

ТРАНСФОРМАЦИЯ 2,2-ДИ-(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,1-ДИХЛОРЕТЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НИТРИТ-ИОНОМ В АПРОТОННЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2020 г. Е. А. Гузов, В. Н. Казин*

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, ул. Советская 14, Ярославль, 150003 Россия
*e-mail: kaz@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2019 г.
После доработки 28 ноября 2019 г.
Принято к печати 4 декабря 2019 г.

Изучено взаимодействие 2,2-ди-(нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитрит-ионом в апротонных полярных растворителях. Идентифицированы продукты реакции; исследовано влияние различных факторов, включая процессы диссоциации и сольватации реагентов, на константу скорости. Определены термодинамические параметры реакции. Выполнены квантово-химические расчеты многостадийного процесса. Предложен механизм реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия в среде апротонных полярных растворителей.

Ключевые слова: 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен, 4,4'-динитробензофенон, нитрит-ион, процессы диссоциации и сольватации, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0044460X20010035

Химия хлораля и его конденсированных производных – 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов – широко представлена в российских и зарубежных публикациях. Соединения использованы в качестве инсектицидов, полупродуктов для синтеза мономеров [1, 2], красителей, модификаторов и реагентов для органического синтеза [3]. Использование 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в качестве мономеров ограничено из-за низкой термостойкости полимерных материалов, получаемых на их основе. Трансформация трихлорэтиленовой группы 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в дихлорэтиленовую и карбонильную придает полимерам негорючесть, способность к самозатуханию, высокую термостойкость [4].

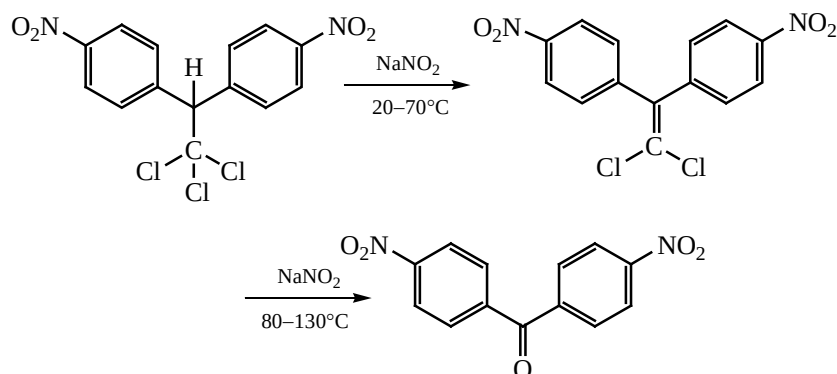
Определенный интерес представляет использование в качестве субстратов нитрозамещенных соединений, что объясняется их высокой реакционной способностью и многообразием маршрутов преобразования. Авторами работ [5–12] изучена реакционная способность нитрозамещенных

2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов в реакции с нитритами щелочных металлов в апротонных полярных растворителях. Показано, что при взаимодействии 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия при температуре 20–70°C протекает только реакция дегидрохлорирования и образуется 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен [7]. При температурах 80–130°C отмечено последующее превращение дихлорэтиленовой группы в карбонильную с образованием 4,4'-динитробензофенона с выходом 96–98% (схема 1).

В работах [13–15] по результатам кинетического и квантово-химического исследования с использованием неэмпирических методов квантовой химии определен механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (E2H).

Авторами работ [10,12] предложены возможные пути трансформации 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон с привлечением полуэмпирических методов расчета. Однако

Схема 1.



комплексного исследования механизма данного превращения не проводилось.

Цель данной работы – определение структуры промежуточных, конечных и побочных продуктов реакции, исследование кинетических закономерностей с учетом процессов диссоциации и сольватации реагентов, а также квантово-химическое моделирование многостадийного механизма превращения 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон под действием нитрит-иона в среде апротонных полярных растворителей.

Нами изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры и природы растворителя на кинетические закономерности реакции в следующих условиях: концентрация 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена $[\text{S}]_0 = 1\text{--}6$ ммоль/л, $[\text{NaNO}_2]_0 = 10\text{--}100$ ммоль/л, 353–393 К, растворители – этанол, ДМФА, диметилацетамид, ДМСО, *N*-метилпирролидон, бинарная смесь ДМФА–этанол (80:20, мол%), процесс гомофазный.

Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и хромато-масс-спектрометрии показано, что в результате реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия помимо образования 4,4'-динитробензофенона происходит накопление неизвестного соединения, причем интенсивность его сигнала не изменяется после полной конверсии 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена. Данные балансовых опытов (373 К, ДМФА, $[\text{S}]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{NaNO}_2]_0 = 50$ ммоль/л) свидетельствуют о том, что на образование побочного продукта расходуется $2.5 \pm 0.4\%$ субстрата.

Ранее авторами работы [21] изучено взаимодействие 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлорэтена с

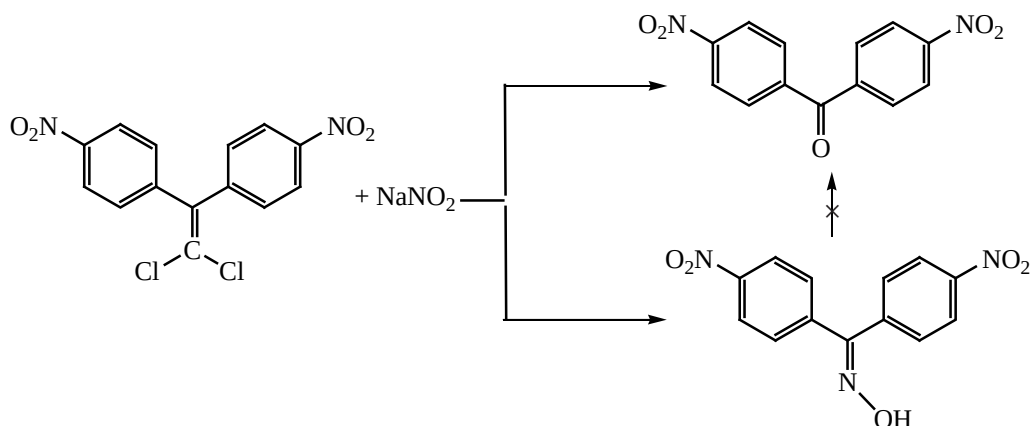
нитритом натрия. Реакцию проводили в ДМФА при следующих концентрациях: $[\text{S}]_0 = 30$ ммоль/л, $[\text{NaNO}_2]_0 = 600$ ммоль/л. Полная конверсия 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлорэтена достигалась в течение 0.5–1.0 ч при 50°C. В ходе реакции образовывались 4,4'-динитробензофенон (50%), оксим 4,4'-динитробензофенона (30%) и 6-нитро-3-(4-нитрофенил)-2,3-дигидробензизоксазол (20%).

Можно предположить, что в реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия образуется один из этих продуктов. Добавление нами в реакционную смесь оксима 4,4'-динитробензофенона, синтезированного встречным синтезом по известной методике [22], сопровождалось ростом сигналов на хроматограмме ВЭЖХ и ГЖХ-масс-хроматограмме. Это свидетельствует о том, что побочным продуктом является оксим 4,4'-динитробензофенона. Экспериментально подтверждено, что при взаимодействии оксима 4,4'-динитробензофенона с нитритом натрия 4,4'-динитробензофенон не образуется.

Таким образом, показано, что продуктами реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия являются 4,4'-динитробензофенон (выход 95–98%) и оксим 4,4'-динитробензофенона (<2.5%), которые образуются согласно схеме 2.

При увеличении концентрации реагента в интервале $[\text{NaNO}_2] = 10\text{--}100$ ммоль/л ($[\text{S}]_0 = 5$ ммоль/л, 373 К, ДМФА) отмечено снижение значений $k_{\text{эф}}$, что, вероятно, связано с влиянием на константу скорости процесса диссоциации реагента. Методом кондуктометрии изучен процесс диссоциации нитрита натрия в ДМФА. Определена

Схема 2.



степень диссоциации и рассчитана константа диссоциации (373 К, $K_d = 9.15 \times 10^{-3}$). Получена корреляция эффективной константы скорости реакции со степенью диссоциации (1), что свидетельствует о непосредственном вкладе процесса диссоциации в значение эффективной константы скорости.

$$\lg k_{\text{эф}} = -3.06 + 1.60\alpha, \quad (1)$$

$$r = 0.986, N = 5.$$

С учетом диссоциации реагента определены истинные значения констант скорости реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия. Средние значения констант скорости, рассчитанные по расходованию субстрата и образованию продукта, составляли $11.25 \pm 0.11 \times 10^3$ и $10.27 \pm 0.13 \times 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Отличие значений констант скорости подтверждает образование побочного продукта (оксима 4,4'-динитробензофенона).

Таблица 1. Эффективные константы скорости и термодинамические параметры реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия^a

$T, \text{ К}$	$k_{\text{эф}} \times 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Термодинамические параметры
353	0.78	$E_a = 84.11$ кДж/моль, $\Delta H = 82.76$ кДж/моль, $\ln A = 22.05$, $\Delta S_{298} = -72.53$ Дж/(моль·К)
363	1.56	
373	3.25	
383	7.42	
393	14.83	

^a ДМФА, $[S]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{NaNO}_2] = 50$ ммоль/л.

Изучено влияние концентрации субстрата в интервале концентраций $[S]_0 = 1\text{--}6$ ммоль/л на константу скорости реакции (373 К, ДМФА, $[\text{NaNO}_2] = 50$ ммоль/л). Показано, что средние значения констант скорости соответствуют значениям, полученным в предыдущей серии.

Методом Вант-Гоффа определен первый частный порядок реакции по реагенту и субстрату. Показано, что реакции описывается уравнением второго порядка, а для полной конверсии 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон необходимо 2 моля нитрита натрия.

Исследовано влияние температуры на константу скорости реакции 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия в ДМФА, определены термодинамические параметры (табл. 1). Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о том, что лимитирующая стадия трансформации 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон является бимолекулярным процессом.

Изучено влияние природы растворителя на константу скорости реакции. Отмечено, что в протонном растворителе (например, этаноле) реакция не протекает. Определены эффективные константы скорости (373 К, $[S]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{NaNO}_2] = 50$ ммоль/л) в ряду растворителей ($k_{\text{эф}} \times 10^3$, л·моль⁻¹·с⁻¹): 11.03 (*N*-метилпирролидон), 6.31 (диметилацетамид), 3.25 (ДМФА), 1.31 (ДМСО), 0.61 (ДМФА–этанол, 80:20).

Полученная корреляционная зависимость в координатах уравнения Димрота–Рейнхардта дает основание предполагать значительный вклад спец-

Таблица 2. Энергии граничных орбиталей 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена и нитрит-иона

Реагирующая молекула	$E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$ E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}} , \text{эВ}$
2,2-Ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен	-3.282	-6.998	3.716
Нитрит-ион [6]	-0.751	-5.885	5.134

и физической сольватации в процесс взаимодействия 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия (2).

$$\log k_{\text{эф}} = 13.38 - 0.086E_{\text{T}}, \quad (2)$$

$$r = 0.975, N = 5.$$

Показано, что при увеличении сольватирующих свойств среды (параметр E_{T}) скорость процесса снижается, т. е. исходное состояние сольватируется лучше переходного.

Полученные данные являются необходимыми для последующего квантово-химического моделирования с использованием неэмпирических методов квантовой химии и обсуждения механизма реакции.

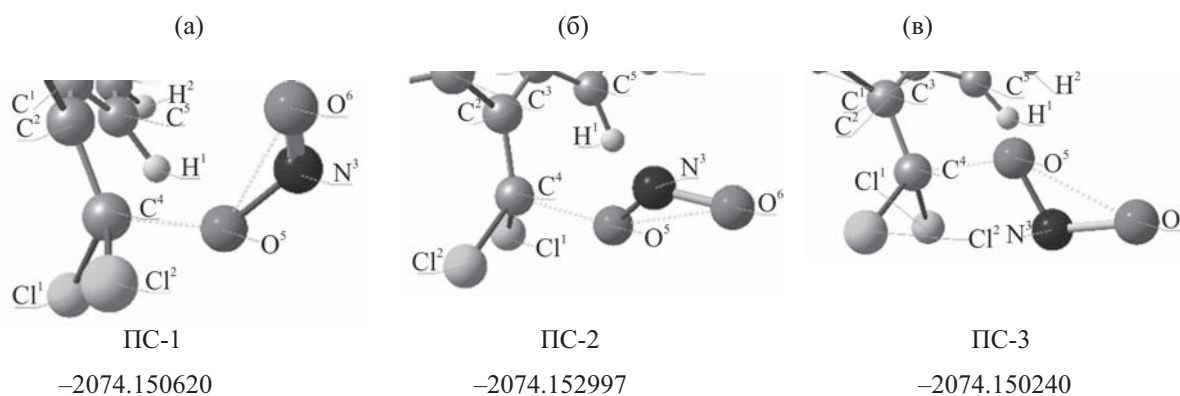
Трансформация 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон в присутствии нитрита натрия является многостадийным процессом. Для каждой последовательной стадии выполнены квантово-химические расчеты исходных структур, предреакционного, переходного и постреакционного состояний.

В настоящее время наиболее популярными квантово-химическими методами являются теория функционала плотности (DFT) [16–18] и теория возмущений Мюллера–Плессета третьего порядка (MP3) [19, 20] с использованием широкого

диапазона базисных наборов Попла и Данинга. Для квантово-химического исследования выбран метод теории функционала плотности, который позволяет достаточно точно определять пространственную структуру молекул и применяется для моделирования механизмов химических реакций. Гибридный функционал B3LYP, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри–Фока, считается наиболее универсальным.

Первоначальной задачей моделирования являлся поиск реакционных центров взаимодействующих молекул. Пространственная структура, конформации, ВЗМО и НСМО нитрит-иона детально разобраны в работе [15]. Нормальная конформация является предпочтительным состоянием для нитрит-иона вследствие наименьшего значения полной энергии. Рассмотрены энергии граничных орбиталей исходных реагентов (табл. 2). Граничные орбитали получены для предварительно оптимизированных (равновесных) структур после расчета матриц Гессе.

Из приведенных данных следует, что реагенты являются мягкими (разница энергий более 1 эВ). Положение реакционных центров в мягких реагентах определяется граничной плотностью электронов на атомах. Следует отметить, что


Рис. 1. Структура и энергии (Хартри) переходных состояний для стадии нуклеофильного замещения.

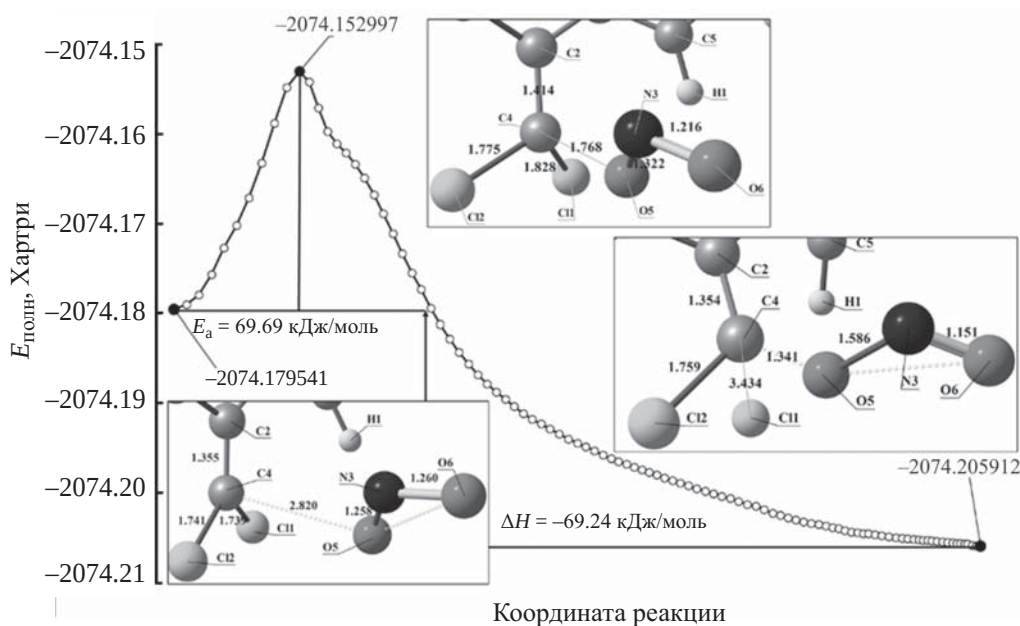


Рис. 2. Энергетический профиль реакции нуклеофильного замещения 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитрит-ионом.

оба реагента являются электрофилами (значения энергий НСМО молекул отрицательные). Однако нитрит-ион обладает менее выраженными электрофильными свойствами и в данной системе выступает нуклеофилом. На основании полученных данных моделировали переходное состояние (ПС) между углеродным атомом C^4 (рис. 1) и атомом кислорода (O_5) нитрит-иона в режиме поиска седловой точки.

В ходе предварительных расчетов отмечено, что пространственное расположение нитрит-иона в переходном состоянии может различаться. В зависимости от положения реагента по отношению к субстрату определены три возможных переходных состояния. Корректность переходных состояний подтверждена расчетом колебательного спектра, в котором присутствует одна мнимая частота. Переходное состояние ПС-3 имеет самое высокое абсолютное значение полной энергии и в дальнейшем нами не рассматривалось. При сравнении полной энергии переходных состояний следует отметить, что пространственное расположение нитрит-аниона в ПС-2 является наиболее энергетически выгодным.

Рассмотрен спуск по внутренней координате реакции в долины исходных реагентов и продуктов, определены энергии предреакционного и постреакционного состояний, построен энергетиче-

ский профиль стадии нуклеофильного замещения (рис. 2).

В предреакционном состоянии нитрит-ион ориентирован по отношению к π -связи (C^2-C^4) субстрата. Данная пространственная ориентация свидетельствует об образовании π -комплекса. Образование переходного состояния сопровождается снижением порядка химической связи C^2-C^4 с 1.665 до 1.235, что свидетельствует о разрыве π -связи и перераспределении электронной плотности посредством мезомерных электронных эффектов нитрогрупп. Это подтверждается увеличением значения отрицательного заряда на кислородных атомах. Наличие электронно-акцепторных нитрогрупп облегчает реализацию механизма нуклеофильного замещения у винильного углеродного атома. Увеличение длины связи C^4-Cl^1 с 1.744 до 1.828, изменение заряда на атоме Cl^1 с 0.055 до -0.065 и порядка связи C^4-Cl^1 с 1.049 до 0.990 свидетельствуют о том, что уходящим является атом Cl^1 . В постреакционном состоянии анион хлора отщепляется от углеродного атома (расстояние 3.434 Å).

Определены термодинамические параметры рассматриваемой стадии: энергия активации составляет 69.69 кДж/моль, тепловой эффект равен -69.24 кДж/моль (экзотермический процесс).

Таблица 3. Динамика изменения длины связи в предреакционном, переходном и постреакционном состоянии при внутримолекулярном элиминировании 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена

Связь	Длина связи, Å		
	предреакционное состояние	переходное состояние	постреакционное состояние
C ⁴ –O ⁵	2.820	1.768	1.341
C ⁴ –Cl ¹	1.744	1.828	3.434
C ² –C ⁴	1.355	1.414	1.354
O ⁵ –N ³	1.258	1.322	1.586

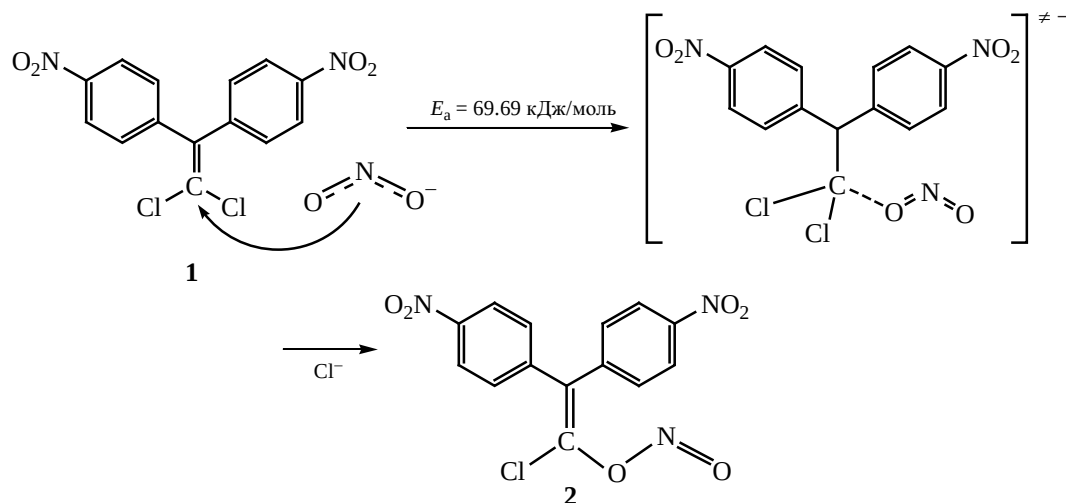
Для определения механизма стадии нуклеофильного замещения (присоединение-отщепление или отщепление-присоединение) детально рассмотрена динамика изменения длин химических связей (табл. 3). Так, при сближении реагентов с 2.820 до 1.768 Å (присоединение нитрит-иона) до момента образования переходного состояния происходит незначительное увеличение длины связи C⁴–Cl¹ (с 1.744 Å до 1.828 Å). В результате, на момент присоединения нитрит-иона связь хлора-нуклеофуга с углеродным атомом не разрывается, а незначительно увеличивается. Дальнейшее уменьшение длины связи между нитрит-ионом и атомом углерода (C⁴) мостикового фрагмента на каждый шаг оптимизации по внутренней координате происходит значительно быстрее, чем отщепление хлорид-аниона.

Таким образом, нуклеофильное замещение у винильного углеродного атома протекает по типу

присоединение-отщепление (Ad_N-E) (схема 3). В результате образуется 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтен **2**, в котором порядок связи между углеродными атомами мостиковой группы составляет 1.590 (двойная связь со смещенной электронной плотностью на электроноакцепторные группы). Порядки связей C⁴–O⁵ и O⁵–N³ составляют 1.040 и 0.557 соответственно, т. е. электронная плотность смещена в сторону связи C⁴–O⁵.

Проведено моделирование гипотетических путей трансформации 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтена: (1) нуклеофильная атака нитрит-иона на углеродный атом C⁴ с последующим отщеплением галогена; (2) возможность О-атаки нитрит-иона на атом азота мостикового фрагмента [24] соединения **2**; (3) внутримолекулярная перестройка интермедиата **2**. Для маршрутов (1) и (2) при сближении реакционных

Схема 3.



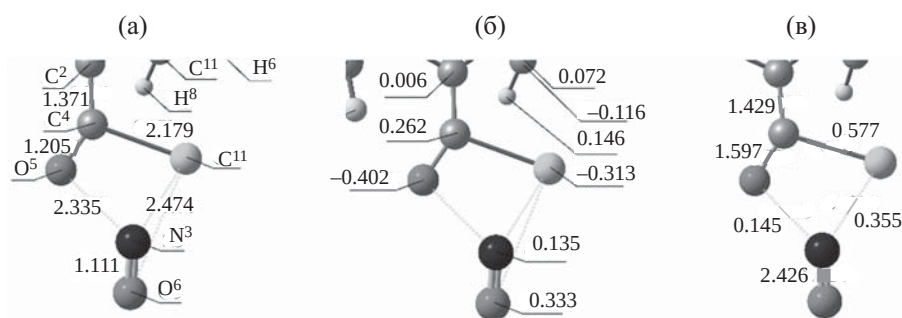


Рис. 3. Структура переходного состояния внутримолекулярного элиминирования 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтена **2**. (а) расстояние между атомами, Å; (б) значения зарядов по Малликену; (в) порядок химической связи.

центров отмечено отсутствие максимумов на профиле поверхности потенциальной энергии (образование переходного состояния невозможно).

На рис. 3 представлена структура переходного состояния внутримолекулярной перестройки 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтена **2**, которое сопровождается увеличением длины связи C^4-Cl^1 с 1.779 до 2.179 Å и снижением порядка связи с 1.055 до 0.577, что свидетельствует о ее разрыве. Аналогичная тенденция отмечена для связи O^5-N^3 : длина связи возрастает с 1.695 до 2.335 Å, а порядок связи изменяется с 0.557 до 0.145. Для подтверждения корректности найденного переходного состояния проведен расчет Гессе

и отмечено наличие единственной мнимой частоты (-188.81 см^{-1}).

Рассмотрен энергетический профиль внутримолекулярного элиминирования 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтена (рис. 4). В постреакционном состоянии возникает удлинение связей C^4-Cl^1 с 1.782 до 3.648 Å и O^5-N^3 с 1.700 до 2.964 Å. Следует отметить, что уходящим продуктом является хлорид нитрозила, так как уменьшается расстояние Cl^1-N^3 с 3.251 до 2.074 Å (образование связи). Параметры пространственной структуры молекулы хлорида нитрозила сопоставимы с литературными данными: длина связей Cl^1-N^3 равна 2.074 Å (1.960 Å [25]) и O^6-N^3 1.131 Å

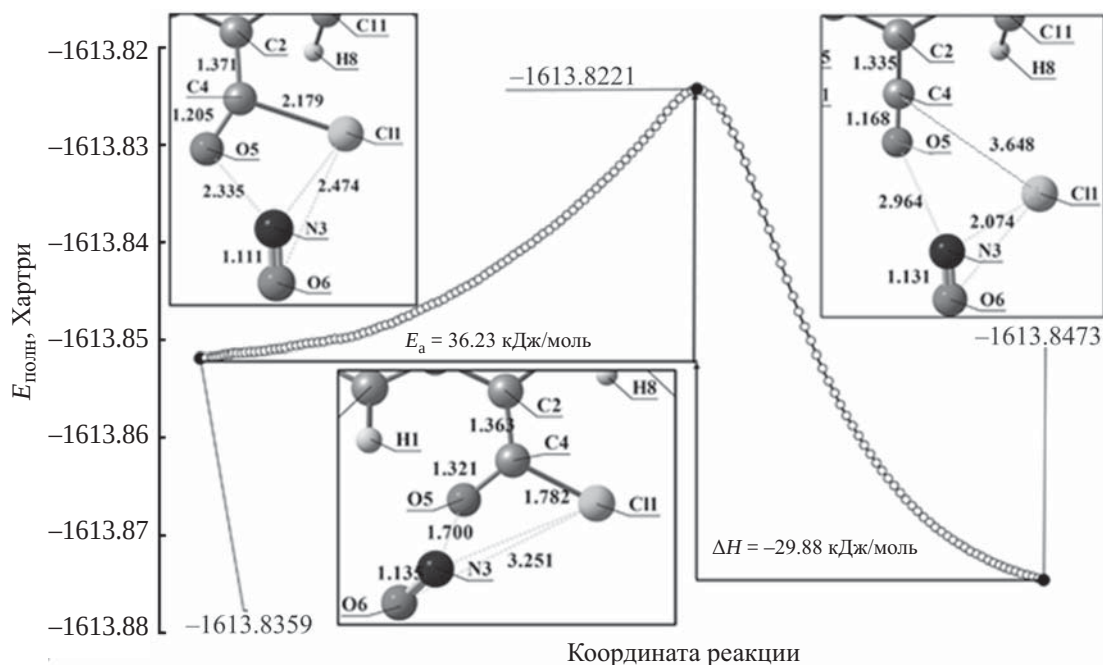
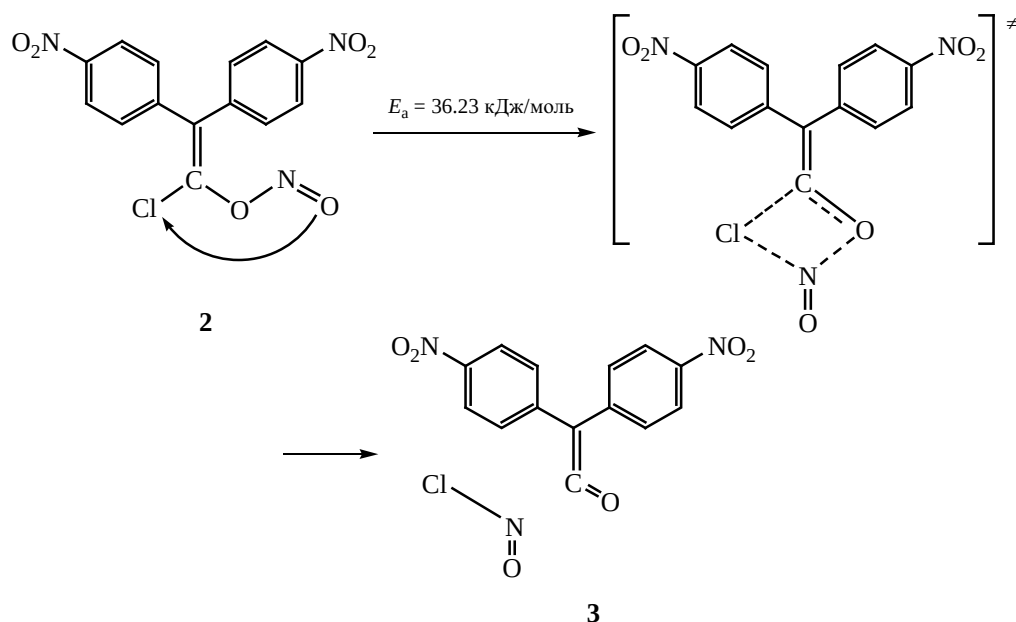


Рис. 4. Энергетический профиль внутримолекулярного элиминирования 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтена **2**.

Схема 4.



(1.160 Å [25]), валентный угол $\text{O}^6\text{N}^3\text{Cl}^1$ составляет 113.94° (113° [25]).

Дальнейшие пути превращения хлорида нитрозила в рассматриваемой системе могут быть различны. С одной стороны, в реакционной смеси хлорид нитрозила может вступать в реакцию с нитритом натрия, в ходе чего образуются азотистый ангидрид и хлорид натрия. Азотистый ангидрид термически нестабилен и разлагается до оксидов азота. С другой стороны, при температуре выше 373 К хлорид нитрозила может разлагаться до молекулярного хлора и оксида азота(II).

Нами проведено потенциометрическое титрование реакционной смеси. Показано, что при полной конверсии 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в реакционной смеси присутствуют хлорид-анионы в количестве 70% от теоретического значения.

По результатам квантово-химического моделирования можно заключить, что трансформация соединения **2** является внутримолекулярным элиминированием, при котором происходит образование 2,2-ди-(4-нитрофенил)этенона **3** по схеме 4.

По природе уходящих фрагментов внутримолекулярное элиминирование схоже с реакцией Боорда, протекающей в системе простых β -галогеноэфиров.

Структура соединения **3** оптимизирована (отсутствуют мнимые частоты). Следует отметить, что после внутримолекулярной перестройки 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитритэтана происходит формирование сопряженной π -системы (образование фрагментов $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$). Образование сопряженной связи создает условия для последующей нуклеофильной атаки второй молекулой нитрит-иона.

В результате анализа возможности взаимодействия реагента по атому кислорода с углеродным атомом C^4 мостикового фрагмента соединения **3** отмечено отсутствие максимума на профиле поверхности потенциальной энергии (образование переходного состояния невозможно). Показано, что атака нитрит-аниона сопровождается образованием четырехцентрового переходного состояния (рис. 5), подтвержденного наличием одной мнимой частоты (-558.15 см^{-1}) в расчете матриц Гессе.

Известно, что для незамещенных кетенов характерна атака на углеродный атом карбонильной группы, однако нитрит-анион является амбидентным реагентом и может вступать в реакцию несколькими реакционными центрами (азотом и кислородом). В данном случае следует отметить, что первичное сближение реагента с 2,2-ди-(4-нитрофенил)этенонном возникает между атома азота

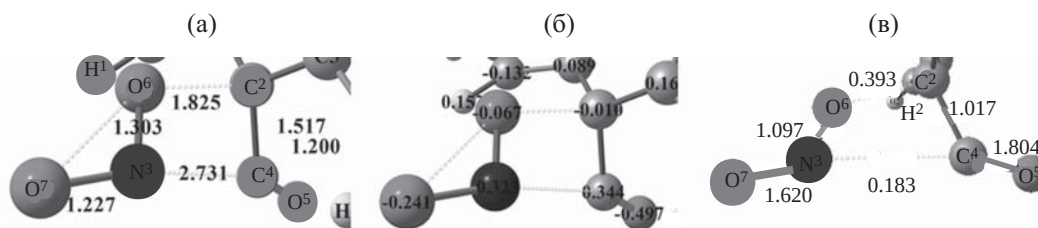


Рис. 5. Структура переходного состояния нуклеофильного замещения 2,2-ди-(4-нитрофенил)этенона **3** с нитрит-ионом. (а) расстояние между атомами, Å; (б) заряды на атомах по Малликену; (в) порядок связи.

нитрит-аниона и углерода C⁴ карбонильной группы (рис. 5). Возникающее электростатическое притяжение (значение зарядов по Малликену N³ –0.323 и C⁴ +0.344) обеспечивает стабилизацию переходного состояния, о чем свидетельствуют снижение расстояния между атомами N³ и C⁴ (с 3.023 до 2.733 Å) и возрастающая кратность химической связи (0.183, слабое взаимодействие). Однако данное сближение не приводит к формированию максимума на профиле поверхности потенциальной энергии, но существенно облегчает взаимодействие атома кислорода (второй реакционный центр реагента) и атома C² (порядок связи 0.393).

Рассмотрен энергетический профиль стадии нуклеофильного замещения при взаимодействии соединения **3** с нитрит-ионом (рис. 6). В пред-

реакционном состоянии отмечена ориентация нитрит-иона по направлению к π -сопряженной системе связи C²–C⁴ мостикового фрагмента. Уменьшение длины связи O⁶–C² с 3.262 Å до 1.825 Å происходит с одновременным удлинением связи C²–C⁴ с 1.339 Å до 1.517 Å. Дальнейшее сближение атомов O⁶ и C² до 1.402 Å приводит к отщеплению фрагмента C⁴–O⁵ и образованию карбаниона **4**. Оксид углерода(II) окисляется до диоксида углерода. Наличие диоксида углерода экспериментально подтверждено образованием осадка при пропускании газовой фазы из реакционной зоны через раствор гидроксида кальция.

Энергия активации данного превращения составляет 200.95 кДж/моль, следовательно, оно является лимитирующей стадией химической реакции. Тепловой эффект равен 68.40 кДж/моль

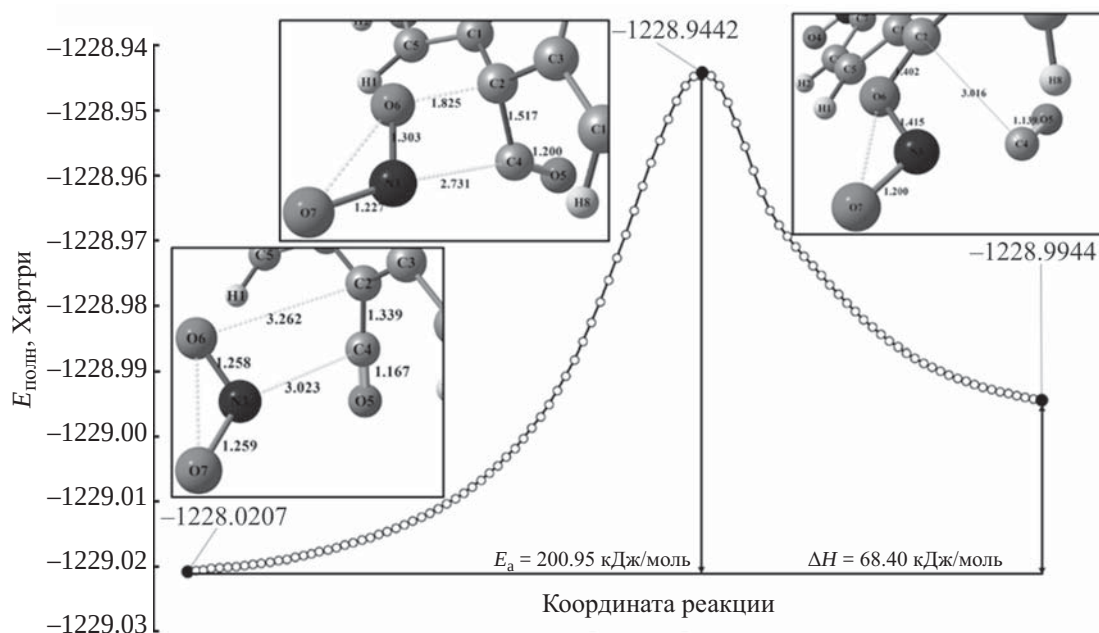
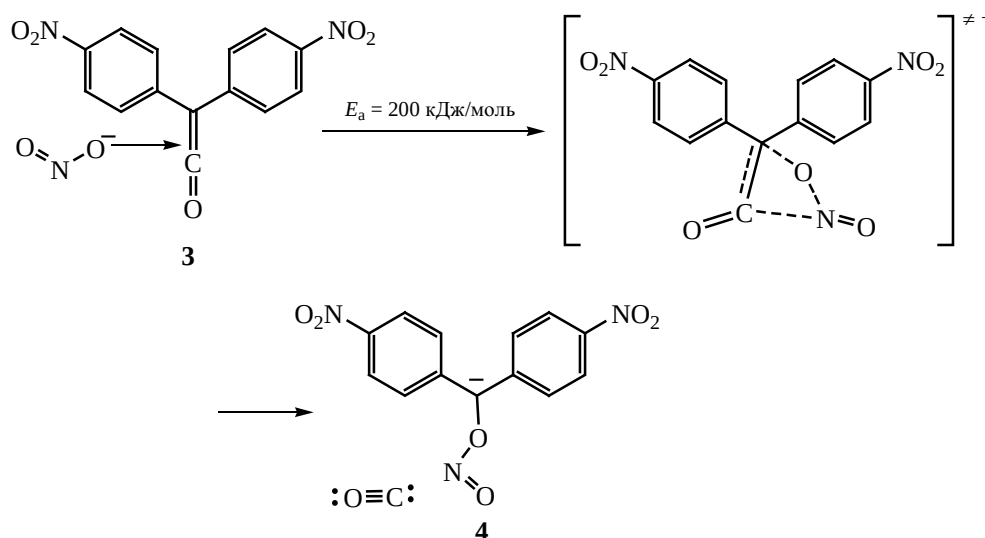


Рис. 6. Энергетический профиль стадии взаимодействия 2,2-ди-(4-нитрофенил)этенона **3** с нитрит-ионом.

Схема 5.



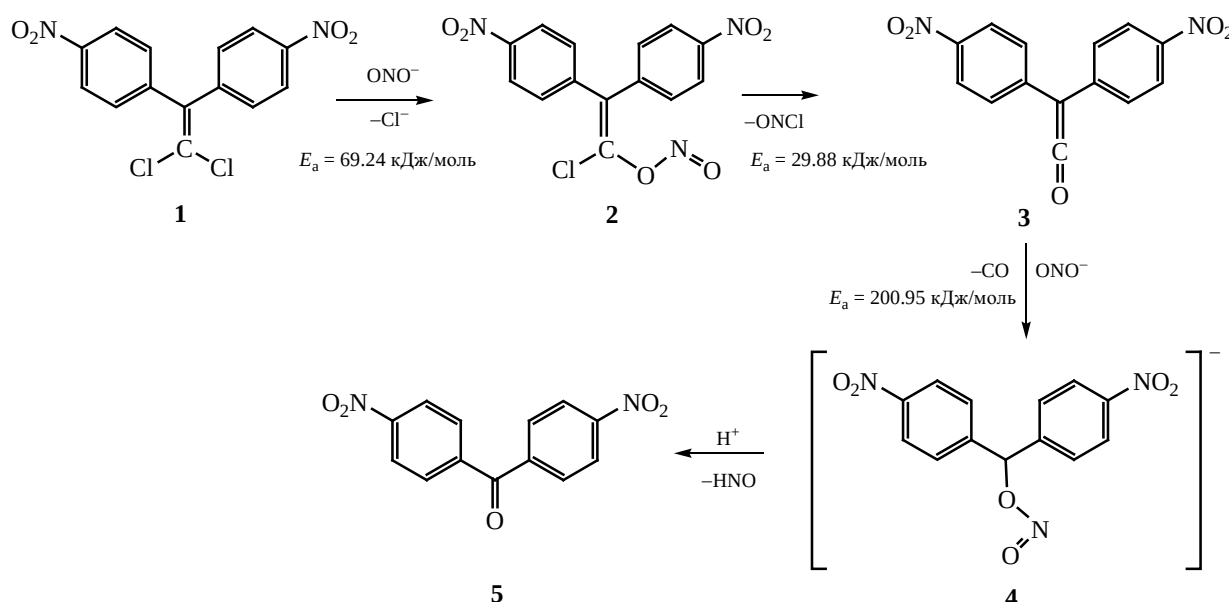
(эндотермический процесс). Рассматриваемая стадия химической реакции протекает по типу присоединение-отщепление Ad_N -E (схема 5).

Стабильность карбаниона 4 обеспечиваются природа жидкой фазы (апротонный растворитель) и электронные эффекты нитрогрупп. Отрицательный заряд полученного карбаниона не имеет локализации благодаря π -сопряженной системе и мезомерному эффекту электронно-акцепторных нитрогрупп в ароматическом кольце.

Нами проанализирована возможность атаки азотом нитрит-иона по углеродному атому C^2 мостикового фрагмента кетена 3, при этом не зафиксирован максимум на профиле поверхности потенциальной энергии и, следовательно, переходное состояние не может быть образовано.

Таким образом, на основании результатов квантово-химического моделирования трансформация 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон протекает через ряд

Схема 6.



последовательных стадий (схема 6): нуклеофильное замещение атома хлора нитрит-ионом у винильного углеродного атома по механизму присоединения-отщепления (Ad_N -E); внутримолекулярное элиминирование в *син*-положении по отношению к уходящим группам; последующее нуклеофильное замещение по механизму присоединения-отщепления (Ad_N -E). Определена лимитирующая стадия процесса – нуклеофильное замещение с образованием карбаниона.

Дальнейшее превращение интермедиата **4** в 4,4'-динитробензофенон происходит при изменении природы растворителя. Например, в ходе добавления воды на стадии выделения конечных продуктов реакции или при проведении анализа реакционной смеси методом ВЭЖХ (подвижная фаза – ацетонитрил:вода = 70:30). При разрушении сольватной оболочки апротонного растворителя и в присутствии протонов возникает безбарьерная трансформация интермедиата **4** в 4,4'-динитробензофенон **5**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен и 4,4'-динитробензофенон получали по известным методам [8]. Оксим 4,4'-динитробензофенона синтезирован по методике [22].

Кинетические исследования реакции проводили в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термометром и капилляром для ввода азота. В реактор загружали растворитель и субстрат, систему термостатировали ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). При перемешивании вносили расчетное количество реагента. Пробы отбирали в ходе реакции, охлаждали и анализировали методом ВЭЖХ.

Концентрации 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена и 4,4'-динитробензофенона определяли на высокоэффективном жидкостном хроматографе PerkinElmer с УФ детектором, длина колонки – 15 см, внутренний диаметр – 4.6 мм, размер пор – 100 Å, $T_{\text{колонки}} = 30^\circ\text{C}$, состав элюента $\text{H}_2\text{O}:\text{MeCN} = 30:70$, $w_{\text{потока}} = 0.8$ мл/мин, $\lambda_{\text{детектора}} = 254$ нм, $V_{\text{пробы}} = 10$ мкл. Внутренний стандарт – 2,2-ди-(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан. Время удерживания 4,4'-динитробензофенона – 4.27 мин, 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена – 8.9 мин.

Исследуемые соединения анализировали на хромато-масс-спектрометре, сочетающем газожидкостной хроматограф PerkinElmer Clarus 680 (GC) и масс-спектрометрический детектор Clarus SQ 8T (МС). В качестве неподвижной фазы выступала капиллярная колонка ELITE-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм. Условия хроматографирования и детектирования: газ-носитель – гелий, $w_{\text{потока}} = 1$ мл/мин, $T_{\text{инжектора}} = 280^\circ\text{C}$, $T_{\text{колонки}} = 200\text{--}220^\circ\text{C}$ (в зависимости от соединения), деление потока 1:30, $V_{\text{пробы}} = 1$ мкл, температура источника и трансфер-линии – 150°C , ионизирующее напряжение – 70 эВ. Регистрацию ИК спектров проводили на приборе PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer на приставке UATR методом НПВО. Для получения спектров ЯМР ^1H использовали спектрометр Bruker DRX500 SF-500, растворитель – $\text{DMCO}-d_6\text{--CCl}_4$, внутренний стандарт – TMC.

4,4'-Динитробензофенон. Т. пл. $192\text{--}194^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1532 [$\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$], 1352 [$\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$], 1676 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.43 м и 8.07 м (8H, ArH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272 (47.18) $[\text{M}]^+$, 242 (5.79) $[\text{M} - \text{NO}]^+$, 226 (3.37) $[\text{M} - \text{NO}_2]^+$, 180 (5.34) $[\text{M} - 2\text{NO}_2]^+$, 150 (100) $[\text{M} - \text{Ar-NO}_2]^+$, 120 (24.48) $[\text{M} - \text{Ar-NO}_2 - \text{NO}]^+$, 104 (21.59) $[\text{M} - \text{Ar-NO}_2 - \text{NO}_2]^+$, 92 (19.76) $[\text{M} - \text{CO} - \text{Ar-NO}_2 - \text{NO}]^+$, 76 (10.13) [Ar].

Оксим 4,4'-динитробензофенона. Т. пл. $194\text{--}196^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1340, 1520 (NO_2); 1655 ($\text{C}=\text{N}$), 3200 (O-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.59 м (2H, ArH), 7.66 м (2H, ArH), 8.18 м (2H, ArH), 8.33 м (2H, ArH), 12.0 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271 (25.1) $[\text{M} - \text{O}]^+$, 254 (78.2) $[\text{M} - \text{O} - \text{OH}]^+$, 224 (99.9) $[\text{M} - \text{OH} - \text{NO}_2]^+$, 179 (73.9) $[\text{M} - \text{O} - 2\text{NO}_2]^+$, 149 (58.2) $[\text{M} - \text{O} - \text{Ar-NO}_2]^+$, 103 (71.6) $[\text{M} - \text{O} - \text{Ar-NO}_2 - \text{NO}_2]^+$, 76 (81.16) [Ar].

Полученные экспериментальные спектры согласуются с литературными данными для 4,4'-динитробензофенона [23, 26] и оксима 4,4'-динитробензофенона [22].

Расчеты проведены в программном обеспечении FireFly 8.2 [27] методом DFT в корреляционно-обменном гибридном потенциале (B3LYP) с базисным набором 6-31G++(d,p). Для учета сольватационных эффектов исследуемые структуры помещались в поляризационный континуум

сольватационной модели РСМ-D [28], в которой использовались такие параметры растворителя, как сольватационный радиус и диэлектрическая проницаемость при 373 К. Визуализация пространственной структуры молекул выполнена в программном пакете Chemcraft [29]. Корректность полученных стационарных состояний подтверждена отсутствием мнимых частот, переходных состояний – наличие одной мнимой частоты в расчете матриц гессиана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кириллов А.А., Киреев В.В., Кештова С.В., Петровский П.В. // Высокомо-мол. соед. 2000. Т. 42. № 11. С. 1947; Rusanov A.L., Keshtov M.L., Kirillov A.A., Kireev V.V., Keshtova S.V., Petrovskii P.V. // Polym. Sci. (B). 2000. Vol. 42. N 11–12. P. 314.
2. Кештов М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В., Кешто-ва С.В., Петровский П.В., Кириллов А.А. // Высо-комо-мол. соед. 2001. Т. 43. № 6. С. 963; Keshtov M.L., Rusanov A.L., Kireev V.V., Keshtova S.V., Petrov-skii P.V., Kirillov A.A. // Polym. Sci. (A). 2001. Vol. 43. N 6. P. 588.
3. Batanero B., Ramirez-Moreno M., Barba F. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. P. 2290. doi 10.1016/j.tetlet.2016.04.046
4. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Петров-ский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомо-мол. соед. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931; Rusanov A.L., Keshtov M.L., Keshtova S.V., Petrovskii P.V., Kundina Y.F. // Polym. Sci. (B). 2000. Vol. 41. N 11–12. P. 301.
5. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Копейкин В.В., Миро-нов Г.С., Русанов А.Л., Казакова Г.В. А. с. 1606507 (1990) // Б. И. 1990. № 42.
6. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Копейкин В.В., Миро-нов Г.С. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 380.
7. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. Вып. 7. С. 1080.
8. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Орло-ва Т.Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1995. Т. 38. Вып. 6. С. 32.
9. Сибриков С.Г., Сапожникова Н.Г., Савинский Н.Г., Миронов Г.С., Казин В.Н. // Хим. технол. 2003. Вып. 6. С. 13.
10. Казин В.Н., Савинский Н.Г., Сибриков С.Г., Сапо-жникова Н.Г., Яблонский О.П. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 6. С. 28.
11. Савинский Н.Г., Сапожникова Н.Г., Сибриков С.Г., Казин В.Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 26.
12. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Подаруев С.О., Сапожни-кова Н.Г., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 16.
13. Казин В.Н., Куужин М.Б., Сирик А.В., Гузов Е.А. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 9. С. 1290; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sirik A.V., Guзов E.A. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 9. P. 1277. doi 10.1134/S1070428016090049
14. Казин В.Н., Куужин М.Б., Сибриков С.Г., Сирик А.В., Гузов Е.А., Плахтинский В.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 362; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sibrikov S.G., Sirik A.V., Guзов E.A., Plakhtinskii V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 3. P. 381. doi 10.1134/S1070363217030033
15. Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1595; Guзов E.A., Kazin V.N., Zhukova A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2044. doi 10.1134/S1070363218100031
16. Шлютер М., Шэм Л. Теория функционала плотно-сти. М.: Мир, 1983. С. 203.
17. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Toronto: Willey-VCH, 2001. P. 293.
18. Кон В. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.
19. Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R. // Int. J. Quantum Chem. Suppl. Proc. Int. Symp. Quantum Biol. Quantum Pharmacol. 1976. Vol. 10. N 10. P. 1. doi 10.1002/qua.560100802
20. Pople J. A., Seeger R., Krishnan R. // Int. J. Quantum Chem. Suppl. Proc. Int. Symp. Atom. Mol. Solid-State Theory, Collision Phenom. Comput. Meth. 1977. Vol. 12. N S11. P. 149. doi 10.1002/qua.560120820
21. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Сапожникова Н.Г., Орло-ва Т.Н. // Баш. хим. ж. 2008. Т. 15. № 3. С. 61.
22. Pat. US 5879657A (1999).
23. Suzuki H., Murashima T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1994. Vol. 1 N 7. P. 903. doi 10.1039/p19940000903
24. Broxton T. J., Muir D. M., Parker A. J. // J. Org. Chem. 1975. Vol. 40. N 22. P. 3230. doi 10.1021/jo00910a015
25. Holleman A.F., Wiberg E. Inorganic Chemistry. San Diego: Academic Press, 2001. P. 1884.
26. Jarczewski A., Schroeder G., Dworniczak M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1986. Vol. 1. N 55. P. 55. doi 10.1039/p29860000055
27. Granovsky A.A. Firefly version 8.2. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
28. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // Phys Chem (B). 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
29. Andrienko G. A. Chemcraft v.1.6. <http://www.chemcraftprog.com>

Transformation of 2,2-Di-(4-nitrophenyl)-1,1-dichloroethene in the Reaction with Nitrite-Ion in Aprotic Polar Solvents

E. A. Guzov and V. N. Kazin*

P.G. Demidov Yaroslavl State University, ul. Sovetskaya 14, Yaroslavl, 150003 Russia

**e-mail: kaz@uniyar.ac.ru*

Received June 20, 2019; revised November 28, 2019; accepted December 4, 2019

The reaction of 2,2-di-(nitrophenyl)-1,1-dichloroethene with a nitrite ion in aprotic polar solvents was studied. The reaction products were identified; the influence of various factors, including the processes of dissociation and solvation of reagents, on the rate constant was investigated. The thermodynamic parameters of the reaction were determined. Quantum-chemical calculations of the multi-stage process were performed. A plausible reaction mechanism was proposed.

Keywords: 2,2-di-(4-nitrophenyl)-1,1-dichloroethene, 4,4'-dinitrobenzophenone, nitrite ion, dissociation and solvation processes, reaction mechanism