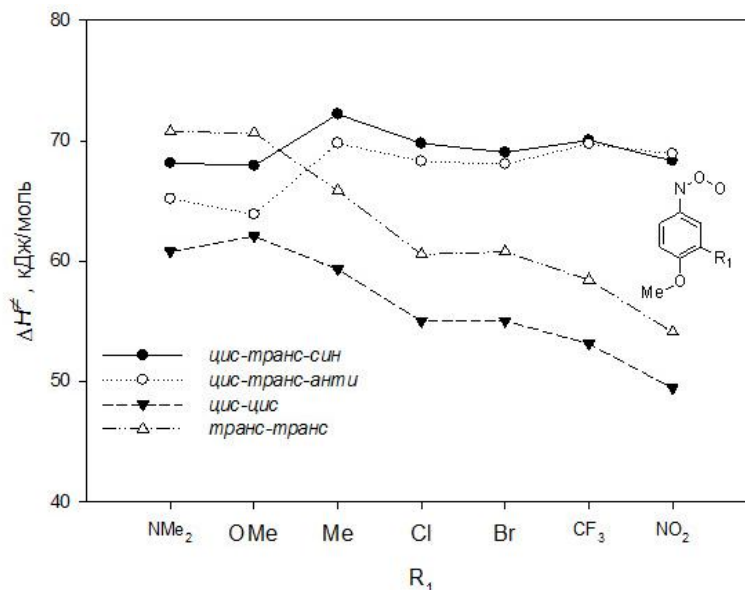


Рис. 3. Эффект заместителя на энталпию активации  $\Delta H^\ddagger$  конформационных превращений 3,4-замещенных фенилнитрозооксидов

Таблица 2

Влияние природы заместителя  $R_1$  в *мета*-положении ароматического кольца 4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO на активационный барьер *орто*-циклизации, кДж/моль

	Направление реакции	$R_1$						
		-NMe <sub>2</sub>	-OMe	-Me	-Cl	-Br	-CF <sub>3</sub>	-NO <sub>2</sub>
$\Delta H^\ddagger$	2→5	92.6	100.7	87.6	82.6	81.8	76.4	62.4
	3→6	72.1	73.8	76.6	75.8	75.9	73.0	70.4

Интересно отметить, что с усилением электроноакцепторных свойств *мета*-заместителя различие в величинах  $\Delta H^\ddagger$  направлений 2→5 и 3→6 уменьшается, и в случае 3-NO<sub>2</sub>-4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NOO предпочтительным становится путь 2→5.

Таким образом, направление внутримолекулярной необратимой гибели *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов практически не зависит от природы заместителя. При этом трансформации подвергаются преимущественно *син-цис*-изомеры. Введение дополнительного метокси-заместителя в *пара*-положение 3-R<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NOO приводит к изменению направления необратимой гибели с 2→5 на 3→6. При этом величина  $\Delta H^\ddagger$  реакции 2→5 несколько возрастает в сравнении с монозамещенными ArNOO.

Квантово-химические расчеты проводили на вычислительном кластере центра коллективного пользования «Химия» Уфимского Института химии УФИЦ РАН.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания по темам научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН АААА-А17-117011910034-8.*

### Литература

1. 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, NHOO // J. of the Americal Chemical Society. 1998. V. 120, № 48. P. 12583–12594.
2. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin S.L., The chemistry of nitroso oxides. The Chemistry of Peroxides / Liebman J.F., Greer A. Chichester, UK: John Wiley and Sons Ltd. 2014. P. 357–421.
3. Yusupova A.R., Safiullin R.L., Khursan S.L. Conformational transformations in aromatic nitroso oxides // J. of Physical Chemistry. A. 2016. V. 120, № 28. P. 5693–5705.
4. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Abdullin M.F. A revised mechanism of thermal decay of arylnitroso oxides // Journal of Physical Chemistry. A. 2012. V. 116, № 31. P. 8142–8147.
5. Talipov M.R., Khursan S.L., Safiullin S.L. A new intramolecular transformation of aromatic nitroso oxides // Russian Journal of Physical Chemistry. A. Focus on Chemistry. 2012. V. 86, № 2. P. 235–243.
6. 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 G.A., Jr., 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 Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

### References

1. 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, NHOO. Journal of the Americal Chemical Society, 1998, vol. 120, no. 48, pp. 12583–12594.
2. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin S.L., The chemistry of nitroso oxides. The Chemistry of Peroxides. J.F Liebman, A. Greer (eds). Chichester, UK, John Wiley and Sons Ltd., 2014, pp. 357–421.
3. Yusupova A.R., Safiullin R.L., Khursan S.L. Conformational transformations in aromatic nitroso oxides. Journal of Physical Chemistry, A, 2016, vol. 120, no. 28, pp. 5693–5705.
4. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Abdullin M.F. A revised mechanism of thermal decay of arylnitroso oxides. Journal of Physical Chemistry, A, 2012, vol. 116, no. 31, pp. 8142–8147.
5. Talipov M.R., Khursan S.L., Safiullin S.L. A new intramolecular transformation of aromatic nitroso oxides. Russian Journal of Physical Chemistry, A. Focus on Chemistry, 2012, vol. 86, no. 2, pp. 235–243.
6. 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 G.A., Jr., 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 Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

---

  
**INTRAMOLECULAR TRANSFORMATIONS OF META-SUBSTITUTED  
AROMATIC NITROZOXIDES**

© A.R. Yusupova, E.M. Chainikova, R.L. Safiullin, S.L. Khursan

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

A systematic theoretical study was carried out to calculate the activation barriers  $\Delta H^\ddagger$  for the intramolecular transformation (conformational transformations and intramolecular *ortho*-cyclization) of 3-substituted (3-R<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO) and 3, 4-substituted (3-R<sub>1</sub>-4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NOO) aromatic nitroso oxides. The complete set of conformers (*trans/syn*, *trans/anti*, *cis/syn*, *cis/anti*) and transition states of the studied transformations was localized using density functional M06-L and augmented polarization basis set of triple splitting. Non-specific solvation was calculated using the IEFPCM polarized continuum model. A set of 7 substituents with different spatial and electronic properties was studied. It was found that the activation enthalpy of the *trans-cis* conformational transition of both mono- and di-substituted ArNOO is nearly insensitive to the nature of R and averaging 67 kJ/mol. On contrary, the *syn-anti* conformational barrier is considerably affected by the substituent. An increase in the electron-withdrawing properties of R decreases  $\Delta H^\ddagger_{syn \rightarrow anti}$ . For 3,4 substituted aromatic nitrosooxides the nature of the change in the activation enthalpy of conformational transformations is generally conserved. The presence of an additional methoxy substituent in the *para*-position leads to an increase in  $\Delta H^\ddagger_{syn \rightarrow anti}$  by an average of ~ 20 kJ/mol compared to 3-R<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NOO. The activation energy of the *trans/cis* conformational transition is close to the energy barrier of *trans/cis* isomerization for mono-substituted aromatic nitrosooxides, and averaging 68 kJ/mol. The *ortho*-cyclization for the mono-substituted ArNOO predominantly proceeds for the *cis-syn* isomers, and ranges within 64.4÷76.5 kJ/mol. In the case of *cis-anti*-isomers a change in  $\Delta H^\ddagger$  is observed within 66.4÷84.3 kJ/mol. The  $\Delta H^\ddagger$  values for *syn*- and *anti*-oriented nitrosooxides for substituents with the most pronounced electron-withdrawing properties are quite close. In the case of di-substituted ArNOO the *ortho*-cyclization predominantly proceeds for the *cis-anti* forms. An increase electron-withdrawing properties of the substituent leads to the involvement of *cis-syn*-isomers in the reaction of irreversible decay. The change in the activation enthalpy for *cis-syn* isomers is observed within 70.4÷76.6 kJ/mol, for *cis-anti* – 62.4÷100.7 kJ/mol.

Key words: aromatic nitroso oxides, DFT, *ortho*-cyclization of nitroso oxides, intramolecular transformation.