

DOI: 10.15643/vnpm-2023-59

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТА-ЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОЗООКСИДОВ

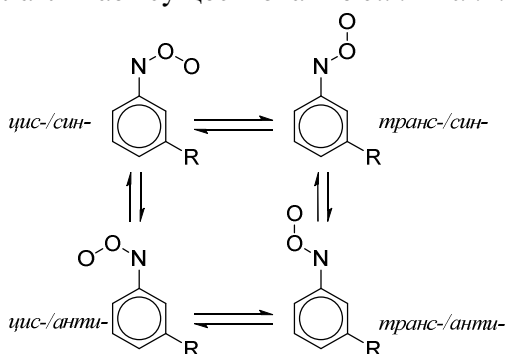
Яруллин А.Р.¹, Хурсан С.Л.², Сафиуллин Р.Л.¹

¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН
лаборатория химической кинетики, Уфа, Россия

²Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория химической физики, Уфа, Россия

e-mail: yarullin_aidar@mail.ru

Фотолиз ароматических азидов в присутствии кислорода приводит к образованию арилнитрозооксидов – высокореакционноспособных частиц с общей формулой ArNOO. Для нитрозооксидов характерна *цис*- и *транс*-изомеризация, при этом ароматическое кольцо не только стабилизирует нитрозооксидный фрагмент, но также (при наличии *орто*- или *мета*- заместителя) обуславливает существование *син*- и *анти*-изомеров [1].



R = H, NO₂, (CH₃)₂N, F, Cl, CH₃, C₂H₅, CH₃O, CH₂=CH, NO, CH₃C(O), CN, C₆H₅, CH₂C₆H₅.

Для изучения свойств ArNOO необходима информация об их термодинамических характеристиках, но на данный момент в научной литературе имеется единственная работа по определению энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов [2]. В настоящей работе с помощью композитного метода G4 была проведена оценка $\Delta_f H^\circ$ ряда *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов. Для этого вычисляли тепловой эффект $\Delta_r H^\circ$ гомодесмотической референсной реакции $m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NOO}$, с помощью которого и известных энтальпий образования бензола, ароматического соединения C₆H₅R и простейшего ароматического нитрозооксида C₆H₅NOO [2] определили энтальпии образования 13 *мета*-замещенных арилнитрозооксидов.

Методом G4 установлено, что разница абсолютных энтальпий *цис*- и *транс*-изомеров, а также *син*- и *анти*-форм *мета*-замещенных ArNOO мала (отклонение от среднего значения менее 1 кДж·моль⁻¹ и максимально для *син*- и *анти*-форм ацетильного заместителя, 2.7 кДж·моль⁻¹). Это отличает $m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ от *пара*-ArNOO, для которых разность энтальпий *цис*- и *транс*-изомеров может быть существенно больше и зависит от электронных свойств *пара*-заместителя. По этой причине весь набор $m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ вне зависимости от положения заместителя и изомерной формы нитрозооксидного фрагмента обрабатывали как один массив данных. Найдено, что для (*цис*/*транс* и *син*/*анти*) ArNOO выполняется соотношение $\Delta_f H^\circ(m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NOO}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}) + (252.9 \pm 4.3) + (18.3 \pm 0.7) \times \sigma_m$ кДж·моль⁻¹ ($R = 0.97$, σ_m – константа Гаммета для *мета*-заместителя R), что позволяет его рекомендовать для экспресс-оценки энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов.

Литература

- Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L., // The Chemistry of Peroxides, Greer, A., Liebman, J.F., Ed. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, U.K., 2014. Vol. 3. P. 357.
- Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Известия АН. Серия химическая. 2023. (в печати)