

УДК 544.431.2+547.795

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ФУРОКСАНОВ ОТ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2024 г. Г. М. Назин<sup>1</sup>, А. И. Казаков<sup>1\*</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>, Л. Л. Ферштат<sup>2</sup>, А. А. Ларин<sup>2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.02.2023

После доработки 15.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

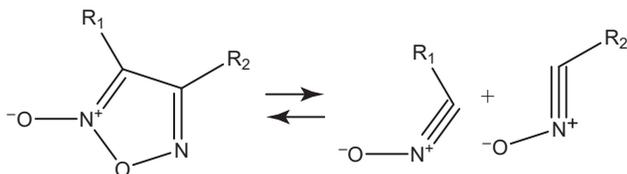
Манометрическим и калориметрическим методами измерены скорости разложения дифенилфуроксана и ряда 4-нитро-3-алкилфуроксанов в разбавленных растворах. Ни в одном случае не было обнаружено роста скорости реакции при увеличении полярности растворителя, что соответствует отсутствию возрастания дипольного момента молекулы при образовании переходного состояния. На основании этого результата сделан вывод о бирадикальном механизме распада неконденсированных дизамещенных фуроксанов в растворах.

**Ключевые слова:** фуроксаны, термическое разложение, влияние растворителя, механизм реакции.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24040053 **EDN:** VFFUPO

### ВВЕДЕНИЕ

Термическое разложение неконденсированных дизамещенных фуроксанов (ФО) всегда приводит к образованию двух молекул нитрилоксидов (НО):



при димеризации которых получается исходный фуроксан [1]. Распад и димеризация являются взаимно обратными реакциями, и в соответствии с принципом микроскопической обратимости они должны иметь одинаковый механизм, т.е. одинаковое строение переходного состояния (ПС) в случае одностадийной реакции или одинаковый промежуточный продукт при ступенчатом распаде.

Важно отметить, что НО являются типичными представителями 1,3-диполярных соединений, реакция присоединения которых по кратным связям широко используются в органической химии. По этой причине исследованию механизма димеризации НО в литературе уделялось большое внимание. Правилom сохранения орбитальной сим-

метрии  $\pi[4+2]$  для реакции циклоприсоединения 1,3-диполей разрешен согласованный механизм, т.е. реакция, идущая в одну стадию без образования промежуточных продуктов. Свойственная этим реакциям низкая энергия активации (порядка 80 кДж/моль), найденная для димеризации, казалось бы, подтверждает этот вывод.

Однако, как было показано в работе [2], именно в случае 1,3-диполярного циклоприсоединения с согласованным механизмом может с успехом конкурировать двухстадийный процесс, предусматривающий промежуточное образование бирадикала (БР). Главной причиной снижения энергии активации при бирадикальном механизме является стабилизация БР за счет сопряжения  $p$ -электрона свободного радикала с  $\pi$ -системой 1,3-диполя. Кроме того, ступенчатый ход реакции позволяет снизить роль стерических напряжений при образовании переходного состояния. Доказанным (правда, только по результатам квантовохимических расчетов) примером реакции, идущей по бирадикальному механизму, является присоединение метилнитрилоксида к тетрааминноэтилену [3].

К сожалению, определить механизм реакции при экспериментальном исследовании самой ди-

меризации до сих пор не удалось [1, 4–7]. Более определенные результаты были получены при изучении термолиза ФО. В работе [8] установлено, что при разложении в газовой фазе заместители влияют на скорость циклораспада ФО и фуразанов (ФА) противоположным образом. В то же время при согласованном механизме в силу одинаковой разрешенной комбинации молекулярных орбиталей заместители должны влиять на скорость разложения в рядах ФО и ФА в одном направлении. Экспериментальный факт противоположного влияния заместителей был расценен в работе [8] как доказательство бирадикального механизма распада ФО (и, следовательно, их синтеза из НО). Приведенный в работе [4] квантовохимический расчет циклораспада динитрофуроксана подтверждает двухстадийный механизм этой реакции.

Имеется, однако, еще одна возможность экспериментального доказательства бирадикального механизма. В процессе димеризации НО в реагирующей системе происходит заметное уменьшение дипольного момента ( $\mu$ ). Главной причиной этого является замена двух тройных связей  $C\equiv N$  ( $\mu = 1.4$  Д) на связи  $C=N$  ( $\mu = 0.45$  Д) и одной донорно-акцепторной связи  $N\rightarrow O$ , величина дипольного момента которой лежит в пределах 0.5–2.0 Д, на простую связь  $N-O$  ( $\mu = 0.2$  Д). Изменение дипольного момента должно происходить уже на стадии образования переходного состояния, и поэтому скорость димеризации в полярных растворителях из-за ослабления сольватации ПС должна уменьшаться. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают это заключение. Так, в работе [9] было установлено, что константа скорости димеризации *p*-хлорбензонитрилоксида при температурах 25–50 °С при переходе от такого малополярного растворителя как  $CCl_4$ , относительная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) которого при 20 °С равна 2.2, к метанолу ( $\epsilon = 21.1$ ) уменьшается примерно в три раза. Зависимость константы скорости от  $\epsilon$  небольшая, но хорошо воспроизводится в других растворителях.

При согласованном механизме реакция циклораспада ФО должна иметь ПС с более высоким дипольным моментом, чем у самого ФО, и поэтому скорость циклораспада в полярных средах должна увеличиваться. При бирадикальном механизме начальная стадия заключается в разрыве внутрициклической связи  $O-N$  с образованием бирадикала (БР). Причем в ПС происходит

не полный разрыв связи  $O-N$ , а только частичное ее растяжение, а также небольшое изменение углов гетероцикла и искажение его плоской структуры; все остальные связи при этом сохраняются неизменными. Свободные радикалы не подвержены неспецифической сольватации [10], поэтому скорость реакции при неизменном строении промежуточного бирадикала не должна зависеть от полярности растворителя. Сильное изменение дипольного момента происходит только на стадии диспропорционирования промежуточного БР на две молекулы нитрилоксида. Однако для циклораспада эта реакция будет уже только быстрым вторичным процессом, не влияющим на скорость первичной стадии.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы провести реакцию разложения ряда ФО в растворителях, сильно отличающихся друг от друга по величине  $\epsilon$ , и на основании полученной зависимости скорости от  $\epsilon$  подтвердить или отклонить бирадикальный механизм реакции в жидком состоянии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были взяты дифенилфуроксан (1) и четыре нитроалкилфуроксана 4- $NO_2$ -3-*Alk*-ФО (2) при  $Alk = CH_3$  (2а),  $n-C_3H_7$  (2б),  $n-C_4H_9$  (2в) и *изо*- $C_3H_7$  (2г). Синтез этих соединений проведен по известным методам, которые описаны в работах [1, 11].

Термолиз ФО с удобной для измерения скоростью протекает при температурах порядка 200 °С. Проблема подбора пригодных для работы при повышенных температурах малолетучих, инертных, стабильных и сильно различающихся между собой по величине  $\epsilon$  растворителей рассмотрена в работе [12]. В этой работе, в частности, показано, что ряд растворителей, установленный по величине  $\epsilon$ , определенной при 20 °С, сохраняется и при более высоких температурах.

В соответствии с рекомендациями из работы [12] опыты по разложению проведены в основном в двух растворителях – дифениле (ДФ) и нитробензоле (НБ), химически инертных по отношению к ФО и продуктам их распада и в максимально большой степени различающихся между собой по величине  $\epsilon$  (2 и 36.5 соответственно). Концентрация вещества во всех случаях составляла 1–2 вес. %.

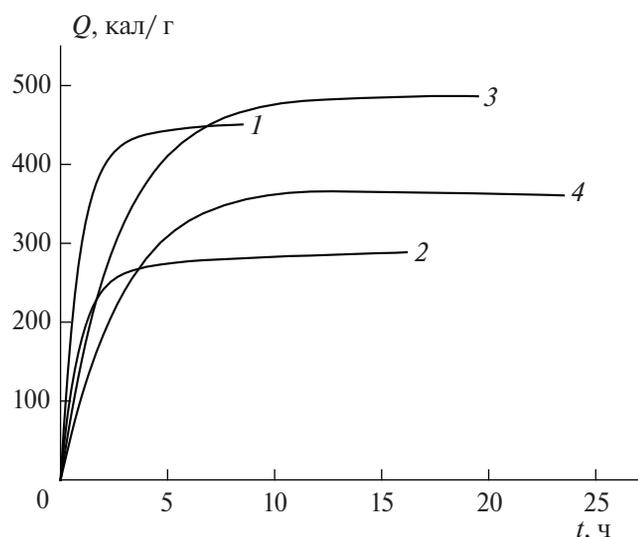


Рис. 1. Кинетические кривые реакции разложения соединения **1** при 234.6 °С в НБ (1) и ДФ (2), и при 200 °С в НБ (3) и ДФ (4).

Соединения **2а–2г**, при разложении которых образуются легкие газообразные продукты, были исследованы манометрическим методом в варианте измерения давления до 40 атм [13]. В случае соединения **1** более удобным оказалось применение калориметрической методики [14]. Для повышения надежности выявления вида кинетической кривой реакцию почти всегда доводили до конца, и закон скорости определяли путем обработки полной кинетической кривой. При этом было установлено, что во всех случаях практически до 100%-ного разложения кинетические кривые описываются уравнением 1-го порядка.

На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых термолитиза соединения **1** в ДФ и НБ. Из этого рисунка видно, что скорости разложения **1** в НБ и ДФ при постоянной температуре одинаковые и тепловой эффект реакции в НБ выше, чем в ДФ. Для соединений **2а** и **2г** типичные кинетические кривые в координатах  $\eta-t$  ( $\eta = P/P_\infty$  – степень превращения,  $P$  – текущее, а  $P_\infty$  – конечное давление продуктов) показаны на рис. 2. В отличие от соединения **1** реакция разложения соединений **2а** и **2г** в НБ протекает значительно медленнее, чем в ДФ. Константы скорости разложения исследованных соединений при 200 °С и кинетические параметры реакций для **1** и **2а** приведены в табл. 1 и 2.

Полученные экспериментальные данные показывают, что скорость разложения соединения **1** не зависит от изменения полярности среды, а

Таблица 1. Константы скорости разложения соединений **1** и **2а–2г** при 200 °С

Соединение	Среда	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{ДФ}}/k_{\text{НБ}}$
<b>1</b>	расплав	0.18	1.0
	ДФ	0.11	
	НБ	0.11	
<b>2а</b>	газ [8]	0.5	2.8
	расплав	2.1	
	ДФ	2.3	
	PhCN	1.1	
<b>2б</b>	ДФ	1.0	1.7
	НБ	0.6	
	ДФ	0.9	
<b>2в</b>	ДФ	0.9	1.8
	НБ	0.5	
<b>2г</b>	ДФ	7.0	4.0
	НБ	1.7	

Таблица 2. Кинетические параметры реакций разложения соединений **1** и **2а**

Соединение	Среда	$\Delta T, \text{°C}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\lg(A, \text{с}^{-1})$
<b>1</b>	ДФ	203–235	189.5	16.0
<b>2а</b>	газ [8]	200–240	167.4	14.2
	ДФ	180–200	171.6	15.2
	НБ	180–200	177.0	15.4

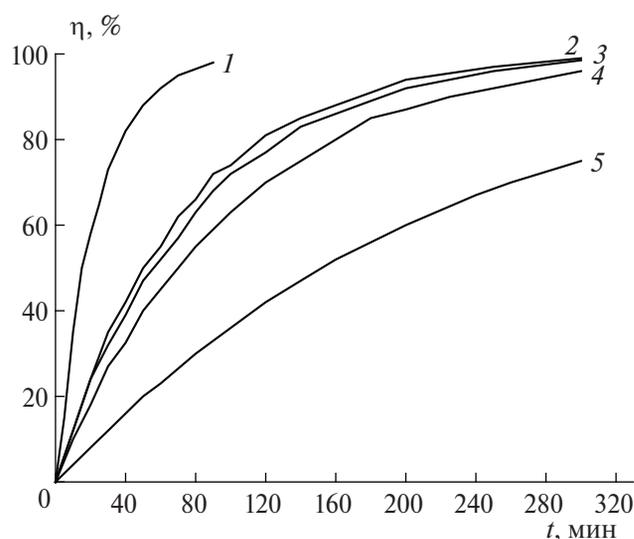


Рис. 2. Кинетические кривые разложения соединений **2г** в ДФ (1) и НБ (4), **2а** в ДФ (2), в расплаве (3) и в НБ (5) при 200 °С.

в случае соединений **2а–г** при увеличении полярности среды она уменьшается. Кроме того, константа скорости разложения **1** при 200 °С примерно на порядок ниже, а энергия активации в ДФ на 20 кДж/моль больше, чем у **2а**.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разложение ФО на две молекулы нитрилоксида является эндотермическим процессом. Выделение тепла, наблюдающееся в опытах с соединением **1**, происходит в результате быстрой изомеризации нитрилоксидов в изоцианаты (см. [1]). Большее тепловыделение в НБ по сравнению с ДФ связано, по-видимому, с большей теплотой сольватации изоцианатов в НБ. Таким образом, данные по тепловыделению согласуются с представлением о распаде ФО на две молекулы НО.

Экспериментальные результаты показывают, что реакции циклораспада соединения **1** в расплаве и в растворах ДФ и НБ имеет практически одинаковую константу скорости, т.е. в этом случае полярность среды не влияет на скорость процесса. Этот факт, отражающий малое изменение дипольного момента в ПС, можно считать, в соответствии с приведенным выше обсуждением, подтверждением ступенчатого механизма. У соединений типа **2** константа скорости при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя не только не возрастает (как это должно быть при одноступенчатом распаде) или остается неизменной (как в случае соединения **1**), но даже уменьшается, что указывает на уменьшение дипольного момента в ПС этих реакций. Единственной причиной такого уменьшения может быть превращение донорно-акцепторной связи  $>C=N \rightarrow O$ , присутствующей в ФО, в форму свободного нитроксильного радикала  $>C=N-O\cdot$ . Разные результаты по влиянию растворителей, полученные для **1** и нитропроизводных типа **2**, позволяют предположить, что промежуточный бирадикал может находиться, по крайней мере, в двух изомерных формах:  $\cdot O-N=C(R_2)-C(R_1)=N\cdot \rightarrow O$  (БР-1) и  $\cdot O-N=C(R_2)-C(R_1)=N-O\cdot$  (БР-2). При этом существует вероятность того, что бирадикал БР-2 может находиться в равновесии с молекулой, имеющей динитрозоэтиленовую структуру:  $O=N-C(R_2)=C(R_1)-N=O$  (**3**). В этом случае промежуточным продуктом будет соединение **3**.

Таким образом, первичный распад фуроксанового цикла может протекать, по крайней мере, по двум каналам. При разложении **1** образуется бирадикал БР-1. Электрон на атоме азота в этом бирадикале находится в неустойчивом состоянии, так как его *p*-орбиталь направлена перпендикулярно к *p*-орбиталям связи  $C=N$ . Поэтому БР-1 легко изомеризуется в более устойчивый БР-2,

свободные радикалы которого стабилизированы системой сопряжения, охватывающей шесть атомов. Стабилизация усиливается, и уровень энергии БР-2 еще больше понижается, если заместители  $R_3$  или  $R_4$  имеют двойные связи и тоже вступают в сопряжение. В линейной структуре бирадикалов заместители  $R_1$  и  $R_2$  легко могут занять положение, необходимое для сопряжения со всей  $\pi$ -системой бирадикала. В фуроксановом цикле такая возможность, как правило, отсутствует, и сопряжение заместителей с  $\pi$ -системой фуроксанового цикла затруднено. По данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в работе [1], фенильные группы в соединениях **1** повернуты относительно плоскости гетероцикла на  $30^\circ$ , что затрудняет их сопряжение с гетероциклом. Поэтому при разложении **1** образуется БР-1. Нитрогруппа, находящаяся в положении 4, также, наверняка, вывернута из плоскости фуроксанового цикла. Однако такой поворот нитрогруппы приводит только к усилению ее сопряжения с кольцом. Донорно-акцепторная связь  $N \rightarrow O$ , образованная из *p*-электронов неподеленной пары азота, охватывает оба атома кислорода и имеет форму диска, лежащего в плоскости нитрогруппы. Чем больше угол между плоскостями нитрогруппы и гетероцикла, тем сильнее сопряжение между ними. Возможно, что благодаря достаточно сильному сопряжению описанная выше изомеризация:  $>C=N \rightarrow O \rightarrow >C=N-O\cdot$ , происходит в алкилнитрофуоксанах непосредственно в момент образования ПС и уже в первом акте реакции бирадикал образуется в форме БР-2, дипольный момент которого меньше, чем у БР-1. В принципе, при наличии двух заместителей,  $R_1$  и  $R_2$ , способных к сильному сопряжению, вместо БР-2 в переходном состоянии может образовываться динитрозосоединение **3**, дипольный момент которого будет меньше, чем у БР-2. У таких ФО торможение скорости разложения в полярных растворителях должно быть выражено еще сильнее, чем у исследованных моонитропроизводных ФО.

Таким образом, уменьшение скорости термораспада ФО в полярных растворителях может служить показателем степени сопряжения фуроксанового кольца с заместителями. Можно также предположить, что такое сопряжение является одним из главных факторов, регулирующих длину и прочность связи  $O-N(O)$ , разрыв которой определяет термическую устойчивость фуроксанов.

Длина связи в кристаллических фуруксанах может быть определена рентгенографическим методом. И если она превышает соответствующий показатель в алкилнитропроизводных ( $\sim 1.50 \text{ \AA}$ ), то для такого соединения следует ожидать отрицательного влияния полярности среды на скорость термического разложения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При кинетическом исследовании реакций термического разложения фуруксанов в растворах установлено, что у дифенилфуруксана скорость реакции не зависит от изменения полярности растворителя, а в случае алкилнитрофуруксанов при увеличении полярности среды она уменьшается. Оба факта согласуются с двухстадийным бирадикальным механизмом циклораспада и противоречат гипотезе согласованной реакции. Уменьшение скорости циклораспада соединений **2a–2г** в более полярных растворителях объяснено существованием двух таутомерных форм промежуточного бирадикала:  $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_1)=\text{N}\cdot \rightarrow \text{O}$  и  $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_1)=\text{N}-\text{O}\cdot$ . Вторая, энергетически более выгодная и имеющая меньший дипольный момент форма образуется в переходном состоянии реакции благодаря сильному сопряжению гетероцикла с нитрогруппой.

Полученные результаты подтверждают также предположение, что сопряжение с заместителями является одним из главных факторов, регулирующих длину и прочность связи O–N(O), разрыв которой определяет термическую устойчивость фуруксанов.

Работа выполнена в рамках госзадания, темы № 124020100045-5 и № 124013100856-9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуруксанов. Строение и синтез. М.: Наука, 1996.
2. Firestone R.A. // J. Chem. Soc. A. 1970. V. 9. P. 1570. <https://doi.org/10.1039/J19700001570>
3. Siadati S.A. // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 4857. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.048>
4. Ферумат Л.Л., Хакимов Д.В., Махова Н.Н. // Изв. АН, Сер. хим. 2015. Т. 64. № 2. С. 415. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0878-6>
5. Larin A.A., Fershtat L.L., Ananyev I.V. et al. // Tetrahedron Lett. 2017. V. 58. P. 3993. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.013>
6. Makhova N.N., Fershtat L.L. // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 2317. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.04.070>
7. Larin A.A., Fershtat L.L., Makhova N.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. V. 56. P. 607. <https://doi.org/10.1007/s10593-020-02706-4>
8. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 917.
9. Barbaro G., Battaglis A., Dondoni A. // J. Chem. Soc. B. 1970. P. 588. <https://doi.org/10.1039/J29700000588>
10. Энтелис С.Г., Тугер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
11. Fershtat L.L., Struchkova M.I., Goloveshkin A.S. et al. // Heteroat. Chem. 2014. V. 25. P. 226. <https://doi.org/10.1002/hc.21166>
12. Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010118>
13. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
14. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.

## DEPENDENCE OF THE DECOMPOSITION RATE OF FUROXANES ON THE POLARITY OF THE SOLVENT

G. M. Nazin<sup>a</sup>, A. I. Kazakov<sup>a\*</sup>, A. V. Nabatova<sup>a</sup>, L. L. Fershtat<sup>b</sup>, A. A. Larin<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia*

<sup>b</sup>*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, the Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky Prospekt, Moscow, 119991, Russia*

\*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

The decomposition rates of diphenylfuroxane and a number of 4-nitro-3-alkyl-furoxanes in dilute solutions were measured by manometric and calorimetric methods. In no case, an increase in the reaction rate was detected with an increase in the polarity of the solvent, which corresponds to the absence of an increase in the dipole moment of the molecule during the formation of a transition state. Based on this result, a conclusion is made about the biradical mechanism of decomposition of uncondensed disubstituted furoxanes in solutions.

*Keywords:* furoxanes, thermal decomposition, solvent effect, reaction mechanism.

### REFERENCES

1. L. I. Khmelnitsky, S. S. Novikov, T. I. Godovikova, Chemistry of furoxans. Structure and synthesis (Nauka, Moscow, 1996) [in Russian].
2. R. A. Firestone, J. Chem. Soc. A **9**, 1570 (1970). <https://doi.org/10.1039/J19700001570>
3. S. A. Siadati, Tetrahedron Lett. **56**, 4857 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.048>
4. L. L. Fershtat, D. V. Khakimov, N. N. Makhova, Izv. AN, Ser. Him. **64**, 415 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0878-6> [in Russian].
5. A. A. Larin, L. L. Fershtat, I. V. Ananyev, N. N. Makhova, Tetrahedron Lett. **58**, 3993 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.013>
6. N. N. Makhova, L. L. Fershtat, Tetrahedron Lett. **59**, 2317 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.04.070>
7. A. A. Larin, L. L. Fershtat, N. N. Makhova, Chem. Heterocycl. Compd. **56**, 607 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10593-020-02706-4>
8. V. G. Prokudin, G. M. Nazin, G. B. Manelis, Dokl. AN SSSR. **255**, 917 (1980) [in Russian].
9. G. Barbaro, A. Battaglis, A. Dondoni, J. Chem. Soc. (B). **588** (1970). <https://doi.org/10.1039/J29700000588>
10. S. G. Entelis, R. P. Tiger, Kinetics of reactions in the liquid phase (Khimiya, Moscow, 1973) [in Russian].
11. L. L. Fershtat, M. I. Struchkova, A. S. Goloveshkin, I. S. Bushmarinov, N. N. Makhova, Heteroat. Chem. **25**, 226 (2014). <https://doi.org/10.1002/hc.21166>
12. G. M. Nazin, V. V. Dubikhin, I. L. Dalinger, A. I. Kazakov, and A. V. Nabatova, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 74 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121010115>
13. G. M. Nazin, V. V. Dubikhin, T. K. Goncharov, A. I. Kazakov, A. V. Nabatova, and A. V. Shastin, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 483 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121030283>
14. L. N. Galperin, Yu. R. Kolesov, L. B. Mashkinov, Yu. E. Turner, Proc. Sixth All-Union Conf. on Calorimetry (Metsniereba, Tbilisi, 1973), p. 539 [in Russian].