

# ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИ(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА В 4,4'-ДИНИТРОБЕНЗОФЕНОН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НИТРИТ-ИОНОМ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

© 2023 г. Е. А. Гузов<sup>1</sup>, В. Н. Казин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, ул. Советская 14, Ярославль, 150003 Россия

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

Поступило в редакцию 3 октября 2023 г.

После доработки 12 октября 2023 г.

Принято к печати 14 октября 2023 г.

Выполнены квантово-химические расчеты превращения 2,2-ди(нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в 4,4'-динитробензофенон при взаимодействии с нитрит-ионом в апротонных полярных растворителях. Установлено, что реакция дегидрохлорирования 2,2-ди(нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает по синхронному механизму E2H. Предложена возможная схема последующего образования 4,4'-динитробензофенона. Для каждой стадии многостадийного процесса смоделированы пространственные структуры и рассчитаны энергетические параметры предреакционного, активированного и постреакционного комплексов.

**Ключевые слова:** 2,2-ди(нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтан, 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтан, 4,4'-динитробензофенон, нитрит-ион, квантово-химическое моделирование, механизм реакции

**DOI:** 10.31857/S0044460X23110069, **EDN:** PCBSOU

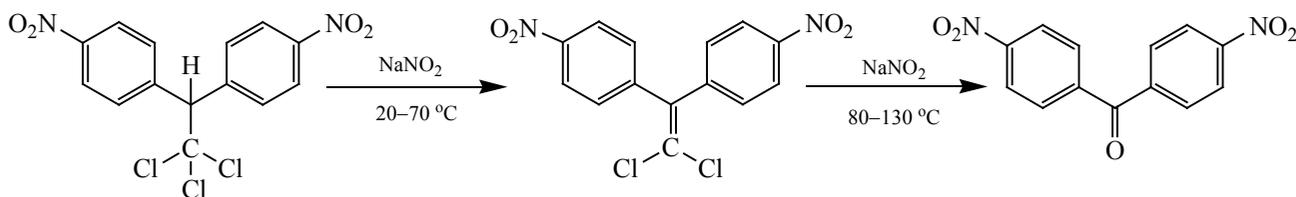
Важное место в разработке целенаправленных методов синтеза полифункциональных соединений различных классов принадлежит выбору субстрата. Повышенный интерес, проявляемый к галоген- и нитросодержащим соединениям, объясняется их высокой реакционной способностью, позволяющей эффективно превращать данные группы в целевые функции, многообразием маршрутов преобразования.

Определенный интерес представляют 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны и их производные, которые могут применяться в качестве биологически активных веществ, полупродуктов для синтеза полимеров, красителей, модификаторов и реагентов для органического синтеза [1–4].

Полимерные материалы, синтезированные на основе полифункциональных соединений ряда 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтана характеризуются негорючестью, способностью к самозатуханию, однако, не отличаются высокой термостойкостью. К ее повышению приводит трансформация трихлорэтиленовой группы в 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанах в карбонильную. Например, полиамиды и полиимиды, содержащие бензофеноновые фрагменты, обладают растворимостью, хорошими пленкообразующими свойствами. Термостойкость пленок составляет выше 400°C.

Авторами работ [5–7] изучена реакционная способность нитрозамещенных 2,2-дифе-

Схема 1.



нил-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 (схема 1) [6].

При температурах 80–130°C отмечено последующее превращение дихлорэтиленовой группы в карбонильную с образованием 4,4'-динитробензофенона с выходом 96–98%.

Авторами работы [7] предложены возможные пути трансформации 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон с привлечением полуэмпирических методов расчета.

В работе [8] приведены результаты кинетического и квантово-химического исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана галогенид- и нитрит-анионами. Установлены закономерности влияния концентрации субстратов и реагента, природы растворителя и температуры на константу скорости реакции [9]. Определен общий второй порядок для реакции β-элиминирования, рассчитаны параметры активации. Корреляционные зависимости в координатах уравнения Димрота–Рейнхардта свидетельствуют о вкладе специфической сольватации реагента в процесс взаимодействия 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия в среде апротонных полярных растворителей.

Авторами [10] изучена кинетика реакции 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитрит-ионом в апротонных полярных растворителях и предложена схема возможного его превращения в 4,4'-динитробензофенон. Анализ реакционной смеси методом высокоэффективной жидкостной

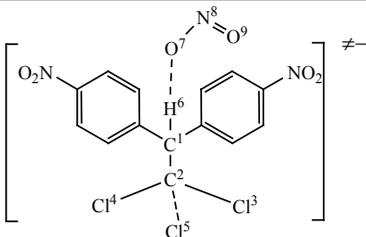
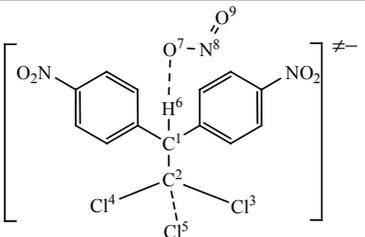
хроматографии (ВЭЖХ) показал [11] наличие кроме пика целевого продукта – 4,4'-динитробензофенона присутствие двух сигналов. Отмечена следующая динамика изменения интенсивностей сигналов: для одного из соединений зарегистрирован первоначально незначительный рост пика, а затем его снижение. Сигнал данного соединения отсутствует в момент полной конверсии субстрата, т. е. оно является промежуточным.

Пик второго соединения на хроматограмме отнесен к побочному продукту, так как интенсивность его сигнала не изменяется при полной конверсии 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена. Встречным синтезом и методом хроматомасс-спектрометрии установлено, что побочным продуктом является оксим 4,4'-динитробензофенона. В результате балансовых опытов показано, что при взаимодействии 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия конечными продуктами являются 4,4'-динитробензофенон и оксим 4,4'-динитробензофенона в соотношении 97:3 соответственно.

Полученные данные являются необходимыми для последующего квантово-химического моделирования путей превращения 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в 4,4'-динитробензофенон и оксим 4,4'-динитробензофенона с использованием неэмпирических методов квантовой химии.

В настоящее время наиболее популярными квантово-химическими методами являются теория функционала плотности [12–14] и теория возмущений Мюллера–Плессета второго порядка (MP2) [15,16] с использованием широкого диапазона базисных наборов Попла и Даннинга. Для квантово-химического исследования выбран метод теории функционала плотности (DFT), который позволяет достаточно точно определять пространственную структуру молекул и применяется для моделирования механизмов химических ре-

**Таблица 1.** Сравнительный анализ структур активированного комплекса в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-анионом

Параметр	 Положение А	 Положение Б
$\Delta H_a$ , кДж/моль	81.44	62.00
$\Delta H$ , кДж/моль	-25.49	-37.65

акций. Гибридный функционал B3LYP, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри–Фока, считается наиболее универсальным.

Цель работы – квантово-химическое моделирование маршрутов трансформации 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в присутствии нитрит-иона в среде апротонных полярных растворителей и обсуждение механизмов возможных превращений.

Для реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана выполнен квантово-химический расчет исходных структур реагентов. Рассчитаны полные энергии (Хартри) конформаций нитрит-иона: нормальная (-205.2773), пероксидная (-205.1439) и кольцевая (-205.0928). Нормальная конформация является предпочтительной вследствие наименьшего значения полной энергии. Рассмотрена атака нитрит-иона на атом водорода трихлорэтиленовой группы субстрата (табл. 1). Показано, что пространственная структура 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана находится в антиперепланарной конформации. Поиск реакционных центров показал, что максимальное положительное значение (+0.312) отвечает атому  $H_6$  мостиковой группы, а нитрит-анион имеет локализованный отрицательный заряд по методу Малликена (-0.288) на атомах кислорода. Следовательно, для атаки нитрит-ионом наиболее предпочтительным является  $H_6$  (зарядовый контроль).

Получены два переходных состояния, отличающиеся положением нитрит-аниона по отноше-

нию к уходящему протону в структуре активированного комплекса (табл. 1). Отмечено, что атака нитрит-аниона атомом кислорода в положении Б является наиболее вероятной.

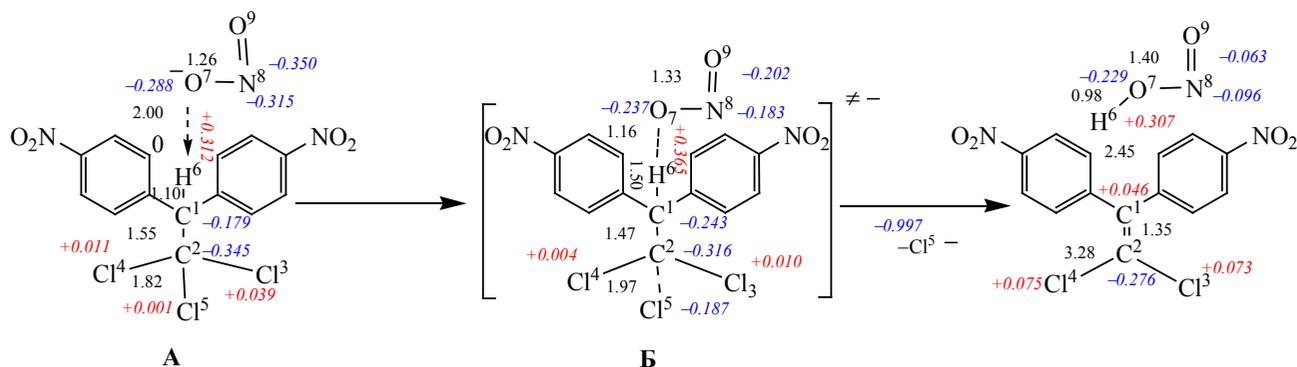
Исследован профиль потенциальной энергии реакции дегидрохлорирования. Спуск по внутренней координате приводит к предреакционному (А) и постреакционному (Б) комплексам. Образуются 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен, азотистая кислота и хлорид-ион (схема 2). Одностадийность процесса, характерная для реакции E2, подтверждается наличием одного максимума на профиле потенциальной энергии.

Атака нитрит-иона приводит к отрыву водорода  $H_6$  от субстрата и одновременному отщеплению аниона хлора  $Cl_5$  (схема 1), что приводит к образованию 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена. Пять атомов переходного состояния  $O^7 \cdots H^6 \cdots C^1 - C^2 - Cl^5$  расположены практически в одной плоскости (отклонение менее  $5^\circ$ ), что является стереохимическим условием протекания реакции по механизму E2.

Отмечено, что не происходит образования четырехцентрового переходного состояния, характерного для E2C. Среди разновидностей механизмов синхронного бимолекулярного элиминирования (E2) для реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом определен E2H.

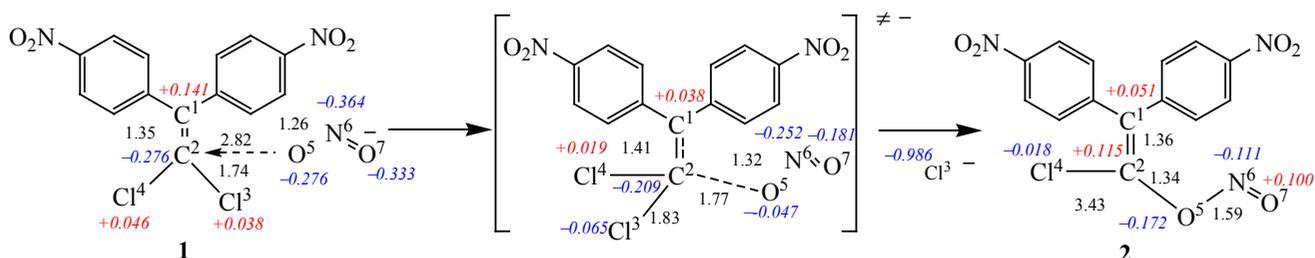
Трансформация 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4'-динитробензофенон в присутствии нитрита натрия является многостадийным процессом. Для каждой последовательной

Схема 2.



Здесь и далее курсивом показаны заряды на атомах. Длины связей даны в Å.

Схема 3.



стадии выполнены квантово-химические расчеты исходных структур, предреакционного, переходного и постреакционного состояний.

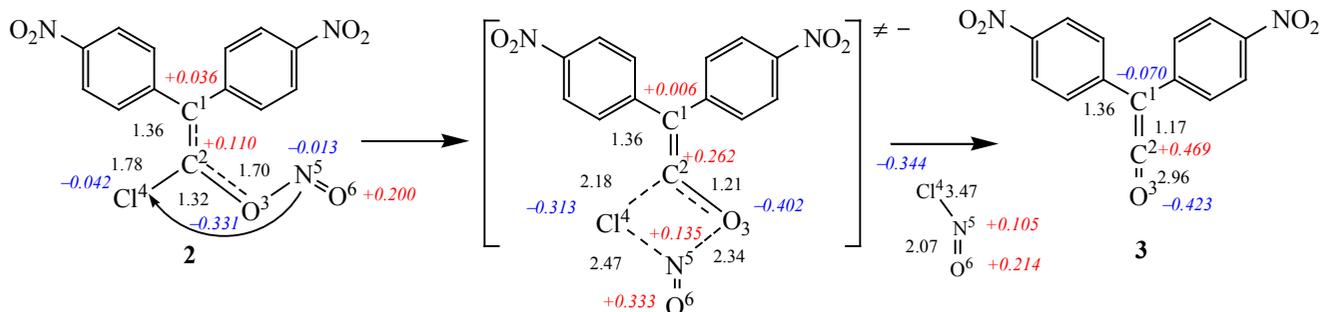
Выполнено моделирование стадии нуклеофильного замещения аниона хлора нитрит-ионом у винильного углеродного атома 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана (схема 3).

При сближении реагентов с 2.82 до 1.77 Å (образование активированного комплекса) связь хлора-нуклеофуга Cl<sup>3</sup> с углеродным атомом мостикового фрагмента C<sup>2</sup> не разрывается, а незначительно удлиняется (с 1.74 до 1.83 Å). При этом порядок связи C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> снижается с 1.67 до 1.26, что свидетельствует о разрыве π-связи и перераспределении электронной плотности посредством мезомерных эффектов нитрогрупп. Отмечено увеличение длины связи C<sup>2</sup>-Cl<sup>3</sup>, изменение заряда на атоме Cl<sup>3</sup> с 0.038 до -0.065 и порядка связи C<sup>2</sup>-Cl<sup>3</sup> с 1.049 до 0.990. В постреакционном комплексе анион хлора отщепляется от углеродного атома C<sup>2</sup> (расстояние между атомами – 3.43 Å).

Количественное содержание хлорид-аниона в реакционной среде экспериментально подтверждено методом потенциометрического титрования. В результате нуклеофильного замещения образуется 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтен, в котором порядок связи между углеродными атомами мостиковой группы составляет 1.590 (двойная связь со смещенной электронной плотностью на электроакцепторные группы). Порядки связей C<sup>2</sup>-O<sup>5</sup> и O<sup>5</sup>-N<sup>6</sup> составляют 1.040 и 0.557 соответственно, т. е. электронная плотность смещена в сторону связи C<sup>2</sup>-O<sup>5</sup>. Таким образом, нуклеофильное замещение у винильного углеродного атома протекает по типу присоединение-отщепление Ad<sub>N</sub>-E (ΔH<sub>a</sub> = 69.69 кДж/моль, ΔH = -69.24 кДж/моль).

Проведено моделирование гипотетических путей дальнейшей трансформации 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтена. Анализ полученных результатов показал, что наиболее энергетически выгодным является вну-

Схема 4.



тримолекулярное элиминирование с образованием 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона и хлорид нитрозила. На схеме 4 представлены пространственные структуры предреакционного (**2**), активированного (**B**) и постреакционного (**3**) комплексов.

В переходном состоянии происходит увеличение длины связи  $C^2-Cl^4$  с 1.78 до 2.18 Å и снижение порядка связи с 1.06 до 0.58, что свидетельствует о ее разрыве. Аналогичная тенденция отмечена для связи  $O^3-N$ : длина связи возрастает с 1.70 до 2.34 Å, а порядок изменяется с 0.56 до 0.15.

Для подтверждения корректности найденного переходного состояния проведен расчет Гессе и отмечено наличие единственной мнимой частоты ( $-188.81 \text{ см}^{-1}$ ). В постреакционном комплексе расстояние между атомами  $C^2$  и  $Cl^4$  составляет 3.47 Å, атомами  $O^3$  и  $N^5$  – 2.96 Å. При этом образуется 2,2-ди(4-нитрофенил)этенон **3** ( $\Delta H_a = 36.23 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H = -29.88 \text{ кДж/моль}$ ), а уходящим продуктом является хлорид нитрозила. Параметры пространственной структуры его молекулы сопоставимы с литературными данными.

Образование хлорида нитрозила косвенно подтверждается изменением цвета реакционной смеси от бесцветного до бардового, а затем до желтого. Из литературных источников известно [17, 18], что хлорид нитрозила имеет разную окраску в зависимости от агрегатного состояния: красная жидкость, желто-оранжевый газ. При температуре 298–373 К начинается разложение хлорида нитрозила до молекулярного хлора и оксида азота(II), выше 373 К разложение приобретает необратимый характер. Кроме того, в ходе кинетического эксперимента нами зафиксировано

выделение бурого газа, что является результатом окисления оксида азота(II) до оксида азота(IV) в воздушной атмосфере.

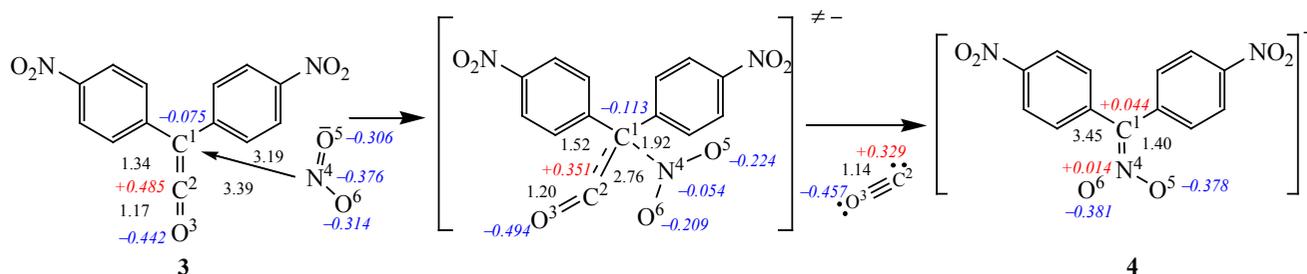
Известно, что кетены обладают высокой реакционной способностью. Нитрит-анион является амбидентным реагентом. Реакционными центрами в соединении **3** могут выступать оба углеродных атома мостикового фрагмента. Однако атака нитрит-анионом по атому кислорода или азота не является единственным путем трансформации 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона.

Одно из возможных превращений основано на том экспериментальном факте, что в ДМФА, очищенном от воды перегонкой в вакууме (без применения боргидридных материалов и молекулярных сит), содержание последней составляет более 1 мас% (результаты титрования по Фишеру). Кетены способны вступать в реакцию гидратации.

Для того чтобы оценить реакционную способность 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона в рассматриваемой системе выполнено квантово-химическое моделирование и проведен сравнительный анализ термодинамических параметров реакций гидратации и нуклеофильного замещения с нитрит-ионом (O- и N-атаки).

Рассчитаны термодинамические параметры реакции гидратации 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона до 2,2-ди(4-нитрофенил)-этановой кислоты ( $\Delta H_a = 186.99 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H = -100.15 \text{ кДж/моль}$ ). Для подтверждения корректности найденного переходного состояния проведен расчет Гессе и отмечено наличие единственной мнимой частоты ( $-1864.98 \text{ см}^{-1}$ ).

Схема 5.



При моделировании O-атаки нитрит-ионом по углеродному атому  $C^2$  мостикового фрагмента отмечено отсутствие максимума на поверхности потенциальной энергии. Для нуклеофильного замещения 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона в присутствии амбидентного нитрит-аниона получены структуры двух активированных комплексов с одной мнимой частотой. По механизму присоединение-отщепление  $Ad_N-E$  при O-атаке на атом  $C^1$  образуется карбанион 2,2-ди(4-нитрофенил)метаннитрита ( $\Delta H_a = 200.95$  кДж/моль,  $\Delta H = -68.40$  кДж/моль), а при N-атаке – карбанион 2,2-ди(4-нитрофенил)нитрометана ( $\Delta H_a = 171.89$  кДж/моль,  $\Delta H = -4.40$  кДж/моль).

Анализ термодинамических параметров проведенных квантово-химических расчетов показал, что N-атака нитрит-иона на реакционный центр  $C^1$  является наиболее энергетически выгодным процессом по сравнению с O-атакой и реакцией гидратации. Образование карбаниона 2,2-ди(4-нитрофенил)нитрометана сопровождается следующими изменениями в структуре предреакционного, активированного и постреакционного комплексов (схема 5).

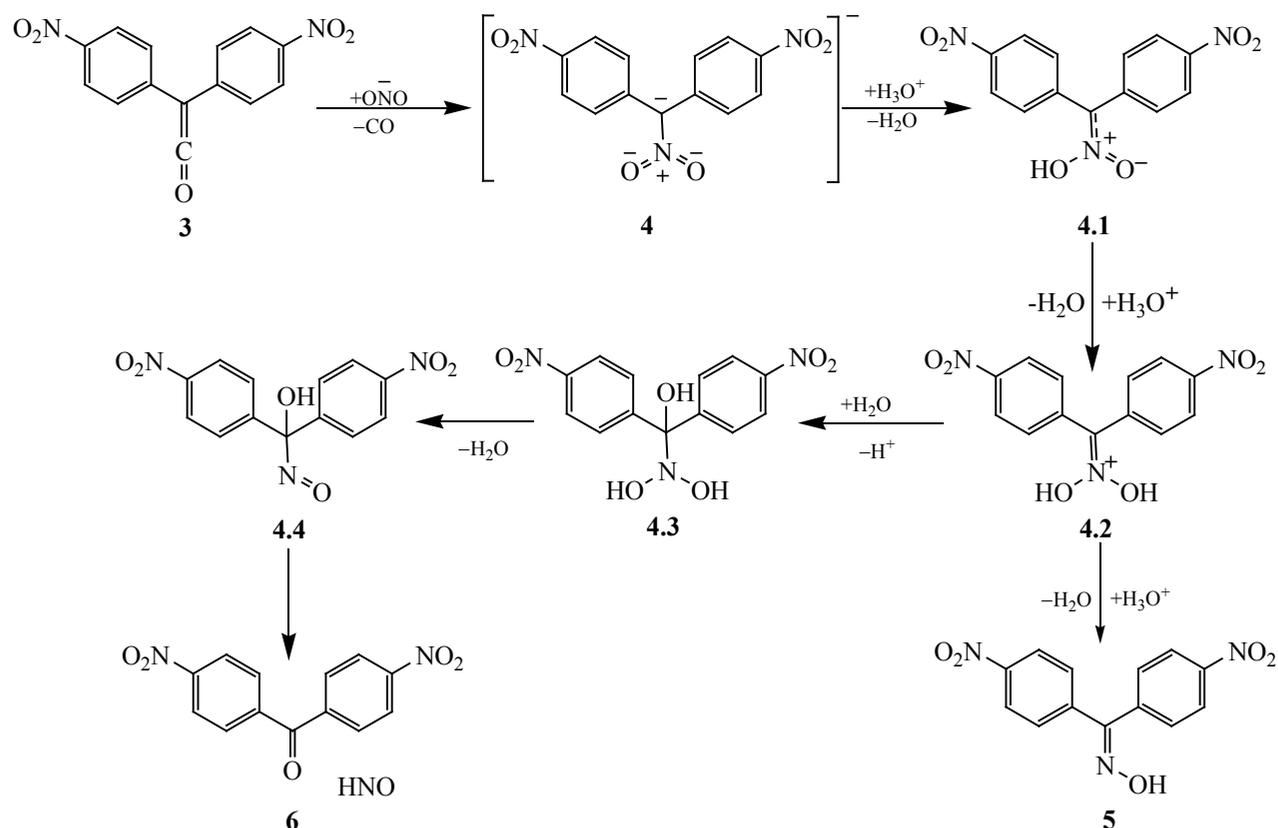
В предреакционном комплексе отмечено ориентация нитрит-иона по направлению к  $\pi$ -сопряженной системе мостикового фрагмента, при этом расстояние между атомами  $N^4-C^1$  составляет  $3.19 \text{ \AA}$ , между атомами  $N^4$  и  $C^2$  –  $3.39 \text{ \AA}$ . В активированном комплексе отмечено сокращение расстояния  $N^4-C^1$  до  $1.92 \text{ \AA}$  с одновременным удлинением связи  $C^1-C^2$  с  $1.34$  до  $1.52 \text{ \AA}$ . Дальнейшее сближение атомов  $N^4$  и  $C^1$  приводит к отщеплению оксида углерода(II) и образованию карбаниона 2,2-ди(4-нитрофенил)нитрометана.

Из литературных источников известно [19], что для дифенилкетенов возможно протекание фотохимических реакций, которые в том числе обуславливают высокую реакционную способность данных соединений. Можно предположить, что высокое значение энthalпии активации ( $171.89$  кДж/моль) связано с выполнением расчетов без учета возможного образования активных частиц 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона при действии энергии квантов света или стадии ионизации молекул с выделением электрона (фотоэффект).

Стабильность карбаниона обеспечивает проведение изучаемого процесса в среде апротонных растворителей, а также наличие мезомерных эффектов электроноакцепторных нитрогрупп в ароматическом кольце. Можно предположить, что их последующие превращения происходят при изменении сольватной оболочки вокруг рассматриваемых карбанионов. Например, при выделении конечных продуктов реакции 2,2-ди(нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия в ДМФА реакционную смесь выливают в воду, а при проведении анализа реакционной смеси методом ВЭЖХ использовали подвижную фазу ацетонитрил–вода (70:30).

При разрушении сольватной оболочки апротонного растворителя и возникает последующая трансформация карбаниона в 4,4'-динитробензофенон **6**. Предположительно, данный процесс протекает аналогично реакции Нефа (схема 6): нуклеофильное присоединение воды к протонированной нитроновой кислоте с последующим разложением комплекса через предполагаемый интермедиат –  $\alpha$ -гидроксиинитрозосоединение (каскад превращений **4.1–4.4**).

Схема 6.



Из литературных данных известно [20], что от значения pH среды зависит структура, получаемых продуктов реакции. Однако соответствующие кетоны или оксимы могут быть получены в

нейтральных водных условиях в зависимости от природы заместителей карбаниона [21]. Наличие электроноакцепторных групп стабилизирует нахождение соединения в виде карбаниона ни-

**Таблица 2.** Термодинамические параметры возможных направлений превращения 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в 4,4'-динитробензофенон<sup>a</sup>

Термодинамический параметр	Путь протекания реакции			
	0→1	1→2	2→3	3→4
$\Delta H_a$ , кДж/моль	62.00	69.24	36.23	171.89
$\Delta S_a$ , Дж/(моль·К)	86.71	26.75	-0.53	4.53
$\Delta G_a$ , кДж/моль	35.86	56.28	36.38	170.20
$\Delta H$ , кДж/моль	-37.65	-69.69	-29.88	-4.40
$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	62.16	63.04	-7.98	-5.59
$\Delta G$ , кДж/моль	-56.48	-96.18	-26.46	-2.31

<sup>a</sup> Расчет энтропии выполнен при 298 К (переход 0→1) и 373 К (1→2, 2→3, 3→4).

троновой кислоты, что в свою очередь облегчает протекание процесса и делает его возможным в нейтральных условиях.

Таким образом, трансформация 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в 4,4'-динитробензофенон включает следующие стадии (табл. 2):

– дегидрохлорирование 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана **0** до 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана **1** по механизму E2H;

– нуклеофильное замещение атома хлора нитрит-ионом у винильного углеродного атома в 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтене **1**, в ходе которого образуется 2,2-ди-(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитрозооксиэтен **2** и хлорид-анион;

– интермедиат **2** посредством внутримолекулярного элиминирования трансформируется в 2,2-ди(4-нитрофенил)этенон **3**;

– при атаке соединения **3** вторым нитрит-анионом (N-атака) происходит нуклеофильное замещение по механизму присоединение-отщепление (лимитирующая стадия процесса) с образованием карбаниона 2,2-ди(4-нитрофенил)нитрометана **4** и отщеплением оксида углерода(II);

– изменение сольватной оболочки приводит к превращению 2,2-ди(4-нитрофенил)нитрометана **4** по механизму реакции Нефа в целевой продукт – 4,4'-динитробензофенон **6**, и побочный – оксим 4,4'-динитробензофенона **5**.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проведены с использованием программного обеспечения FireFly 8.2 [22] 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 [23], в которой использовались сольватационный радиус и диэлектрическая проницаемость ДМФА при температуре 373 К. Визуализация пространственной структуры молекул выполнена в программном пакете Chemcraft [24]. Корректность полученных стационарных состояний подтверждалась отсутствием мнимых частот, переходных состояний – наличие одной мнимой частоты в расчете матрицы гессиана.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 11 2023

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кириллов А.А., Киреев В.В., Кеитова С.В., Петровский П.В. // Высокомолекул. соед. 2000. Т.42 № 11. С. 1947.
2. Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В., Кеитова С.В., Петровский П.В., Кириллов А.А. // Высокомолекул. соед. 2001. Т. 43. № 6. С. 963.
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., Кеитов М.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомолекул. соед. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931.
5. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Копейкин В.В., Мионов Г.С., Русанов А.Л., Казакова Г.В. А. с. 1606507 (1990) // Б. И. 1990. № 42.
6. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. // ЖОХ.1994. Т. 30. № 7. С. 1080.
7. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Подаруев С.О., Сапожникова Н.Г., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2009. Т.52. №8. С. 16.
8. Казин В.Н., Кузжин М.Б., Сибриков С.Г., Сирик А.В., Гузов Е.А., Плахтинский В.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 3. С. 362; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sibrikov S.G., Sirik A.V., Guzun E.A., Plakhtinskii V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 3. P 381. doi 10.1134/S1070363217030033
9. Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 10. С. 1595; Guzun E.A., Kazin V.N., Zhukova A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2044. doi 10.1134/S1070363218100031
10. Гузов Е.А., Казин В.Н. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 1. С. 18; Guzun E.A., Kazin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 1. P. 13. doi 10.1134/S107036322001003X
11. Гузов Е.А., Казин В.Н., Кузжин М.Б. // Ж. прикл. спектр. 2020. Т. 87. № 2. С. 261; Guzun E. A., Kazin V. N., Kuzhin M. B. // J. Appl. Spectr. 2020. Vol. 87. N 2. P. 275. doi 10.1007/s10812-020-00996-2
12. Шлютер М., Шэм Л. Теория функционала плотности. М.: Мир, 1983. С. 203.
13. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Toronto: Willey-VCH, 2001. P 293.
14. Кон В. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.

15. Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R. // *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* 1976. Vol. 10. N 10. P. 1. doi 10.1002/qua.560100802
16. Pople J.A., Seeger R., Krishnan R. // *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* 1977. Vol. 12. N 11. P. 149. doi 10.1002/qua.560120820
17. Rosadiuk K.A., Bohle D.S. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 46. P. 5461. doi 10.1002/ejic.201701091
18. Barham B.P., Reid P.J. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 361. N 1–2. P. 49. doi 10.1016/s0009-2614(02)00920-x
19. Allen A.D., Tidwell T.T. // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. Vol. 12. N 6. P. 1081. doi 10.1002/ejoc.201101230
20. Нильсен А.П. Химия нитро- и нитрозогрупп. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 260.
21. Gissot A., N’Gouela S., Matt C., Wagner A., Mioskowski C. // *J. Org. Chem.* 2004. Vol. 69 N 26. P. 8997. doi 10.1021/jo0489824
22. Granovsky A.A. Firefly version 8.2. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
23. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *Phys. Chem. (B)*. 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
24. Chemcraft – графическое программное обеспечение для визуализации квантово-химических расчетов. Версия 1.8, сборка 654. <https://www.chemcraftprog.com>

## Routes of Conversion of 2,2-Di-(4-nitrophenyl)-1,1,1-trichloroethane into 4,4'-Dinitrobenzophenone by Reaction with Nitrite Ion: Quantum Chemical Approach

E. A. Guzov<sup>a</sup> and V. N. Kazin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

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

Received October 3, 2023; revised October 12, 2023; accepted October 14, 2023

Quantum chemical calculations of the transformation of 2,2-di(nitrophenyl)-1,1,1-trichloroethane into 4,4'-dinitrobenzophenone upon reaction with nitrite ion in aprotic polar solvents were performed. It was established that the dehydrochlorination reaction of 2,2-di(nitrophenyl)-1,1,1-trichloroethane proceeds via a synchronous E2H mechanism. A possible scheme for the subsequent formation of 4,4'-dinitrobenzophenone was proposed. For each stage of a multistage process, spatial structures were modeled and the energy parameters of pre-reaction, activated and post-reaction complexes were calculated.

**Keywords:** 2,2-di-(4-nitrophenyl)-1,1,1-trichloroethane, 2,2-di-(4-nitrophenyl)-1,1-dichloroethene, 4,4'-dinitrobenzophenone, nitrite ion, kinetic laws, processes of dissociation and solvation of reagents, quantum chemical modeling, reaction mechanism