

УДК 541.127:541.145: 547.525

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-102-107

АБСОЛЮТНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАСХОДОВАНИЯ ИЗОМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОЗООКСИДОВ 4-R-C₆H₄CH₂-C₆H₄NOO, R = OH, NHCOCH₃

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

Методом импульсного фотолиза и электронной спектрофотометрии изучена кинетика гибели *цис*- и *транс*-изомеров ароматических нитрозооксидов 4-R-C₆H₄CH₂-C₆H₄NOO (R = OH, NHCOCH₃) в ацетонитрильных растворах при 279–343 К. Определены эффективные константы скорости k_{cis} и k_{trans} , а также их активационные параметры. Ароматические нитрозооксиды ArNOO генерировали фотолизом соответствующих азидов ArN₃ в аэрированных растворах ацетонитрила. Найдено, что $\lg k_{cis} (c^{-1}) = (11.7 \pm 0.5) - (64.2 \pm 2.6)/\Theta$ для случая R = OH и $(13.1 \pm 0.1) - (72.4 \pm 0.1)/\Theta$ для R = NHCOCH₃, $\Theta = 2.303RT$ кДж/моль. Соответственно, для *транс*-изомеров получено: $\lg k_{trans} (c^{-1}) = (9.9 \pm 1.5) - (60.3 \pm 6.3)/\Theta$ и $(10.7 \pm 0.3) - (65.1 \pm 0.1)/\Theta$. В приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM определена разность свободных энергий Гиббса *цис-транс* изомеров, использованная для расчета константы конформационного равновесия. С использованием этой величины, а также аналитического решения системы кинетических дифференциальных уравнений вычислены абсолютные константы скорости элементарных стадий процесса гибели ArNOO для обоих нитрозооксидов (с⁻¹): константа скорости *транс-цис* изомеризации равна 0.22 (R = OH), 0.20 (R = NHCOCH₃); константа скорости обратного *цис-транс* перехода равна 0.17 (R = OH), 0.14 (R = NHCOCH₃); а константа скорости необратимой *орто*-циклизации *цис*-изомера ArNOO равна 2.67 (R = OH), 2.41 (R = NHCOCH₃), T = 298 К. Определены аррениусовы параметры абсолютных констант скорости.

Ключевые слова: импульсный фотолиз, ароматические нитрозооксиды, абсолютные константы скорости, температурная зависимость, DFT-расчет.

Введение. Ароматические нитрозооксиды ArNOO генерируют в условиях импульсного фотолиза аэрированных растворов соответствующих арилазидов ArN₃ [1, 2]. Нитрозооксиды, как представители пероксидных 1,3-диполей, обладают высокой реакционной способностью, запуская цепочку домино-превращений через стадию *орто*-циклизации с образованием нитрилоксидного интермедиата, см. схему 1 [3]. Характерное время жизни ArNOO находится в миллисекундном или секундном диапазоне. Процесс гибели ArNOO, подробно изученный в работах [4, 5], включает в себя три элементарные трансформации (схема 1): обратимую *транс-цис* изомеризацию (константы скорости k_t и k_{-t}) и необратимую *орто*-циклизацию, характеризующую константой скорости k_c .

В эксперименте регистрируются эффективные константы скорости расщедования *цис*- (k_{cis}) и *транс*-изомеров ArNOO (k_{trans}). Связь между наблюдаемыми и абсолютными константами скорости установлена в работах [4, 6] и представлена системой уравнений (I):

$$\begin{cases} k_{cis} = 0.5(\sigma + \delta), \\ k_{trans} = 0.5(\sigma - \delta), \\ \sigma = k_t + k_{-t} + k_c, \\ \delta = [\sigma^2 - 4k_c k_t]^{1/2}. \end{cases} \quad (I)$$

В настоящей работе на примере 4-арилзамещенных ArNOO 4-R-C₆H₄-CH₂-C₆H₄NOO, R = OH (**a**), NHCOCH₃ (**b**) изучена кинетика их гибели и вычислены абсолютные константы скорости процесса расщедования ароматических нитрозооксидов.

ЯРУЛЛИН Айдар Римович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, e-mail: yarullin_aidar@mail.ru

ТЕРЕГУЛОВА Айгуль Накиповна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

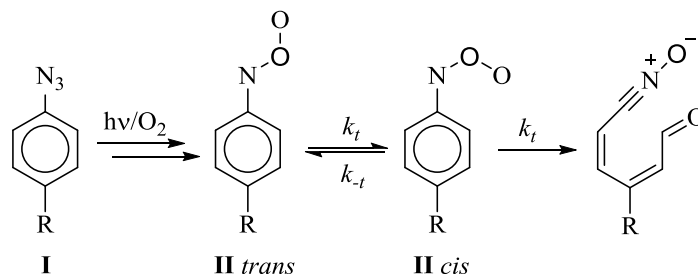
e-mail: kinetic@anrb.ru

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

e-mail: KhursanSL@gmail.com

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

e-mail: SafiullinRL@anrb.ru



Экспериментальная часть. Ацетонитрил (“Криохром”) для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) использовали без предварительной очистки. Ароматические азиды **Ia** и **Ib** были синтезированы из соответствующих аминов по методике, описанной в работе [7]. Исходные 4-замещенные 4'-аминодифенилметаны синтезировали согласно [8].

Кинетические исследования проводили на установке импульсного фотолиза. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2 (“РадиоТехИндустрия”, Россия), 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 (“Западприбор”, Россия) с системой кварцевых линз и диафрагм для формирования зондирующего луча, монохроматора МДР-4 (ООО “ТД Лабор”, Россия), фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 (“Западприбор”, Россия) и запоминающего осциллографа С9-8 (Минский завод “Калибр”, Беларусь). 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. Оцифровку сигнала осуществляли через интерфейс КОП (IEEE-488, GIPB). Обработку кинетических кривых проводили методом нелинейного регрессионного анализа. Реактор – термостатируемая кварцевая кювета с оптической длиной $l = 10$ см и внутренним диаметром ~1 см. Оптические спектры изученных нами *para*-замещенных фенилазидов имеют схожие черты со спектрами других фенилазидов [9]: основной максимум в области 250–260 нм ($\lg \epsilon \geq 4$) и широкое плечо на 280–300 нм

($\lg \epsilon \geq 3$), затухающее примерно к 360–380 нм. Импульсный фотолиз растворов арилазидов в ацетонитриле осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, диапазон пропускания $\lambda = 270$ –380 нм). Начальная концентрация азидов составляла $(1-2) \times 10^{-4}$ моль/л. Чтобы уменьшить скорость разложения азидов под действием зондирующего луча, область их поглощения вырезали светофильтром СС-15, пропускающим свет в интервале волн 300–520 нм, а при подготовке измерения зондирующую лампу перекрывали специальной шторкой. Холостыми опытами показано, что при указанных концентрациях ArN_3 разложение азидов за время эксперимента (несколько секунд) незначительно и не вносит погрешности в результаты измерений. Активационные параметры реакции определяли в интервале температур 277–333 К.

Все квантово-химические вычисления проводили с использованием функционала плотности M06L [10] и поляризационного базисного набора тройного валентного расщепления 6-311+G(d,p) [11]. Влияние растворителя учитывали в рамках РСМ модели [12]. Расчеты выполняли на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии УФИЦ РАН с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.1 [13].

Результаты и их обсуждение. При импульсном фотолизе растворов азидов **Ia**, **b** в ацетонитриле, насыщенных кислородом воздуха, образуются *цис*- и *транс*-конформеры соответствующих нитрозооксидов, о чем свидетельствует появление сигнала в области длин волн 350–500 нм, интенсивность которого уменьшается в течение нескольких секунд (рис. 1).

В коротковолновом диапазоне области слежения за поглощением $ArNOO$ оптически активны оба изомера и, как следствие, регистрируются кинетические кривые убыви оптической плотности, которые хорошо описываются биэкспоненциальным уравнением (II):

$$A = A_{\infty} + A_0^{cis} e^{-k_{cis}t} + A_0^{trans} e^{-k_{trans}t}, \quad (II)$$

где $k_{cis} > k_{trans}$ – наблюдаемые константы скорости первого порядка, описывающие расхождение *цис*- и *транс*-изомеров ArNOO. Величины A_0^{cis} и A_0^{trans} отражают начальные концентрации изомеров ArNOO, а A_{∞} представляет собой оптическую плотность раствора в конце реакции, обусловленную поглощением продуктов реакции.

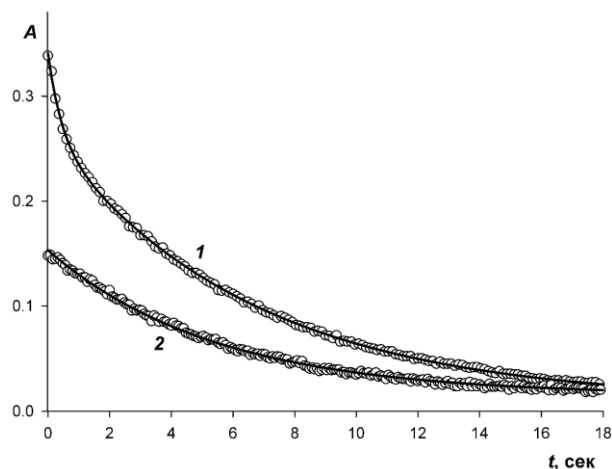


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расхождения **IIb** ($[IIb]_0 = 1.2 \times 10^{-4}$ моль/л), зарегистрированные на длинах волн 420 (1) и 470 нм (2). $T = 297$ К, растворитель – ацетонитрил. Сплошные линии – аппроксимация кинетических кривых согласно уравнениям (II) и (III) соответственно

В длинноволновой области исследуемого спектрального диапазона, где оптическое поглощение *цис*-изомера пренебрежимо мало, регистрируются кинетические кривые, соответ-

ствующие гибели только *транс*-изомера. Они хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка (III):

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

При этом в пределах погрешности измерения наблюдаемая константа скорости $k = k_{trans}$. Величины констант скорости k_{cis} и k_{trans} не зависят от длины волны, на которой детектируется оптическое поглощение, значения кинетических констант приведены в табл. 1.

Электронные спектры поглощения изомеров **IIa, b** (рис. 2) определяли по рассчитанным величинам $A_0(\lambda)$ уравнений (II) и (III) в идентичных условиях генерации ArNOO и слежения за оптической плотностью на всех длинах волн (концентрация азиды, энергия импульса света). Значения максимумов поглощения для изомерных форм нитрозооксидов **IIa, b** приведены в табл. 1. Наличие удаленных от хромофорной -NOO группы заместителей в бензильном фрагменте нитрозооксида не влияет на вид электронных спектров и положение максимумов поглощения изомеров.

Температурную зависимость эффективных констант скорости k_{cis} и k_{trans} изучали аналогично описанному выше в диапазоне температур 279 – 343 К. На рис. 3 в качестве примера приведены аррениусовы зависимости эффективных констант скорости для нитрозооксида **IIb**. Из угловых коэффициентов зависимостей определены энергии активации, а из отсечений на оси ординат – преэкспоненциальные множители. Активационные параметры констант скорости k_{cis} и k_{trans} приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Максимумы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$), наблюдаемые константы скорости (k) и активационные параметры ($\lg A$, $E_{\text{акт}}$, $T = 279\text{--}343$ К, растворитель – MeCN) гибели изомерных форм фенилнитрозооксидов **IIa, b**.

Параметр	Изомер	-CH ₂ C ₆ H ₄ OH	-CH ₂ C ₆ H ₄ NHCOMe
$\lambda_{\text{макс}}$	<i>цис</i> -	390	390
Нм	<i>транс</i> -	430	430
k , с ⁻¹	<i>цис</i> -	2.34 ± 0.22	2.71 ± 0.31
(295 К)	<i>транс</i> -	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.01
$\lg A$,	<i>цис</i> -	11.7 ± 0.5	13.1 ± 0.1
(с ⁻¹)	<i>транс</i> -	9.9 ± 1.5	10.8 ± 0.3
$E_{\text{акт}}$,	<i>цис</i> -	65.8 ± 2.6	72.3 ± 0.1
кДж/моль	<i>транс</i> -	60.3 ± 6.3	65.6 ± 0.1
G° , *	<i>цис</i> -	-782.193728	-914.968716
Хартри	<i>транс</i> -	-782.193470	-914.968358

П р и м е ч а н и е. * – абсолютные свободные энергии Гиббса изомеров ArNOO, рассчитанные в квантово-химическом приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM для $T = 298$ К.

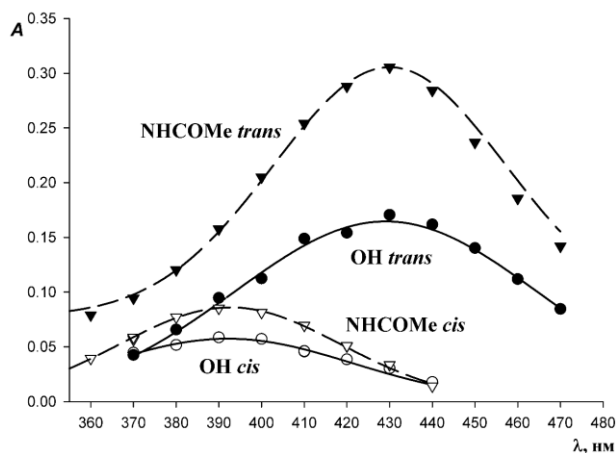


Рис. 2. Оптические спектры поглощения *цис*- и *транс*-форм нитрозооксидов **IIa** и **IIb** в ацетонитриле

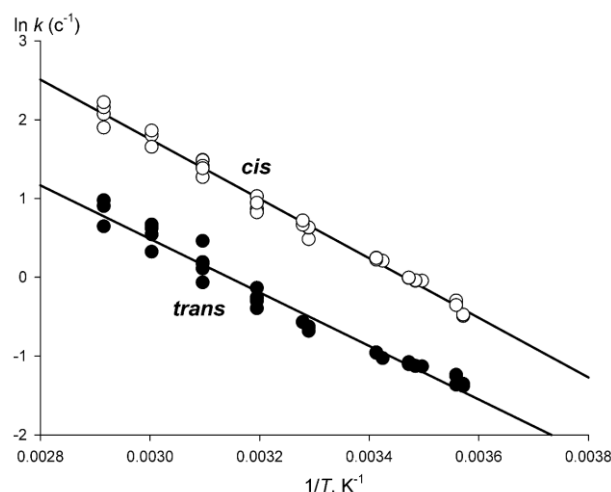


Рис. 3. Температурная зависимость эффективных констант скорости гибели *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксида **IIb** (растворитель – ацетонитрил)

Расчет абсолютных констант скорости процесса гибели ArNOO с использованием системы уравнений (I) требует дополнительного условия взаимосвязи констант скорости. Это условие получено с помощью DFT расчетов константы равновесия *транс-цис* взаимоперехода изомеров ArNOO. Необходимую взаимосвязь иллюстрирует соотношение (IV):

$$K = \frac{k_t}{k_{-t}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{G_{cis}^\circ - G_{trans}^\circ}{RT}\right). \quad (IV)$$

Величины абсолютных энергий Гиббса изомеров **IIa, b** рассчитаны в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM и приведены в табл. 1. Видно, что термодинамическая стабильность *цис*- и *транс*-изомеров практически одинакова, т.е. константа равновесия близка к единице, $K = 1.31$ (**a**) и 1.46 (**b**) при 298 К. При дальнейших расчетах константы равновесия полагали, что в исследуемом интервале температур величина ΔG° не зависит от температуры

С дополнительным условием (IV) система уравнений (I) легко решается относительно одной из констант скорости, что, в свою очередь, позволяет вычислить остальные величины:

$$\begin{cases} \frac{K+1}{K} \times k_t^2 - (k_{cis} + k_{trans}) \times \\ \times k_t + k_{cis} \times k_{trans} = 0, \\ k_{-t} = k_t / K, \\ k_c = k_{cis} \times k_{trans} / k_t. \end{cases} \quad (V)$$

Квадратное уравнение в системе (V) легко решается относительно k_t . Из двух корней однозначно определяется физически значимый по условию $k_c > k_t$. Результаты определения абсолютных констант скорости процесса расходования нитрозооксидов **IIa, b** приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Абсолютные константы скорости (k) и активационные параметры ($\lg A$, $E_{акт}$, $T = 279-343$ K, растворитель – MeCN) процесса расходования фенилнитрозооксидов **IIa, b**

Параметр	-CH ₂ C ₆ H ₄ OH	-CH ₂ C ₆ H ₄ NHCOMe
k_t , c ⁻¹ (298 K)	0.22	0.20
$\lg A_t$, (c ⁻¹)	9.87	10.63
$E_{акт}$, КДж/моль	60.08	64.62
k_{-t} , c ⁻¹ (298 K)	0.17	0.14
$\lg A_{-t}$, (c ⁻¹)	9.87	10.63
$E_{акт}$, КДж/моль	60.76	65.56
k_c , c ⁻¹ (298 K)	2.67	2.41
$\lg A_c$, (c ⁻¹)	11.72	13.14
$E_{акт}$, КДж/моль	64.46	72.82

Выводы. Сопоставление эффективных и абсолютных констант скорости демонстрирует близость k_c к k_{cis} и k_t к k_{trans} . Также близки между собой соответствующие энергии активации (табл. 1 и 2). Это неудивительно, учитывая, что k_{cis} и k_{trans} суть величины разных порядков (табл. 1). Тем не менее, строгий кинетический анализ свидетельствует, что упрощенное представление о гибели изомеров ArNOO как о последовательном процессе $II\ trans \rightarrow II\ cis \rightarrow$ может привести к росту ошибки определения констант скорости (в первую очередь, k_t) более, чем на 10%. При меньшей разнице между k_{cis} и k_{trans} возможная ошибка измерения будет еще больше возрастать.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме «Кинетическое, спектрально-люминесцентное и теоретическое исследование ключевых интермедиатов в химических и биохимических процессах окисления», рег. № НИОКТР 125020601626-9.

Литература

1. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L., The Chemistry of Nitroso Oxides, The Chemistry of Peroxides. Patai's Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, Ltd. 2014. P. 357–420.
2. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Химия Нитрозооксидов. М., 2023. 173 с. [Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. // Khimiya Nitrozoooksidov. Moscow, 2023, 173 p.]
3. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Khursan S.L., Nitrile Oxides with Unsaturated Carbon Chain as Intermediates of Photooxidative Transformation of Aromatic Azides into Nitrogen-Containing Heterocycles, in: A. Seth, P.K. Mehta (Eds.), The Chemistry of Nitriles, Nova Science, New York, 2024. P. 101–143.
4. Khursan S.L., Ovchinnikov M.Yu., Yarullin A.R., Teregulova A.N., Safiullin R.L. Global Kinetics and Spectral Modeling of P-Methoxyphenyl Azide Photooxidation // Journal of Physical Chemistry A. 2022. V. 126. № 44. P. 8188–8195.
5. Овчинников М.Ю., Терегулова А.Н., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л. Аномальная кинетика гибели изомеров 4-(N,N-диметиламино)фенилнитрозооксида // Известия Уфимского научного центра РАН. 2024. № 4. С. 38–43 [Ovchinnikov M.Yu., Teregulova A.N., Khursan S.L., Chainikova E.M., Safiullin R.L. Anomal'naja kinetika gibeli izomerov 4-(N,N-dimetilamino)fenilnitrozoooksida // Izvestija Ufimskogo Nauchnogo Centra RAN, 2024, no. 4, pp. 38–43].
6. Сафиуллин Р.Л., Терегулова А.Н., Яруллин А.Р., Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Влияние природы пара-заместителя на кинетические закономерности расщепления изомерных форм ароматических нитрозооксидов // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 193–201 [Safiullin R.L., Teregulova A.N., Yarullin A.R., Ovchinnikov M.Yu., Khursan S.L. Para-Substituent Effect on the Decay Kinetics of the Isomeric Forms of Aromatic Nitroso Oxides // Kinetics and Catalysis, 2022, vol. 63, no. 2, pp. 172–179.].
7. Hu M., Li J., Q. Yao S. In Situ “Click” Assembly of Small Molecule Matrix Metalloprotease Inhibitors Containing Zinc-Chelating Groups // Organic Letters. 2008. V. 10. № 24. P. 5529–5531.
8. Kaslow C.E., Stayner R.D. Substituted 4-Aminodiphenylmethanes // Journal of American Chemical Society. 1946. V. 68. № 12. P. 2600–2602.
9. Talrose V., Yermakov A.N., Usov A.A., Goncharova A.A., Leskin A.N., Messineva N.A., Trusova N.V., Efimkina M.V., UV/Visible Spectra, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), Nist Chemistry Webbook, Nist Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
10. Zhao Y., Truhlar D.G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions // Journal of Chemical Physics. 2006. V. 125. № 19. 194101.
11. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11–18 // Journal of Chemical Physics. 1980. V. 72. № 10. P. 5639–5648.
12. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chemical Reviews. 2005. V. 105. № 8. P. 2999–3094.
13. 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.



**ABSOLUTE RATE CONSTANTS OF CONSUMPTION OF ISOMERS OF AROMATIC
NITROSO OXIDES 4-R-C₆H₄CH₂-C₆H₄NOO, R = OH, NHCOCH₃**

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

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

The decay kinetics of *cis*- and *trans*-isomers of aromatic nitroso oxides 4-R-C₆H₄CH₂-C₆H₄NOO (R = OH, NHCOCH₃) was studied by pulse photolysis and electron spectrophotometry at 279 – 343 K in acetonitrile solutions. The effective rate constants k_{cis} and k_{trans} , as well as their activation parameters, were determined. Aromatic nitroso oxides ArNOO were generated by photolysis of the corresponding azides ArN₃ in aerated acetonitrile solutions. It was found that $\lg k_{cis} (s^{-1}) = (11.7 \pm 0.5) - (64.2 \pm 2.6)/\Theta$ for R = OH and $(13.1 \pm 0.1) - (72.4 \pm 0.1)/\Theta$ for R = NHCOCH₃, $\Theta = 2.303RT$ kJ/mol. Accordingly, for *trans*-isomers it was obtained: $\lg k_{trans} (s^{-1}) = (9.9 \pm 1.5) - (60.3 \pm 6.3)/\Theta$ and $(10.7 \pm 0.3) - (65.1 \pm 0.1)/\Theta$. In the M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM approximation, the difference in Gibbs free energies of *cis-trans* isomers was determined and used to calculate the conformational equilibrium constant. Using this value and the analytical solution of the system of kinetic differential equations, the absolute rate constants (s^{-1}) of the elementary stages of the ArNOO consumption were calculated for both nitroso oxides: the rate constant of *trans-cis* isomerization is 0.22 (R = OH), 0.20 (R = NHCOCH₃); the rate constant of the reverse *cis-trans* transition is 0.17 (R = OH), 0.14 (R = NHCOCH₃); and the rate constant of irreversible *ortho*-cyclization of the *cis*-isomer ArNOO is 2.67 (R = OH), 2.41 (R = NHCOCH₃), $T = 298$ K. The Arrhenius parameters of the absolute rate constants were determined.

Keywords: flash photolysis, aromatic nitroso oxides, absolute rate constants, temperature dependence, DFT calculation.