Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

На правах рукописи

КУЖИН МАКСИМ БОРИСОВИЧ

ТРАНСФОРМАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2,2-ДИАРИЛ-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СОЛЯМИ И ЩЕЛОЧАМИ

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., проф. Казин В.Н.

Ярославль 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ 10
1.1. Возможные пути превращения трихлорэтановой группы в 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанах 12
1.1.1 Реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в трихлорэтановой и дихлорэтеновой мостиковой группе 12
1.1.2. Восстановление 15
1.1.3. Окисление 16
1.1.4. Перегруппировки трихлорэтановой группы 18
1.1.5. Реакция дегидрохлорирования замещенных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов и возможные ее механизмы 21
1.1.5.1. Разнообразие реагентов для реакции дегидрохлорирования 22
1.1.5.2. Кинетические исследования реакции дегидрохлорирования замещенных 2,2-диафенил-1,1,1-трихлорэтанов 25
1.1.5.3. Механизм E1 27
1.1.5.4. Механизм E1cB 28
1.1.5.5. Механизмы E2 и E2C 30
1.1.5.6. Влияние различных факторов на спектр механизмов E1 - E2 - E1cB 32
1.1.6. Взаимодействие 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами щелочных металлов 33
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 37
2.1. Дегидрохлорирование 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных 37
2.1.1. Применение межфазного катализа в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных 37
2.1.2. Взаимодействие 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных аналогов с системой щелочь-амидный растворитель 40
2.2. Дегидрохлорирование замещенных диарилэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов 43

2.2.1. Кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит- и галогенид- анионами 47
2.2.1.1. Влияние концентрации реагента 47
2.2.1.2. Влияние концентрации субстрата 48
2.2.1.3. Влияние температуры 51
2.2.1.4. Влияние природы растворителя 54
2.2.1.5. Влияние природы заместителей в бензольном кольце 55
2.2.2. Квантово-химическое исследование реакционной способности 63
2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов 63
3.1. Применяемые материалы 72
3.2. ПМР - спектрометрия 79
3.3. ИК - спектрометрия 79
3.4. Хромато-масс-спектрометрия 80
3.5. Методика проведения кинетических исследований 83
3.6. Газовая хроматография 84
3.7. Жидкостная хроматография 87
3.8. Методы квантово-химического моделирования 91
3.8.1. Стартовые геометрические конфигурации, основные параметры расчета 91
3.3.2. Поиск стационарных точек 93
3.8.3 Поиск переходных состояний 94
3.8.4. Режим спуска по внутренней координате реакции 95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 98
ПРИЛОЖЕНИЕ 113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Важное место в разработке целенаправленных методов синтеза полифункциональных соединений различных классов принадлежит выбору исходных реагентов. Определенный интерес вызывает использование в качестве субстратов нитро- и галогензамещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов, получаемых реакцией конденсации хлораля с ароматическими соединениями, что объясняется их высокой реакционной способностью и многообразием маршрутов преобразования. Несмотря на обилие химической информации по превращению трихлорэтановой группировки и преобразованию функций в ароматическом кольце в литературе ограничено число публикаций о реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с гидроксидами, нитритами и галогенидами щелочных металлов. Наличие в исходных соединениях нескольких реакционных центров для различных типов реакций ставит задачу установления характеристик структуры, определяющих протекание химического процесса по тому или иному направлению.

Выявление закономерностей протекания рассматриваемых процессов, установление связи между структурой субстратов, природой анионов-реагентов с их реакционной способностью, изучение кинетических и стереохимических закономерностей реакций с привлечением квантово-химических представлений позволяет получить обширную информацию и предложить пути синтеза практически значимых соединений.

Целью работы является разработка рациональных путей синтеза 2,2-диарил-1,1-дихлорэтенов путем выявления закономерностей трансформации замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями и щелочами.

Основные задачи работы:

- выявление взаимосвязей между структурой субстратов, природой реагента и их реакционной способностью;

- кинетическое и квантово-химическое исследование механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит - и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях;

- разработка и оптимизация методов синтеза практически значимых замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов.

Научная новизна.

Впервые детально исследованы кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит - и галогенид-анионами. Изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана нитритом и хлоридом калия. Получены корреляции эффективной константы скорости с параметром Димрота растворителей. Показано, что реакция протекает с участием менее полярного переходного состояния.

Проведена оценка влияния природы заместителя в ароматическом кольце 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов на кинетические характеристики реакций с нитрит-ионом в ДМФА. Результаты кинетического эксперимента и квантово-химического исследования свидетельствуют, что реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях протекают по механизму бимолекулярного элиминирования.

Разработан новый способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитро-фенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с высоким выходом и степенью чистоты. Данное соединение является промежуточным продуктом в синтезе 2,2-ди(3-амино-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтена, который может использоваться для получения растворимых полиимидов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Проведено комплексное исследование реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с неорганическими солями и щелочами, что позволило разработать теоретические основы целенаправленного синтеза замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов различного назначения.

Исследование реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в водных растворах щелочи в присутствии катализатора межфазного переноса (ТЭБАХ) позволило подобрать условия синтеза нитро- и хлорзамещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов с выходом 96-99%.

Изучена реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии их с гидроксид-, нитрит- и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях. По степени влияния природы реагента на скорость реакции дегидрохлорирования исследованные анионы можно расположить в следующий ряд: F^-, $OH^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Обнаруженные взаимосвязи между структурой субстратов, природой реагента и их реакционной способностью использованы при разработке эффективных методов синтеза ряда перспективных 2,2-диарил-1,1-дихлорэтенов.

Препаративные исследования, результаты кинетических исследований и квантово-химического моделирования позволили оценить реакционную способность субстратов и реагентов, установить механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит - и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях.

Методология и методы диссертационного исследования. Методы и условия проведения синтетических экспериментов представлены в третьей главе диссертации. Для идентификации синтезированных соединений использовали данные ПМР- и ИК-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, определение температур плавления. При выполнении

кинетических исследований для определения концентраций исходных соединений и продуктов применялись методы ГЖХ и ВЭЖХ. Квантово-химические расчеты выполняли методом функционала плотности в рамках континуальной сольватационной модели PCM (растворитель – ДМФА): программа Firefly, корреляционно-обменный потенциал B3LYP, базис 6-31G++(d,p).

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности трансформации замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с неорганическими солями и щелочами;

- особенности механизма реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит - и галогенид-анионами;

- усовершенствованные способы получения замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов.

Личный вклад автора состоит в проведении работ по синтезу изучаемых соединений, постановке и выполнении кинетических исследований, осуществлении квантово-химических расчетов, обработке и анализе экспериментальных и литературных данных, участии в написание научных публикаций, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.

Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра физической и органической химии Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова. Настоящая работа выполнена в рамках ФЦП Минобрнауки РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (проекты: «Кинетическое и квантово-химическое исследование реакционной способности химически и электрохимически генерируемых радикалов, анион-радикалов и анионов в элементарных жидкофазных реакциях с органическими соединениями».

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается использованием современных аппаратурных методов исследования и

воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты, выносимые на защиту, и выводы, сделанные в работе, не противоречат основным теоретическим положениям в области органической и физической химии.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» (Россия, Казань, 2010); XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция «Реактив-2011» (Россия, Уфа, 2011); Шестьдесят пятая Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием (Россия, Ярославль, 2012); II Международная научно-практическая конференция «Путь в науку. Биология, экология, химия» (Россия, Ярославль, 2013); VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Россия, Иваново, 2015); XIII Всеукраинская конференция молодых ученых и студентов с международным участием «Актуальные проблемы современной химии» (Украина, Днепропетровск, 2015); Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Россия, Великий Новгород, 2015), Восьмая Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математики и ее приложения в естествознании» (Россия, Уфа, 2015). X Всероссийская молодежная научно-инновационная школа «Математика и математическое моделирование» (Россия, Саратов, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей из списка журналов, рекомендованных ВАК, и 9 тезисов докладов конференций различных уровней, получен патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах, включает

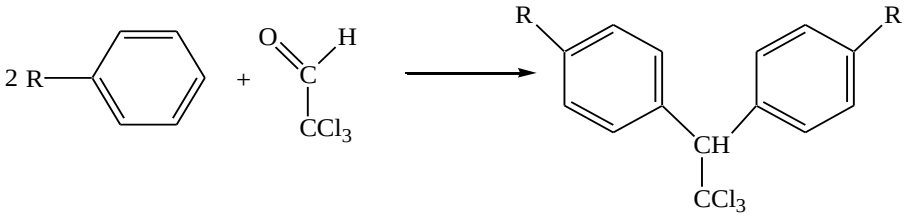
49 рисунок и 21 таблицу. Список использованных источников состоит из 135 наименований.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Доступность и дешевизна исходного сырья играет важную роль в химии и технологии практически значимых материалов [1]. Одними из наиболее перспективных полифункциональных соединений являются 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны.

2,2-Диарил-1,1,1-трихлорэтаны получают реакцией конденсации ароматических соединений с альдегидом трихлоруксусной кислоты в присутствии кислотных катализаторов. Данный тип реакции носит название гидроксиалкилирования и чаще всего используется для синтеза спиртов, хотя часто первоначально образующийся спирт взаимодействует с другой молекулой ароматического соединения, давая продукт диарилирования. Замещенные бензолы, вследствие электронного влияния заместителей в бензольном кольце, с различной легкостью вступают в реакцию с хлоралем. Системы с электроноакцепторными заместителями не реагируют с хлоралем, если только эффект указанных заместителей не компенсируется альтернативным влиянием гидрокси-, алкокси-, алкил-, амино- и других электронодонорных групп [2-4].

2,2-Диарил-1,1,1-трихлорэтаны получают согласно схеме, представленной на рис. 1.1 [4]:



где R = H, Cl, CH_3, OCH_3 , OC_2H_5, OH.

Рис. 1.1. Схема получения 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов

Диарилтрихлорэтановые соединения не используются в качестве мономеров, вследствие низкой термостойкости полимерных материалов, получаемых на их основе. Повышению термостойкости способствует наличие в ароматических структурах дихлорэтиленой или карбонильной групп [5].

В работе [6] рассматривается получение полиэфиркетонов реакцией нуклиофильного полинитрозамещения 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана и 4,4-динитробензофенона с ароматическими бисфенолатами в N-метил-2-пиролидоне ври 100 ^{0}C в течении 1 ч (рис. 1.2). Полученные таким образом полиэфиры и полиэфиркетоны представляют интерес в качестве конструкционных пластмасс и пленочных материалов, способных работать длительное время при 200^{0}C.

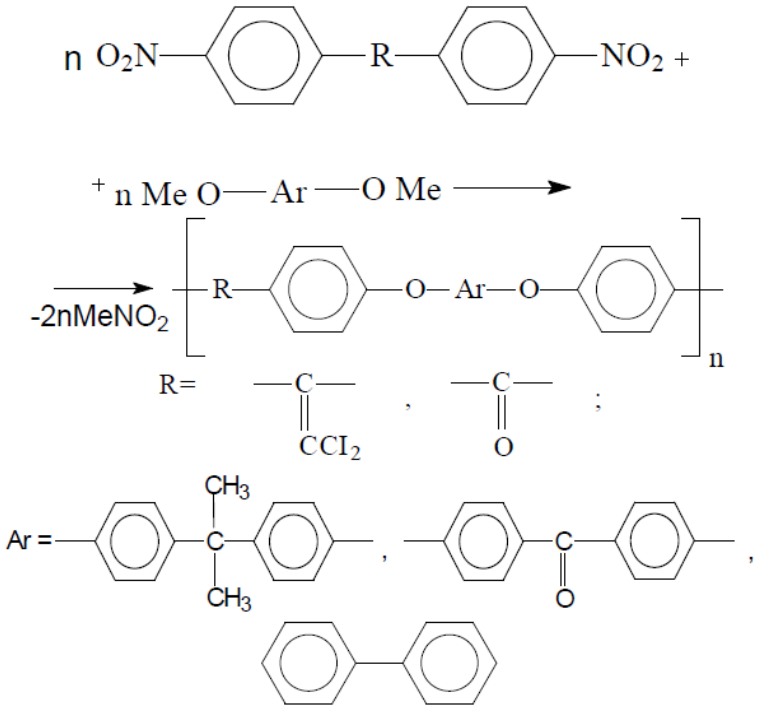


Рис. 1.2. Схема получения полиэфиркетонов из 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана и 4,4-динитробензофенона

Авторы работы [7] осуществили реакцию взаимодействия ароматических фенолов, содержащих дихлорэтиленовую, карбонильную и метилэтиленовую группировки с динитрофталиимидами. Реакцию проводили в ДМСО при температуре 50-70^{0}C в течении 2 ч. Полученные полиэфиримиды хорошо растворялись в органических растворителях и имели температуру размягчения 230-270 ^{0}C, а температуру разложения 410-480^{0}C.

В работе [8] рассмотрен синтез полихинозалонов на основе диаминопроизводных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов и дибензоксозинонов, который осуществлялся методом высокотемпературной каталитической

полициклоконденсации в М-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора при температуре 200°С. Все реакции синтеза полихинозалонов, протекали в гомогенных условиях и приводили к получению целевых полихинозалонов с выходами, близкими к количественному. Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа, составили 275-310°С, а температуры начала разложения 490-510°С. По термостойкости полученные полимеры превосходили известные полихонозалоны на 5-10°С. Полимерам содержащим 1,1-дихлорэтиленовые группы характерна высокая огнестойкость (КИ = 52), обусловленная высоким содержанием хлора.

Новые полиэфирамиды на основе производных хлораля, предложены в работе [9]. Одним из мономеров, представленным в исследовании, является 2,2-бис(3,4-диаминофенил)-1,1-дихлорэтен, который получают последовательным синтезом через конденсацию хлораля с хлорбензолом, нитрование полученного ДДТ, дегидрохлорирования, аминирования избытком аммиака и последующее восстановление.

Таким образом, изучение реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов является актуальной проблемой современной химии. Для изучения этого процесса, требуется рассмотреть наиболее распространенные реакции трансформации трихлорэтановой мостиковой группы.

1.1. Возможные пути превращения трихлорэтановой группы в 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанах

1.1.1 Реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в трихлорэтановой и дихлорэтеновой мостиковой группе

Атомы хлора в 1,1,1-трихлорэтановой и 1,1-дихлорэтиленовой мостиковых группах проявляют низкую активность по отношению к

нуклеофилам в реакциях замещения, которую увеличивает наличие у β-углеродного атома электроноакцепторной группы [10].

При нагревании с водным раствором КОН при 150 ºС 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтен не изменяется в течение 24 ч. Только при использовании спиртовой щелочи, атомы хлора в 1,1-дихлорэтиленовой мостиковой в группе подвергаются реакции нуклеофильного замещения. Обнаружено, что продукт реакции – дифенилуксусная кислота – образуется в результате промежуточной стадии синтеза эфира [11] (рис. 1.3):

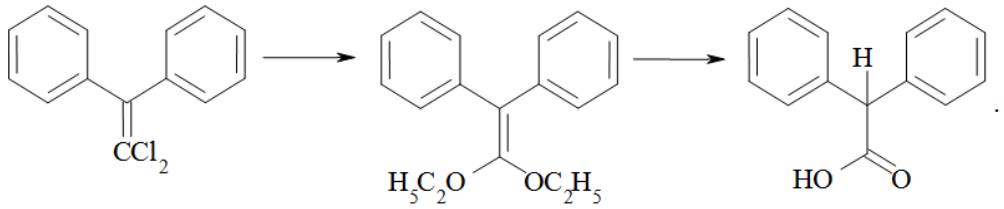


Рис. 1.3. Схема получения дифенилуксусной кислоты

Аналогичная реакция получения замещенных дифенилуксусных кислот описана в работах [12-13]. Гидролиз замещенного 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана протекает под действием щелочи в этиленгликоле при 130-160 ºС в течение 5.0 ч, в результате чего, образовывалась 4,4'-дихлордифенилуксусная кислота с выходом 65% [12]. Также реакцию проводили в этаноле под давлением при 150-160 ºС в течение 20 ч, выход 4,4'-диметилдифенилуксусной кислоты составил 12.7 % [13].

Реакция аммонолиза трихлорэтановой группы в 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтане амидом калия в жидком аммиаке описана в работе [14]. Первой стадией реакции является дегидрохлорирование с образованием 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтена. Исходя из того, что атом хлора переходит в анион хлорида и образуется C-N-связь, рассматривать взаимодействие аммиака с гем-дихлорвинильной группой как реакцию замещения, можно лишь формально. Авторы работы полагают, что вероятнее всего данная реакция протекает как ряд последовательных актов присоединения – отщепления с образованием

нитрильной группы (рис. 1.4). Конечный продукт реакции - нитрил 1,1-дифенилуксусной кислоты образуется с выходом 98 %.

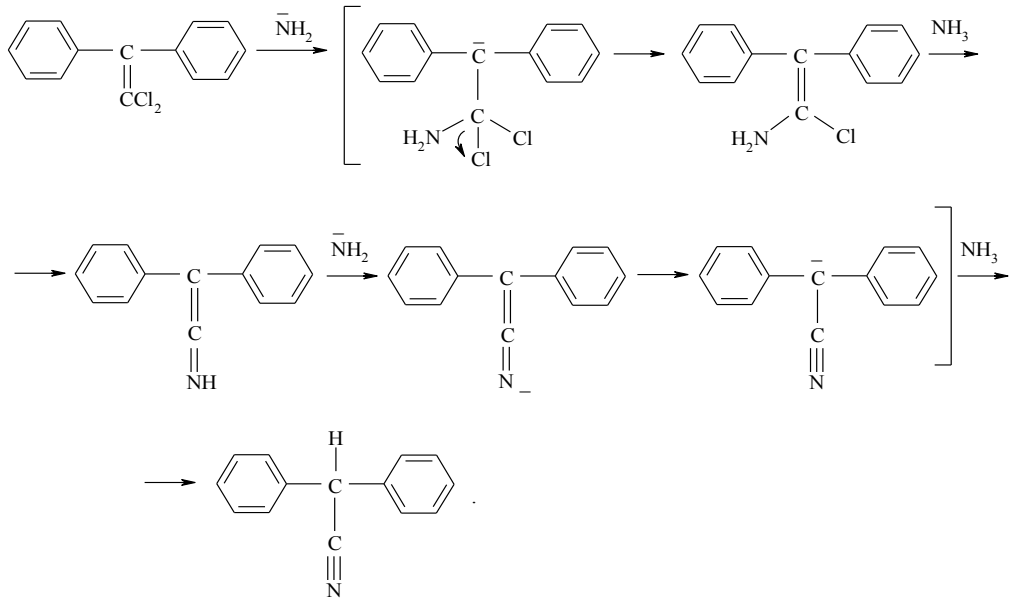


Рис. 1.4. Схема реакции аммонолиза трихлорэтановой группы в 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтане амидом калия в жидком аммиаке

В работе [15] описывается взаимодействие 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с фенолом при 150 ºС. Реакция протекает в течение 1.0 ч в присутствии хлорида цинка (II) в качестве катализатора. В процессе реакции образуется 1,1-бис(фенокси)-2,2-бис(4-хлорфенил)этилен с выходом 34.7 % (рис. 1.4).

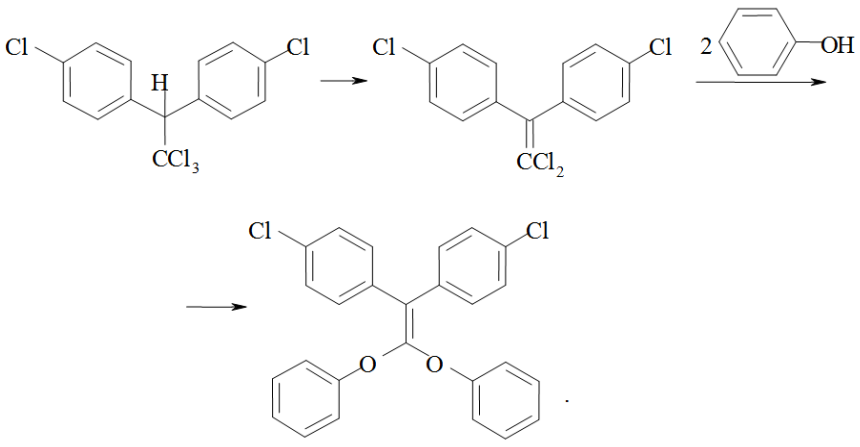


Рис. 1.5. Схема взаимодействия 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с фенолом

1.1.2. Восстановление

Способность к участию в реакциях восстановления хлорсодержащей мостиковой группы зависит от ряда факторов, таких как ее строения, наличия других функциональных групп, природы восстановителя. и от механизма реакции Реакции дегидрохлорирования, дехлорирования, перегруппировки являются наиболее общими побочными процессами при реакции восстановления [16].

В работе [17] изучено полярографическое восстановление 2,2-ди(4-R-фенил)-1,1,1-трихлорэтанов до соответствующих 2,2-ди(4-R-фенил)этанов. Потенциалы восстановления соединений (где R= -H, -CH_3, -Cl) относительно насыщенного каломельного электрода составляют -0.93; -0.91; -0.84 В, соответственно.

При взаимодействии с цинковой пылью в концентрированных серной [19] или соляной [18] кислотах протекает полное восстановление 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. Восстановление также осуществляется водородом в присутствии палладиевого катализатора [20].

В работе [21] изучался спектр факторов, влияющих на механическую деструкцию 2,2-бис(4-фенил)-1,1,1-трихлорэтана в присутствии CaO. Установлено, что через 12 ч размола на механической мельнице в присутствии оксида кальция происходит полное восстановление 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана до 2,2-бис(4-фенил)этана.

При 80-120^{0}C в смеси металлический цинк - соляная кислота проходит полное восстановление трихлорэтановой группы 2,2-ди(4-толил)-1,1,1-трихлорэтана [22].

В работе [23] приводится кипячение 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте при 100^{0}C, показано, что в трихлорэтановой мостиковой группе протекает реакция восстановления хлор-углеродных связей и образуется смесь соединений: 1-хлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана и 2,2-бис(4-хлорфенил)этана.

В работе [24] описано неполное восстановление 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана до 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтана. Продукт получали при кипячении субстрата с амальгированным алюминием в 90% этаноле в течение 3 ч.

Описано восстановление 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана до 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтана [25]. Реакцию проводили с порошкообразным нуль-валентным железом в анаэробных буферных водных растворах при 20 °C в присутствии неионного ПАВ Тритон х-114. Также, в качестве восстановителя, нуль-валентное железо используется для деградации остатков хлорорганических препаратов, включая 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан при восстановлении почв [26].

1.1.3. Окисление

Окисление в кетонные группировки 1,1-дихлорэтиленовых групп является наиболее изученным и распространенным процессом в ряду различных их превращений [27-28].

Арильные аналоги 1,1-дихлорэтена устойчивы к окислению азотной кислотой в мягких условиях. 2,2-Дифенил-1,1-дихлорэтен нитруется в бензольное кольцо дымящей азотной кислотой при -5°C в основном без изменения дихлорэтиленовой мостиковой группы. Продукт реакции - 2,2-бис(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен образуется с выходом 59 % [19].

При повышении температуры реакции или добавлении концентрированной серной кислоты образуются соответствующие бензофеноны. 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен окисляется смесью дымящей азотной кислоты и ледяной уксусной кислоты при 20°C до 4,4’-дихлорбензофенона [29] (рис. 1.6):

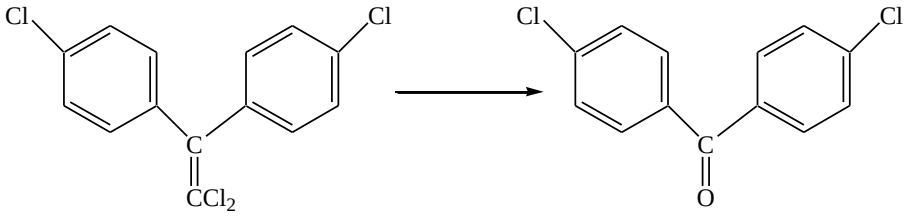
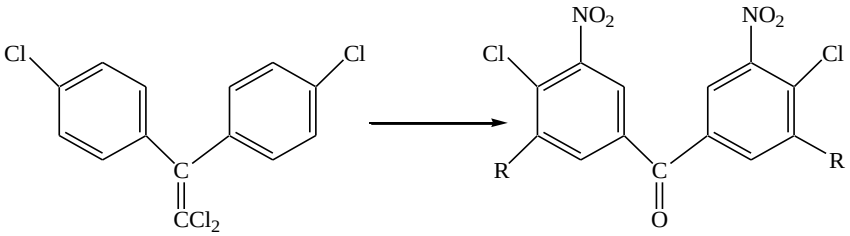


Рис. 1.6. Схема окисления 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен смесью дымящей азотной кислоты и ледяной уксусной кислоты

Окисление 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена смесью азотной и серной кислот при 80°С описано в работе [30]. Параллельно с протеканием реакции окисления дихлорэтеновой группы до карбонильной, идет нуклеофильное замещение атомов хлора в бензольном кольце с образованием 3,3’-динитро-4,4’-дихлорбензофенона. Использование концентрированных азотной и серной кислот при 100 °С в течение 4 ч приводит к образованию бис(3,5-динитро-4-хлор)бензофенона в течение с выходом 89.3 % [31] (рис. 1.7):



где R = H или NO_2.

Рис. 1.7. Схема получения бис(3,5-динитро-4-хлор)бензофенона

Хромовый ангидрид или соли хрома (VI) также широко используются при окислении данных соединений. Реакцию обычно проводят в уксусной кислоте при кипении с выходом целевого продукта, близким к количественному. Описано, например, окисление 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена [25] и 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена [32] хромовым ангидридом с выходами целевых бензофенонов 85 % и 95 % соответственно.

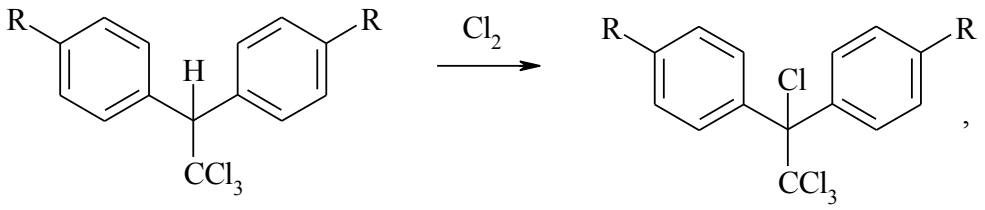
Окисление соединений с двойной связью проходит сравнительно легко. Гораздо труднее протекает превращение трихлорэтановой группы до карбонильной. Известно [33] окисление 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана до 4,4’-дихлорбензофенона 20-35 %-ной азотной кислотой при

170-180 °С и давлении 2.0-2.5МПа. Выход целевого соединения составляет 95 %.

В основу разработки [34] легло окисление 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана до 4,4’-дихлорбензофенона в метаноле при 260 °С в присутсвии гидрокисда натрия. Методов ВЭЖХ подтверждена 75 % конверсия субстрата в бензофенон.

1.1.4. Перегруппировки трихлорэтановой группы

Реакция замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов с хлором проходит по радикальному механизму, и приводит к образованию 2,2-диарил-1,1,1,2-тетрахлорэтанов (рис. 1.8):

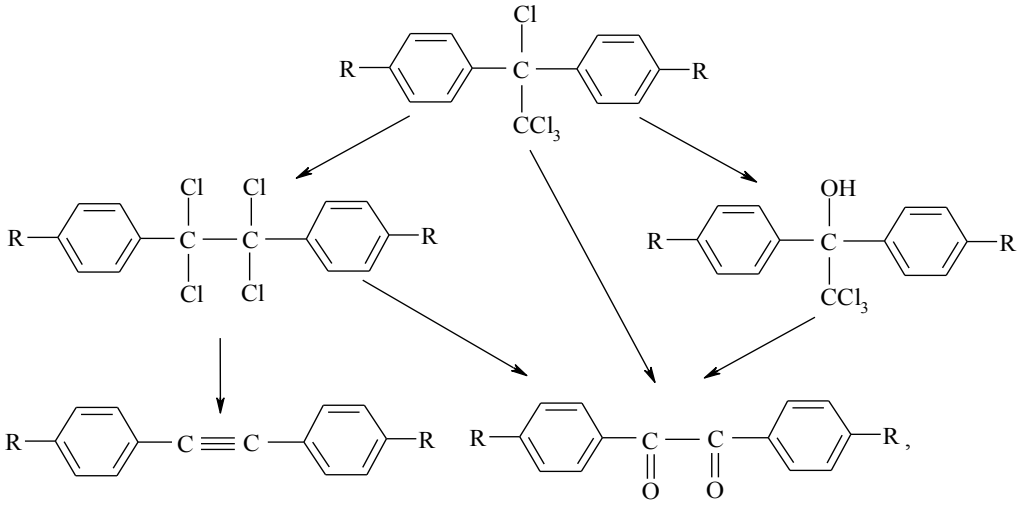


где R = H[35] и C1[36]

Рис. 1.8. Схема получения 2,2-диарил-1,1,1,2-тетрахлорэтанов

При кипячении 2,2-Дифенил-1,1,1-трихлорэтана в уксусной кислоте при 100ºС в течение 2 ч образуется 2,2-Дифенил-1,1,1,2-тетрахлорэтан с выходом 82 % [35]. Использование в качестве растворителей органических перекисей или четыреххлористого углерода приводит к образованию 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1,2-тетрахлорэтана с выходом 95% в течение 5 ч [36].

Из 2,2-диарил-1,1,1,2-тетрахлорэтанов возможно получить следующие соединения (рис. 1.9):



где: R =H [35,36] или Cl [37,38]

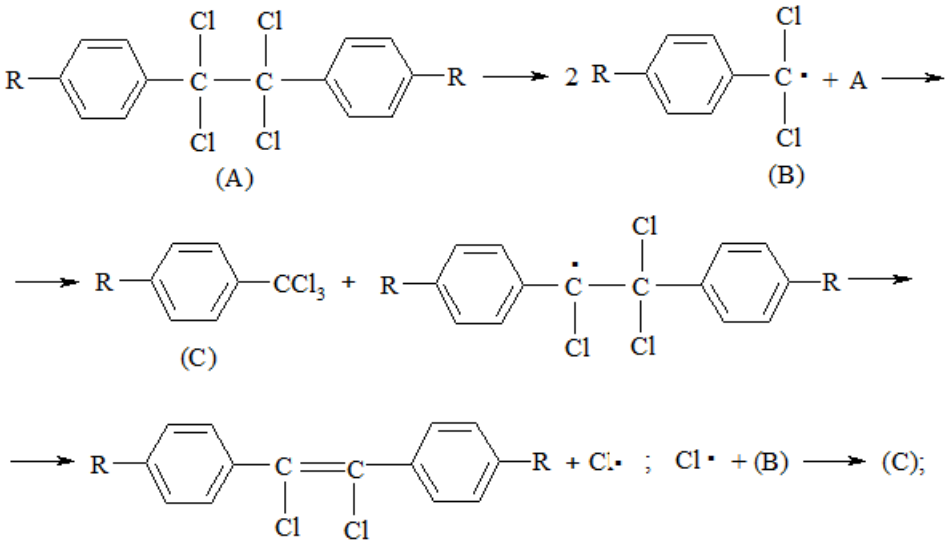
Рис. 1.9. Схема возможных преобразований 2,2-диарил-1,1,1,2-тетрахлорэтанов

1,2-Бис(4-хлорфенил)-1,1,2,2-тетрахлорэтан с выходом 85% получают при взаимодействии 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1,2-тетрахлорэтана с хлоридом железа (III) при 160°С [37]. Дегидрохлорированием 1,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,2,2-тетрахлорэтана цинковой пылью в ДМФА в течение 0.5 ч при температуре 140°С получают соответствующий симм-диарилацетилен с выходом 67-88 % [36].

4,4’-Дихлорбензил с выходом 60-65% образуется при взаимодействии 1,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,2,2-тетрахлорэтана с концентрированной серной кислотой при 165-170°С в течение 4-5 ч [38]. Процесс трансформации 2,2-Бис(4-хлорфенил)-1,1,1,2-тетрахлорэтан в 4,4’-дихлорбензил является одностадийным. Субстрат обрабатывался в течение 14 ч концентрированной H_2SO_4 при 90°С с выходом продукта 56% [39].

В работе [40] описано превращение 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1,2-тетрахлорэтана в 4,4’-дихлорбензил через стадию образования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанола-2. Субстрат реагирует в ДМФА с муравьиной кислотой, что ведет к образованию соответствующего карбинола с выходом 94%. 4,4’-Дихлорбензил обрабатывают серной кислотой при 20°С и выделяют продукт с выходом 39-45 %.

Описан пирролиз и дегалоидирование смесью железа и иодида калия в ДМФА замещенных 1,2-диарил-1,1,2,2-тетрахлорэтанов с образованием соответствующих 1,2-диарил-1,2-дихлорэтенов [35] (рис. 1.10). При пирролизе образуется продукт в цис-форме, а протекание химического дегалоидирования приводит к образованию смеси цис- и транс-изомеров.



где R=H или Cl.

Рис. 1.10. Схема преобразований 2,2-диарил-1,1,1,2-тетрахлорэтана

На основе 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана синтезированы 1,1,4,4-тетраарилбутины-2 (рис. 1.11).

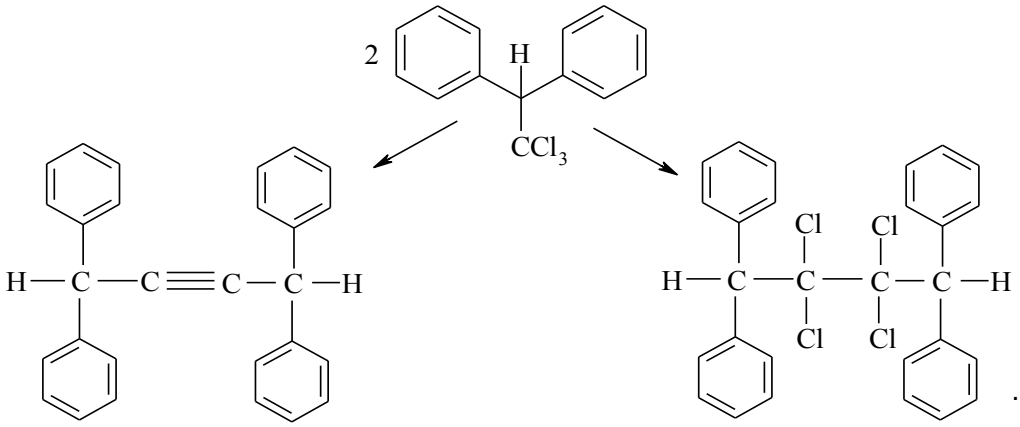
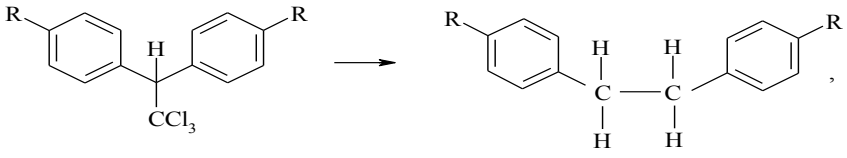


Рис. 1.11. Схема реакции димеризации 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана

На свинцовом катоде при нагревании электрохимическим дегидрохлорированием получен продукт димеризации. Реакция димеризации

2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана осуществляется при гидрировании на палладиевом катализаторе [41]. Данная реакция является первой стадией для синтеза кумуленов.

Восстановительная перегруппировка 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов под действием H_3CSiH при катализе $AlCl_3$ описана авторами работы [42] (рис. 1.12).



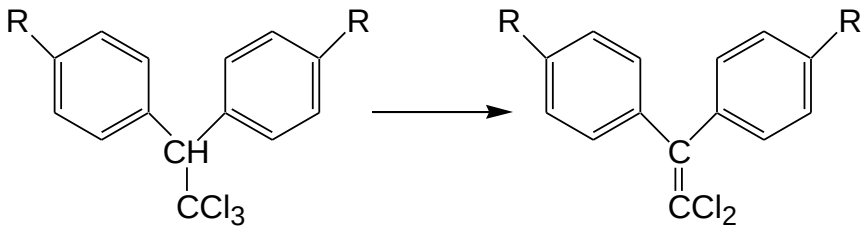
где R = Cl или CH_3.

Рис. 1.12. Схема реакции 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с H_3CSiH при катализе $AlCl_3$

Если R=H, образуется смесь продуктов: 1,2-дифенилэтана (60 %) и 1,2-дифенилэтилена (30 %).

1.1.5. Реакция дегидрохлорирования замещенных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов и возможные ее механизмы

Дегидрохлорирование (гидрогалоэлиминирование) замещенных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов является наиболее распространенной реакцией данных соединений и протекает по схеме, представленной на рис. 1.13. Продуктами являются соответствующие 1,1-дихлор-2,2-диарилэтилены.



где R= $-NO_2$, $-NH_2$, $-CH_3$, -OAlk, -OH, -Cl

Рис. 1.13.Схема реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов

Исследование новых способов гидрогалоэлиминирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов является практически значимым, т.к. на основе

замещенных 2,2-диарил-1,1-дихлорэтенов можно синтезировать значительно более термостойкие полимеры.

Замещенные 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтаны получают реакцией конденсации ароматических соединений с альдегидом трихлоруксусной кислоты (хлоралем) в присутствии различных кислотных катализаторов. Обычно, данная реакция используется, преимущественно, для получения спиртов, однако, чаще всего используется реакция дегидрохлорирования полученных соединений, которая приводит к продуктам с 1,1-дихлорэтиленовой группой, имеющей очень высокую стойкость к термическому разложению, но обладающей при этом высокой реакционной способностью. Эти свойства 1,1-дихлорэтиленовой группы являются востребованными в сфере производства новых термопластических масс, а также в тонком органическом синтезе, где эта группа служит основной мишенью для окисления, что позволяет получать замещенные производные бензофенонов.

Таким образом, реакция превращения 1,1,1-трихлоргруппы в 1,1-дихлоргруппу является промышленно значимой и наиболее распространенной реакцией для замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов.

Разработано два основных метода гидрогалоэлиминирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов [43-45]. Первый осуществляется по средствам термического отщепления в присутствии катализатора, идет по радикальному механизму и при значительной температуре. Второй представляет собой отщепление при взаимодействии с неорганическими или органическими основаниями, и может осуществлять по нескольким механизмам.

1.1.5.1. Разнообразие реагентов для реакции дегидрохлорирования

В роли дегидрохлорирующих агентов при взаимодействии с 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанами могут выступать безводные алкоголяты щелочных металлов, твердые щелочи и водные и органические растворы, нитриты и

галогениды щелочных металлов, органические основания, такие как пиридин, анилины, диметиланилин.

Одним из наиболее распространенных агентов является спиртовая щелочь. Реакция проводится в низших алифатических спиртах при кипении реакционной смеси. Средняя продолжительность реакции 1-4 ч в зависимости от температуры. Выход продукта, например 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтилена, составляет 90% [46].

Проведено дегидрохлорирование 1,1-бис(галогенфенил)-2,2,2-трихлорэтанов водным раствором гидроксида щелочного металла в присутствии агента межфазного переноса - хлорида диметилбензиллауриламмония [47], реакцию проводят при 90 - 105ºС с выходом продукта 80%.

В исследовании [48] реакция гидрогалоэлиминирования осуществлялялась при взаимодействии субстратов с алкоголятами щелочных металлов. В работе указывается, что дегидрохлорирование 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана третбутилатом, метилатом и этилатом калия протекает по механизму E2 со значительным вкладом E1cB.

В работе [49] дегидрохлорирующим агентом является газообразный хлор. 2,2-Бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан переходит в 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен при температуре 95-100^{0}С с выходом 95-96%.

Реакция дегидрохлорирования 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-ионом изучалась в водных мицеллярных растворах N-гексадецил-N,N-диметил-3-аммоний-1-пропансульфоната, SB3-16, в присутствии высоких и умеренно высоких концентраций различных электролитов. Установлено, что при этих концентрациях, природа аниона, который поступает из соли, влияет не только на скорость реакции, но и на чистоту продукта [50].

В работе [51] в раствор 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в диэтиловом эфире добавляли раствор гидроксида натрия в течение 3 и 5 ч. Растворы экстрагировали гексаном, экстракты промывали деионизированной

водой. Полное преобразование субстрата в 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен были подтверждены данными ГЖХ-анализа.

Проводилась реакция дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в ацетонитриле, тетрагидрофуране, гексане при 20^0С [52]. Авторы исследования предполагают, что в менее полярных растворителях механизм реакции будет преходным E1cB - E2, а при повышении полярности процесс смещается в сторону E1cB. Такое предположение подтвержатеся шестикратным снижением скорости реакции при переходе от ацетонитрила к гексану.

В работах [53-54] рассмотрено использование анионов солей в апротонных диполярных растворителях в качестве дегидрохлорирующих агентов. Установлено, что анионы солей обладают большой активностью в реакциях дегидрохлорирования. В работе [55] проводилось исследование реакции дегидрохлорирования 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в ДМФА при 100^0С. Изученные анионы солей, используемых авторами в качестве дегидрохлорирующих агентов, можно расположить в ряд по убыванию их активности: $NO_2^- = F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

2,2-Бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена с выходом 95% образуется при взаимодействии соответсвующего субстрата с оксидом калия в ДМФА при 20^0С в течение 1 ч [56]. Использование ацетата калия в ДМФА в качестве дегидрохлорирующего агента приводит к образованию продукта с выходом 80 % в течение 3 ч [57]. С выходом 88 % в ацетоновом растворе перманганата калия при 40^0С образуется 2,2-бис(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен [58].

Авторы работы [59] синтезируют 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтены взаимодействием 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с бромом в CCl_4 при облучении в атмосфере азота. Установлено, что реакция протекает по свободно-радикальному механизму. Повторение эксперимента в токе кислорода приводит к образованию производных бензофенона вследствие окисления мостиковой группы.

Авторами работы [60] описано применение в качестве дегидрохлорирующего агента для гидроксипроизводных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана метиламина при 15-100 ºС и давлении 0.35-1.4 мПа или же смеси метиламина с галоидами щелочных металлов или аммония в том же количестве, что и для вышеописанных химических процессов. Сама реакция при этом завершается за 0.5-6 ч. в зависимости от выбранной температуры, а максимальный выход для дигидроксипроизводного составляет 98 %.

1.1.5.2. Кинетические исследования реакции дегидрохлорирования замещенных 2,2-диафенил-1,1,1-трихлорэтанов

В литературе существует ряд публикаций, посвещеных исследованию кинетики реакций дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов. В работе [61] приведены данные по кинетике реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана (R=-H) метилатом изо-пропилатом натрия в соответствующих спиртах при 30-50 °С. Обнаружено, что реакция имеет первый порядок по исходному соединению и по основанию. Определена зависимость активационпых параметров реакции от природы растворителя

Авторами работ [47, 62] изучена кинетика реакции дегидрохлорирования 2,2-бис(4-хлорфепил)-1,1,1-трихлорэтана (R=-C1) и его аналога, дейтерированного по β-углеродному атому, метилатоми этилатом натрия в соответствующих спиртах. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса, кинетический изотопный эффект (КИЭ) реакции. Например, при использовании этилата натрия при 45°С значение КИЭ составляет 3.4 [47]. Экспериментальные результаты, полученные в данной работе, согласуются с механизмом Е2. Наличие кинетического изотопного эффекта свидетельствует о переходе протона к основанию на стадии, определяющей скорость реакции.

В работе [63] приводятся данные, согласно которым механизм реакции – карбанионный (E1cB). При этом стадия отрыва протона основанием является

необратимой и лимитирующей. Образовавшийся карбанионбыстро отдает хлорид-ион. Кроме метилата и этилата натрия авторами работы в качестве реагента использован фенолят натрия в метаноле. Значения КИЭ в ряду метилат - этилат - фенолят составляют соответственно 5.4; 3.4; 6,3 (при 45°С). Определена зависимость КИЭ от силы основания. Если отрыв протона является лимитирующей стадией, максимальная величина КИЭ (6.3) должна наблюдаться при равенстве pK_a субстрата и сопряженной основанию кислоты. Исходя из полученных данных, значение $pK_я$ соединения (R = -С1) должно быть близко к pK_a фенола и равно 16 ± 1. Авторами получено значение pK_aфенола, равное 15.8.

В работе [64] определены активационные параметры реакции и зависимость КИЭ от температуры. Изменения энергии активации при изотопном замещении для различных оснований близки к 4.8 кДж/моль, при этом зависимость ln$k$ от обратной температуры строго линейна. Энергия активации и энтальпия активации для метилата и этилата натрия примерно равны и составляют 75.2-80.5 кДж/моль, энтропия активации имеет значение 33.1 и 22.6 Дж/(моль×К) соответственно для метилата иэтилата натрия.

В работе [65] изучено дегидрохлорирование соединения (R= -С1) метилатом н этилатом натрия в дейтерированных спиртах при 25-35°С. Реакция проходит согласно механизму Е1сВ с ковалентным переходным состоянием.

Авторами работы [66] изучено влияние добавок воды на протекание реакции дегидрохлорирования соединения (R = -С1) метилатом и этилатом натрия в соответствующих спиртах. Обнаружено, что скорость реакции, протекающей по механизму Е2, падает при увеличении содержания воды в спирте. Результаты объясняются тем, что алкоголят более реакционноспособен, чем ионная пара или гидроксигруппа. Измерены скорости реакции в чистых спиртах и их смесях с диоксаном. Путем экстраполяции к чистому диоксану найден порядок нуклеофильности протона в этой Е2-реакции: -OC_2H_5> -ОСНз > -ОН, который совпадает с порядком нуклеофильности углерода, а не с

порядком основности алкоксидных ионов. Авторы полагают, что это является веским аргументом в пользу того, что механизм E2C осуществляется в реакциях элиминирования, катализируемых слабыми основаниями, но сильными углеродными нуклеофилами.

В работе [67] изучались реакции дегидрохлорированиеи гидролиза соединения (R = -C1) гидроксид-ионом при 90°C. Установлены термодинамические характеристики процесса. Показано, что данные реакции успешно протекают в широком диапазоне pH.

Для определения механизма изучаемой реакции дегидрохлорирования требуется подробнее рассмотреть все возможные механизмы данного процесса.

1.1.5.3. Механизм E1

Механизм E1 - это двухстадийный процесс, в котором лимитирующей стадией является ионизация субстрата с образованием карбкатиона. Применительно к реакциям дегидрохлорирования карбкатион является трехвалентным, имеет во внешней электронной оболочке секстет электронов и, следовательно, находится в sp^2 состоянии.

Карбкатион быстро отдает β-протон основанию, в качестве которого часто выступает растворитель (рис. 1.14).

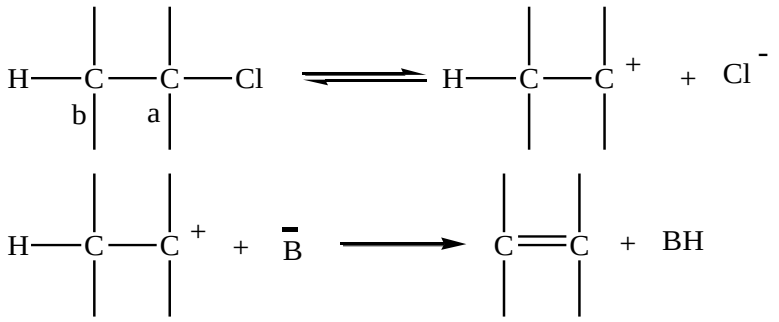


Рис. 1.14. Схема механизма E1 реакции дегидрохлорирования

Как правило, механизм E1 реализуется без добавления основания. Механизм E1 конкурирует с механизмом S_N1 точно так же, как и механизм E2 конкурирует с механизмом S_N2 [43]. Реакции, идущие по механизму E1

нестереоспецефичны, характеризуются способностью карбокатиона принимать устойчивую конформацию перед отщеплением протона.

Протекание реакции по механизму E1 подтверждается следующими данными [68-71]. По отношению к субстрату реакция будет является реакцией второго порядка. В уравнении скорости не фигурирует растворитель, даже если он участвует в лимитирующей стадии, т.е. добавление небольшого количества сопряженного растворителю основания не приводит к росту скорости химической реакции. Многие реакции, протекающие по механизму E2 и проводимые в условиях псевдопервого порядка на системах, собой анти-процесс, образуя олефины путем удаления цис-водорода. Поскольку стерическая природа водорода в таком случае не имеет значения, то, согласно правилу Зайцева, преимущественно образуется более устойчивый олефин. Если в качестве интермедиатов образуются карбокатионы, то в случае подходящих субстратов можно ожидать перегруппировку, что и наблюдается в реакциях элиминирования E1. Точно так же, как и в реакциях S_N1, в механизме E1 могут участвовать контактные ионные пары. Образование ионных пар наиболее выражено в недиссоциирующих растворителях: менее всего в воде и более всего в этаноле.

1.1.5.4. Механизм E1cB

Реакции, проходящие по механизму E1cB встречается реже, чем описанные выше типы реакций элиминирования, т.к. согласно расчетам, энергия активации для механизма E2 ниже примерно на 30-60 кДж/моль. При механизме E1cB сначала протекает отщепление протона, а затем галогена. Вследствие того, что интермедиатом является карбанион, т.е. отрицательно заряженная частица с неподелённой электронной парой, механизм называется карбанионным [43, 72-74] (рис. 1.15).

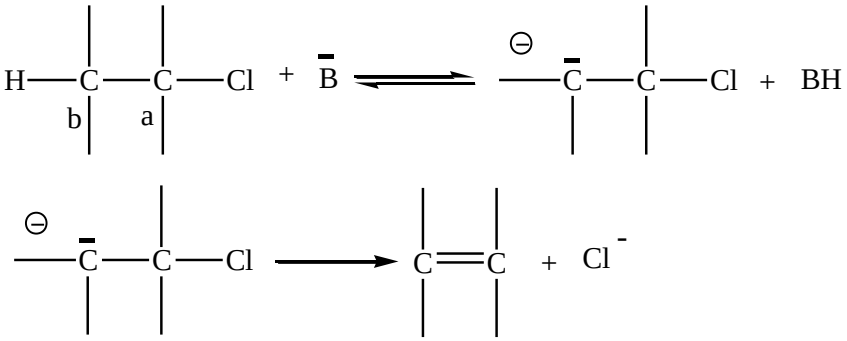


Рис. 1.15. Схема механизма E1cB реакции дегидрохлорирования

Обозначение механизма символом E1cB отражает участие в реакции сопряженного субстрату основания, которое выталкивает уходящую группу. Механизм E1cB так же может конкурировать с S_N2 [76].

При карбанионном механизме различают три крайних случая [77].

1. Переход карбаниона в исходное соединение происходит быстрее, чем в продукт, что делает первую стадию обратимой. Такой случай обозначается как $(E1cB)_R$.

2. Образование продукта из карбаниона происходит быстрее, чем его возврат в исходное состояние, т.е. первая стадия является медленной, но, по существу, необратимой. Такие реакции обозначаются (E1cB).

3. В третьем случае образование карбаниона проходит быстро и, практически, необратимо, после чего он медленно переходит в продукт. Такой случай характерен для наиболее устойчивый карбанионов и обозначается $(E1)_{анион}$.

Поскольку сродство к электрону атома углерода мало, относительная стабильность карбанионов тем больше, чем более делакализован отрицательный заряд атома углерода. Делакализация заряда происходит в том случае, если рядом с отрицательно заряженным атомом углерода имеются ароматические ядра или заместители с π-связями. Кроме того, на устойчивость карбаниона влияет полярность растворителей [78]. По механизму E1cB, в большей степени, будут реагировать субстраты, имеющие слабый нуклеофил и кислый водород.

В пользу этого механизма свидетельствуют следующие данные [79]. Кинетический изотопный эффект не будет обнаруживаться у соединений, дейтерированных по β-углеродному атому. Реализация данного механизма возможна только в случае образования стабильного карбаниона.

1.1.5.5. Механизмы E2 и E2C

Механизм бимолекулярного элиминирования предполагает включение в стадию, ответственную за скорость процесса, двух молекул (субстрата и реагента) [43] (рис. 1.16).

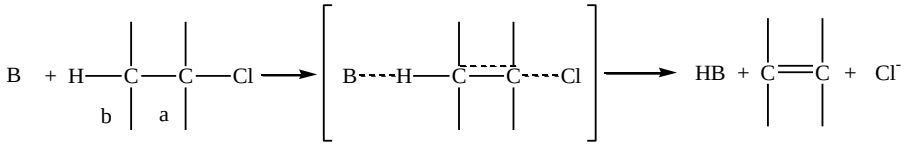


Рис. 1.16. Схема механизма E2 реакции дегидрохлорирования

Данный процесс является согласованным (одноступенчатым), проходит через одно переходное состояние и характеризуется кинетикой второго порядка: первым - по субстрату и основанию. Он аналогичен реакциям, протекающим по механизму S_N2. Данные механизмы являются конкурирующими и во многих случаях осуществляются одновременно [80-81].

Относительно субстрата атака может проходить по двум основным направлениям: 1) реагент с неподеленной парой электронов действует как нуклеофил, атакуя углерод 2)реагент действует как основание, атакуя водород. Как и в механизме S_N2, уходящая группа может иметь положительный заряд или быть нейтрально заряженной, а основание иметь отрицательный заряд или быть нейтральным.

На протекание реакции по механизму E2 указывают следующие признаки: соответствие кинетических данных реакциям первого порядка; наличие кинетического изотопного эффекта с величиной 3-8 при замене атома водорода, являющегося уходящей группой на дейтерий.

Однако самым убедительным доказательством протекания реакции по механизму Е2 является ее стереоспецефичность: в переходном состоянии пять атомов, участвующих в реакции, должны лежать в одной плоскости, что достигается двумя путями. Группы Н и С могут находиться в транс-положении друг к другу и тогда угол между ними составляет 180°, что соответсвует анти-перипланарной конформации, и элиминирование носит название анти-элиминирования. Если группы Н и С находятся друг к другу под углом 0° (в цис-положении), то конформация называется син-перипланарной (син-элиминирование, группы Н и С уходят в одном направлении). Анти-элиминирование намного предпочтительнее, так как конформация является более энергетически выгодной [80, 82].

Реакция элиминирования, проходящая по механизму Е2, для некоторых алкилгалогенидов будет проходить быстрее, если на них действовать не сильными основаниями, а такими слабыми основаниями как Cl^- или PhS в апротонных диполярных растворителях [83]. Для объяснения данных предложен промежуточный механизм бимолекулярного элиминирования, при реализации которого, в переходном состоянии основание взаимодействует как с α-, так и с β-углеродным атомом [84] (рис. 1.17).

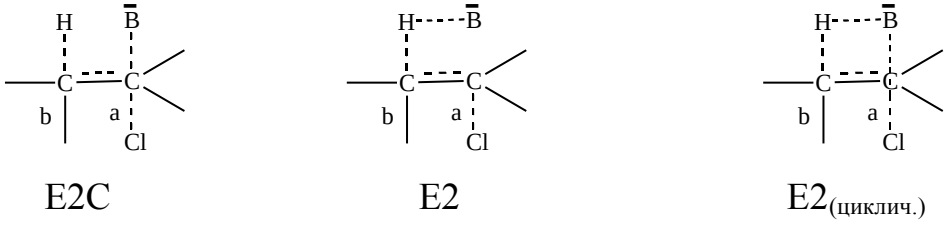


Рис. 1.17. Спектр промежуточных механизмов Е2

В начале этой последовательности лежит механизм, называемый Е2С, в переходном состоянии которого основание взаимодействует с α-углеродом [85]. Данный процесс реализуем при участии сильных нуклеофилов, проявляющих слабые основные свойства. Обычный механизм бимолекулярного элиминирования характерен для сильных оснований. Переходное состояние между двумя этими случаями представлено на схеме 1.12 как Е2 (циклич.).

Хотя механизм E2C спорный, но в его пользу говорят следующие факты. Протеканию реакции благоприятствуют подвижные уходящие группы, а так же диполярные апротонные растворители.

1.1.5.6. Влияние различных факторов на спектр механизмов E1 - E2 - E1cB

При рассмотрении трех механизмов элиминирования следует понимать, что сходств между ними больше чем различий. Механизмы отличаются друг от друга последовательностью расщепления C-H и C-Cl связей. Вследствие этого, достаточно сложно различать механизмы элиминирования применительно к конкретным реакциям. Для того, чтобы отнести реакцию к тому или иному механизму требуется изучение кинетики этой реакции, изотопных эффектов, определение влияния заместителей и природы растворителя, оценка термодинамических параметров процесса, а так же проведение квантово-химических расчетов.

Исходя из литературных данных [86], можно указать следующие общие закономерности процесса дегидрохлорирования. Хлористый водород легче отщепляется, когда у α-углеродного атома находится больше галогенов. По этой причине 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны легко дегидрохлорируются. β-Арильные группы, содержащие электроноакцепторные заместители, увеличивают скорость реакции и сдвигают механизм реакции в сторону E1cB за счет стабилизации карбаниона; а содержащие злектронодонорные заместители соответственно снижают ее [87].

В реакциях, протекающих по механизму карбкатионного элеминирования в качестве основания выступает растворитель, поэтому добавление основания сдвигает механизм в сторону бимолекулярного элиминирования. Однако, механизм E2 можно исключить если при добавлении небольшого количества сопряженного основанию растворителя, не наблюдается увеличения скорости реакции. Сдвиг в сторону E1cB идет с повышением силы и концентрации основания. Однако слабые основания в биполярных апротонных растворителях

также эффективны (механизм E2C). Повышение полярности растворителя приводит к увеличению скорости любой реакции, включающей ионные интермедиаты. Повышение температуры увеличивает скорость реакции элиминирования, причем оно преобладает над замещением, поскольку энергия активации в реакции элиминирования выше, чем в реакции замещения.

1.1.6. Взаимодействие 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами щелочных металлов

Согласно литературным данным, в апротонных диполярных растворителях нитрит-ион проявляет основные свойства и, соответственно, дегидрохлорирующего агента. Также он может выступать в роли амбидентного нуклеофила, способного реагировать как по атому кислорода, так и по атому азота. В апротонных диполярных растворителях нитрит-ион реагирующим преимущественно атомом кислорода, т.е. выступает в роли нуклеофила.

Авторами работ [88-90] впервые рассмотрено взаимодействие 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях (N-МП, ДМАА, ДМСО, ДМФА). В ходе исследований показано, что в зависимости от природы заместителей в субстрате продуктами являются замещенные 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтены или бензофеноны, что явилось неожиданным результатом, т.е. имеет место трансформация дихлорэтиленовой мостиковой группы в карбонильную. Необходимым условием для протекания реакции является наличие электроноакцепторной нитрогруппы в ароматическом кольце.

Реакция протекает по схеме, представленной на рис. 1.18.

I а-ж II а-ж

I: R= 4-Cl (а), H (б), 4-CH_3 (в), 4-OCH_3 (г), 4-OH (д), 4-NO_2(е), 3-NO_2 (ж);
II: X = CCl_2 (II а-д), O (II е, ж).

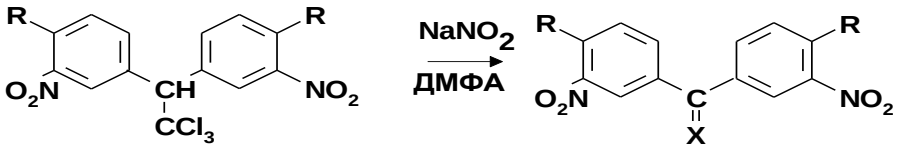
Рис. 1.18. Взаимодействие 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях

Смена растворителя в ряду апротонных диполярных растворителей и реагента ($NaNO_2$ или KNO_2) не изменяли закономерности протекания процесса.

При взаимодействии соединений (I а-д) с $NaNO_2$ при температуре 60-140 ^{0}C и мольном соотношении субстрат : NaNO2 : ДМФА = 1: 1-15 : 20 - 40 осуществляется дегидрохлорирование трихлорэтановой мостиковой группы с образованием замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтеленов (II а-д) с выходом 95- 98% [91].

В соединениях (I е, ж) трихлорэтановая группа трансформируется в карбонильную вследствие наличия электроноакцепторных нитрогрупп. 4,4’-Динитробензофенон с выходом 96 - 98% образуется из соединения (I е), 3,3’-динитробензофенон из соединения (I ж) с выходом 95%. Таким образом, неожиданными результатами исследования взаимодействия нитрозамещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов в среде ДМФА с нитритами щелочных металлов является преобразование дихлорэтиленовой мостиковой группы в карбонильную [92].

Показано, что на продукт дегидрохлорирования влияет оказывает природа заместителя, находящегося в орто-положении к нитрогруппе (рис. 1.19).



III а-г IV а-г

III: R= 4-Cl (а), 4-OH (б), 4-CH_3 (в), -OCH_3 (г);
IV: X= O, R = а, б;
IV: X=CCl_2, R =в, г.

Рис. 1.19. Взаимодействие нитрозамещенных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях

Многообразие превращений наблюдается при взаимодействии 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с $NaNO_2$. Наличие в молекуле соединения (III а) нескольких реакционных центров, связанных с атомами хлора (β-углеродный атом трихлорэтановой мостиковой группы, 4- и 4'-углеродные атомы бензольных колец), определяет возможные направления протекания реакции. В исследованном процессе имеют место реакции дегидрохлорирования, образования карбонильной группы из дихлорэтеновой, а также нуклеофильное замещение связанных с бензольным кольцом атомов хлора на гидроксигруппы. Продуктом реакции при температуре 100-130^oC 2,2-бис(3-нитро-4-хлофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия в ДМФА является, 3,3'-динитро-4,4'-дигидрокси-бензофенон (IVа) с выходом 93- 95% [93].

В продолжение этих исследований в работе [94] для интерпретации экспериментальных данных по взаимодействию 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-бис(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом натрия в ДМФА полуэмпирическим методом АМ 1 рассчитаны квантово-химические характеристики молекул исходных, промежуточных соединений и переходных состояний, что позволило предположить механизм данного процесса.

На основании проведенных расчетов, в указанной работе делается предположение, что превращение 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-

трихлорэтана в 3,3’-динитро-4,4’-дигидроксибензофенон наиболее вероятно проходит согласно схеме, представленной на рис. 1.20.

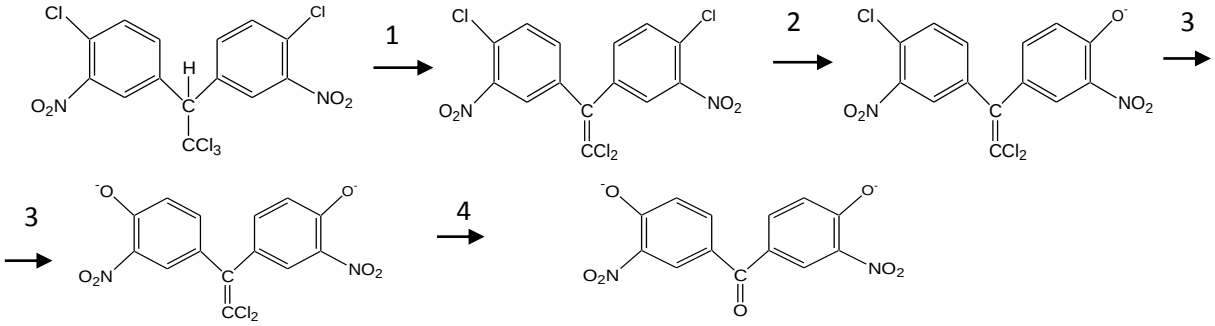


Рис. 1.20. Схема превращения 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в 3,3’-динитро-4,4’-дигидроксибензофенон

В результате трансформаций образуется 2,2-бис(3-нитро-4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтилен, находящийся в условиях реакции в виде дифенолята. Последний реагирует с нитрит-ионом, образуя 3,3’-динитро-4,4’-дигидроксибензофенон. Для подтверждения возможности данного превращения была проведена реакция 2,2-бис(3-нитро-4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтена с нитритом натрия в ДМФА. При температуре 120-130^{o}C в течение 6-8 ч образуется 3,3’-динитро-4,4’-дигидроксибензофенон с выходом 91-95%. Не высокую скорость реакции можно объяснить тем, что лимитирующей стадией процесса, вероятно, является образования дифенолята исходного соединения. Преобразование 2,2-бис(3-нитро-4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтена в 3,3’-динитро-4,4’-дигидроксибензофенон включает ряд стадий, последовательность которых предсказать достаточно сложно.

Таким образом, в литературе имеется ограниченные данные о реакции дегидрохлорирования замещённых диарилэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях. Не изучены кинетические и термодинамические характеристики данной реакции, отсутствуют данные о предполагаемом механизме взаимодействия. Не проведен анализ связи между структурой субстратов, природой реагента (нитрит- и галогениданионы) и их реакционной способностью.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Дегидрохлорирование 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных

Спектр дегидрохлорирующих агентов 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов обширен и включает в себя безводные алкоголяты щелочных металлов, твердые щелочи и их растворы в воде или органических растворителях, такие органические основания как пиридин, ароматические и алифатические амины [95, 96].

Разработка эффективного способа дегидрохлорирования замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов на основе изучения закономерностей процессов и данных о механизме реакции дегидрохлорирования представляет определенный научный и практический интерес.

2.1.1. Применение межфазного катализа в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных

Практический интерес представляет проведение реакции в водных растворах щелочи в присутствии катализатора межфазного переноса - хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ).

Нами изучен процесс дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в водном растворе KOH в присутствии катализаторов межфазного переноса, например ТЭБАХ (рис. 2.1). Исследовано влияние концентрации KOH и температуры на выход и чистоту продукта [97].

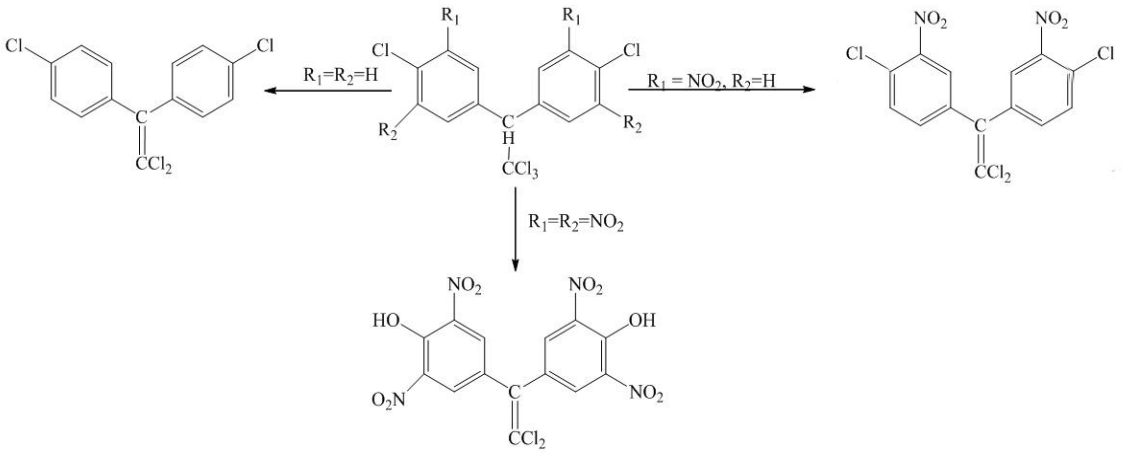


Рис 2.1. Схема взаимодействия 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных в водном растворе KOH в присутствии ТЭБАХ

Условия проведения реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и выход продукта представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Влияние температуры и концентрации гидроксида калия на реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана ([ТЭБАХ] = 1% от массы исходного соединения)

Концентрация водного раствора KOH, %	Температура, °C	Время, ч	Выход %
20	60	7.5	87.5
30	60	4.5	93.2
40	60	1.2	98.2
50	60	1.0	98.4
50	20	10.0	40.1
50	40	3.2	92.1
50	70	0.6	98.2
50	80	0.5	87.2
50	100	0.4	81.2

Показано, что дегидрохлорирование 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана при концентрации KOH в пределах 40-50%, температуре 60-70°C в течение 0.6-1.2 ч приводит к образованию 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена с выходом более 98 %. Дальнейшее увеличение температуры

приводит к переходу продукта в расплав, что снижает его выход из-за необходимости дополнительной очистки и сложности выделения.

Дегидрохлорирование 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает при температуре 80-90 °С в 30-40% водном растворе гидроксида калия (табл. 2.2). При повышении концентрации щелочи до 50% и температуры до 100 °С происходит осмоление реакционной смеси.

Таблица 2.2

Влияние температуры и концентрации гидроксида калия на реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана ([ТЭБАХ] =1% от массы исходного соединения)

Концентрация водного раствора KOH, %	Температура, °С	Время, ч	Выход %
20	90	3.1	91.4
30	90	2.0	97.4
40	90	1.6	97.6
50	90	0.5	осмоление
30	20	8.2	20.3
30	40	4.2	90.1
30	60	3.0	90.2
30	80	2.2	97.7
30	100	0.5	осмоление

При использовании в качестве субстрата 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, на ряду с реакцией дегидрохлорирования протекает нуклеофильное замещение атомов хлора в бензольном кольце на гидрокси-группу. Данная трансформация объясняется дополнительной активацией атомов хлора соседними нитро-группами. Продуктом реакции в 30%-ном растворе KOH при 40-60°С является 2,2-бис(3,5-динитро-4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 88-90 % (табл. 2.3).

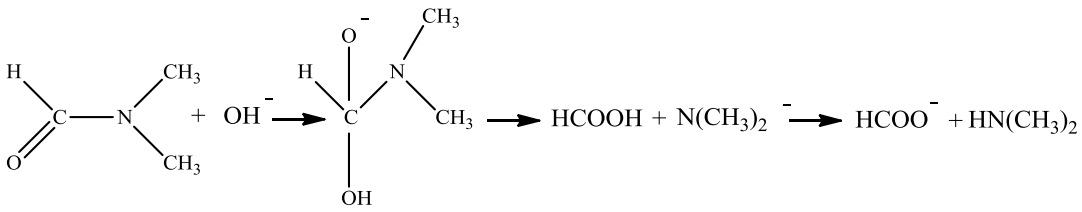
Таблица 2.3

Влияние температуры и концентрации гидроксида калия на реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана ([ТЭБАХ] =1% от массы исходного соединения)

Концентрация водного раствора KOH, %	Температура, °C	Время, ч	Выход %
20	30	2.8	81.1
30	30	2.1	85.4
40	30	1.9	70.2
30	40	1.7	88.6
30	50	1.5	89.1
30	60	1.2	90.2

2.1.2. Взаимодействие 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных аналогов с системой щелочь-амидный растворитель

Известно, что в среде амидных растворителей в присутствие щелочи атом галогена в активированных галогенбензолах может замещаться на диметиламиногруппу. Гидролиз амидов кислот под действием основания идет согласно схеме:



Нами рассмотрена трансформация 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных в системе щелочь-амидный растворитель в интервале температур 40-140°C (рис. 2.2).

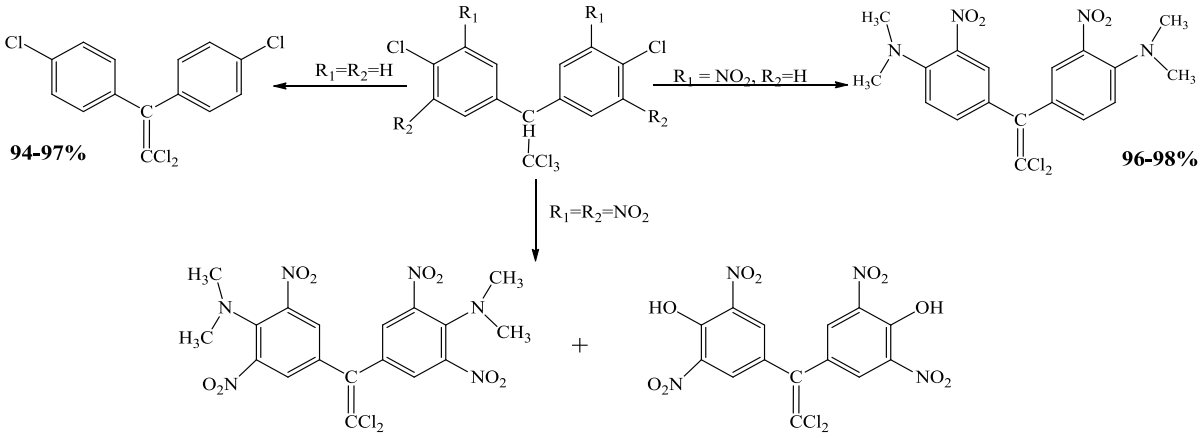


Рис 2.2. Схема взаимодействия 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных со щелочью в ДМФА

Дегидрохлорирование 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана КОН в ДМФА при 70^0С приводит к образованию 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена с выходом 94-97%. Повышение температуры до 140^0С не оказывает существенного влияния на выход продукта (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Влияние температуры на реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (исходное соединение : КОН = 1:5, моль)

Температура, ^{o}С	Время, ч	Выход %
40	4.5	78.2
50	3.4	89.1
70	2.5	96.7
90	1.8	92.4
120	0.8	93.2
140	0.4	91.6

Наличие нитрогрупп в молекуле 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана приводит к тому, что помимо реакции дегидрохлорирования, происходит нуклеофильное замещение связанных с углеродами бензольных колец атомов хлора на диметиламиновые группы.

Нами разработан новый высокоэффективный способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий

минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с высоким выходом и высокой степенью чистоты [98].

Реакцию проводят при температуре 40-100°С и мольном соотношении 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан : NaOH (KOH) : ДМФА (ДМАА) = 1 : 4÷10 : 20÷30. Реализация предложенной схемы синтеза позволяет в течение 1÷2.5 ч получать 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена с выходом 96-98% (табл. 2.5). Данное соединение является промежуточным продуктом в синтезе 2,2-ди(3-амино-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлор-этена. Двуядерный ароматический диамин ряда 2,2-дифенил-1,1-дихлор-этена, содержащий третичные аминогруппы в качестве заместителей, может использоваться для получения новых растворимых полиимидов [98].

Таблица 2.5

Влияние температуры на выход 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена (исходное соединение : KOH = 1:5)

Температура, °С	Время, ч	Выход %
40	2.5	96.4
50	2.3	97.3
60	2.1	96.1
70	1.8	98.2
80	1.6	96.4
90	1.3	95.7
100	0.9	96.5

При взаимодействии 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана со щелочью в ДМФА происходит образование смеси продуктов: 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтена и 2,2-ди(4-гидрокси-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтена (табл. 2.6).

Таблица 2.6

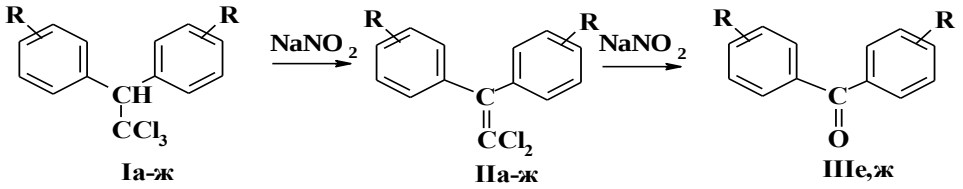
Влияние температуры на реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (исходное соединение : КОН : ДМФА = 1:5:20)

Температура, °С	Время, ч	Выход 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтена, %	Выход 2,2-ди(4-гидрокси-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтена, %
40	4.2	60.8	39.2
50	3.6	72.3	27.7
60	3.0	76.5	23.5
70	2.4	83.2	16.8
80	1.8	86.8	13.2
90	0.9	89.4	10.6
100	0.5	92.3	7.7

Особенности протекания этих процессов связаны с тем, что наличие четырех нитрогрупп в молекуле субстрата способствует дополнительной активации реакционного центра и увеличивает подвижность атомов хлора, что приводит к осуществлению нуклеофильного замещения с конкурирующими реагентами - гидроксид-анионом и диметиламином. Отмечено, что соотношение продуктов зависит от температуры: при 40^0С выход диметиламинозамещенного соединения – 61-64%; при 100^0 С – 90-93%. Это можно объяснить увеличением скорости гидролиза ДМФА и соответственно концентрации диметиламина с повышением температуры.

2.2. Дегидрохлорирование замещенных диарилэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов

Ранее установлено [99], что при взаимодействии 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами щелочных металлов в ДМФА, ДМАА, ДМСО и *N*-МП в зависимости от строения субстрата образуются замещенные 2,2-диарил-1,1-дихлорэтены или бензофеноны (рис. 2.3).



Iа-ж IIа-ж IIIе,ж

где R = -Cl (а), - OC_2H_5 (б), -H(в), -CH_3(г), -OCH_3(д), - 4-NO_2 (е), -3-NO_2 (ж)

Рис. 2.3. Схема взаимодействия 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритом натрия

Показано, что при взаимодействии соединений (I а-д) с $NaNO_2$ (мольное соотношение [субстрат] : [реагент] = 1 : 2÷10) при температуре 90-130°С в апротонных диполярных протекает дегидрохлорирование, продуктом которого являются замещенные 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтены (II а-д) с выходом 95- 98%.

Наличие электроноакцепторной нитрогруппы в бензольном кольце приводит к неочевидному результату - кроме реакции дегидрохлорирования происходит дальнейшее преобразование дихлорэтиленовой группы в карбонильную. При этом образуются нитрозамещенные бензофеноны (III е,ж) с выходом 95-97% [100].

Из литературных данных известно, что анионы галоидов в апротонных диполярных растворителях являются основаниями и сильными нуклеофильными агентами и также проявляют свойства дегидрохлорирующего агента. В тоже время литературные данные по реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях, а также по механизму реакции дегидрохлорирования в присутствии указанных солей отсутствуют.

В качестве примера, нами рассмотрено взаимодействие замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами и галогенидами щелочных металлов. В табл. 2.7 приведены условия синтеза и выходы продукта реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритом и галогенидами калия в ДМФА.

Из приведенных данных следует, что наиболее эффективными дегидрохлорирующими агентами являются фториды и нитриты щелочных металлов. Иодиды и бромиды менее активны, а хлориды занимают промежуточное положение. По своей активности в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в ДМФА изученные анионы можно расположить в следующий ряд: $F^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Показано, что природа катиона (натрий или калий) не оказывает существенного влияния на скорость реакции и выходы продукта.

Таблица 2.7

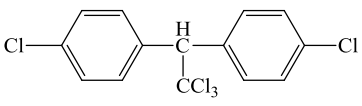
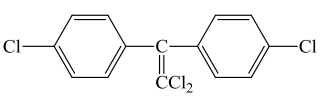
Условия реакции и выходы 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-диихлорэтена (ДМФА, 363 K, [субстрат] : $[реагент]_0$ = 1 : 3, моль)

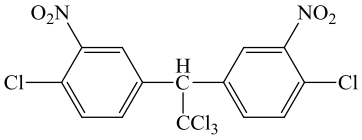
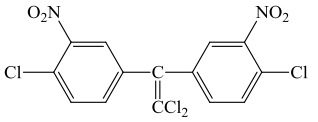
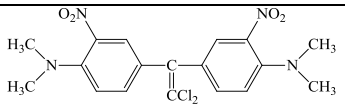
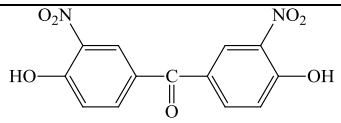
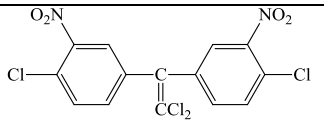
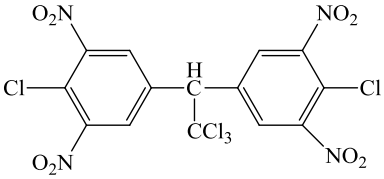
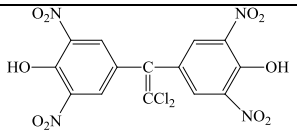
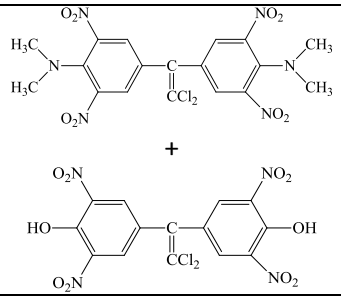
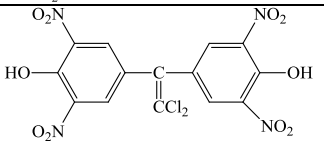
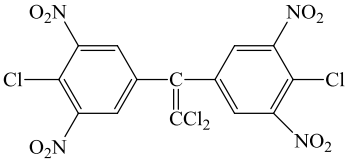
Реагент	KNO_2	KF	KCl	KBr	KJ
Время, ч	0.5-1	0.1-0.3	2.5-3.0	3-3.5	4-4.5
Выход, %	94-97	96-98	94-97	93-96	92-95

Таким образом, результаты экспериментальных исследований позволили разработать и оптимизировать методы получения практически значимых замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов (таб. 2.8). Как видно из представленных данных, структура продукта зависит не только от реагента, но и от природы и положения заместителя в бензольном кольце.

Таблица 2.8

Методы получения практически значимых замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов

Субстрат	Реагент	Условия реакции	Продукт
	KOH, ТЭБАХ	[KOH] = 40-50%; ТЭБАХ=1% от массы субстрата; T = 60-70°C. Выход: 97-98%	
	KOH, ДМФА	[субстрат] : $[реагент]_0$ = 1 : 5, моль; T = 70-140°C Выход: 94-97%	
	KNO_2, ДМФА	[субстрат] : $[реагент]_0$ = 1 : 3, моль; T = 90°C Выход: 94-97%	

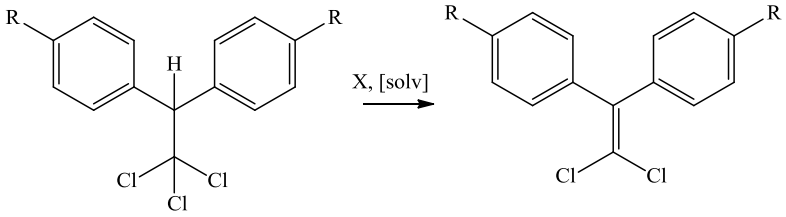
	KHal, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 3, моль; T = 90°C Выход: 92-98%	
	KOH, ТЭБАХ	[KOH] = 30-40%; ТЭБАХ=1% от массы субстрата; T = 80-90°C. Выход: 96-97%	
	KOH, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 10, моль; T = 40-100°C Выход: 96-98%	
	KNO_2, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 10, моль; T = 40-100°C Выход: 95-98%	
	KHal, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 5, моль; T = 90°C Выход: 92-96%	
	KOH, ТЭБАХ	[KOH] = 30%; ТЭБАХ=1% от массы субстрата; T = 40-60°C. Выход: 88-90%	
	KOH, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 10, моль; T = 60-100°C Выход зависит от температуры	
	KNO_2, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 5, моль; T = 90°C Выход: 95-97%	
	KHal, ДМФА	[субстрат] : [реагент]$_0$ = 1 : 5, моль; T = 90°C Выход: 92-95%	

Для выяснения механизма реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нами проведены кинетические и квантово-химические исследования: изучено влияние заместителя в ароматическом кольце, природы реагента и растворителя на закономерности реакции; рассчитаны квантово-

химические характеристики исходных соединений, интермедиатов и конечных продуктов в изучаемых процессах.

2.2.1. Кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит- и галогенид- анионами

Для кинетических исследований реакции дегидрохлорирования в качестве модельного соединения выбран 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтан. Реагентами служили нитрит и хлорид калия. Продуктом реакции является 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтен (рис. 2.4) [101].



I а-е II а-е

R = -NO_2 (а), -Cl (б), -H (в), -CH_3 (г), -OCH_3 (д), -OC_2H_5(е)
X = KF, KCl, KBr, KI, KNO_2
растворители - ДМФА, ДМАА, ДМСО, ДМФА : этанол = (80:20; 60:40) % моль.

Рис. 2.4. Схема реакции дегидрохлорирования дизамещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов с солями щелочных металлов

Кинетические исследования проводили в интервале концентраций $[I]_0$ = 0.03 ÷ 0.06 моль/л, $[реагент]_0$ = 0.03 ÷ 0.6 моль/л и температуры 333-373 К для нитрита калия и 353-423 К для хлорида калия. Отсутствие образования побочных и накопления промежуточных соединений доказывалось анализом реакционной смеси методом ГЖХ (раздел 2.3.3).

2.2.1.1. Влияние концентрации реагента

Изучено влияние концентрации реагента на начальную скорость реакции дегидрохлорирования при постоянной концентрации субстрата 0.03 моль/л и концентрации $[реагент]_0$ = 0.03 ÷ 0.6 моль/л и температуре 363 К, (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Влияние концентрации реагента на начальную скорость реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана (ДМФА, 363 К; $[I]_0$=0.03моль/л)

KNO_2		KCl	
$[KNO_2]$, моль/л	$W_{0.} \times 10^6$, моль/л×с	[KCl], моль/л	$W_{0.} \times 10^7$, моль/л×с
0.03	4.29 ± 0.18	0.03	5.7 ± 0.23
0.06	6.36 ± 0.25	0.06	7.62 ± 0.31
0.10	8.34 ± 0.38	0.08	9.33 ± 0.39
0.13	10.71 ± 0.49	0.10	10.89 ± 0.34
0.16	11.76 ± 0.32	0.16	13.56 ± 0.47
0.20	13.17 ± 0.51	0.20	16.11 ± 0.61
0.30	17.67 ± 0.65	0.30	20.49 ± 0.78
0.40	18.87 ± 0.75	0.40	21.09 ± 0.84
0.60	19.17 ± 0.76	0.60	21.36 ± 0.81

Зависимости начальной скорости от концентрации нитрита и хлорида калия имеют нелинейный характер, что свидетельствует о сложном участие реагента в данном процессе.

2.2.1.2. Влияние концентрации субстрата

Исследована зависимость скорости реакции от концентрации субстрата. Реакцию проводили при температуре 363К и избытке нитрита и хлорида калия, т.е. в условиях реакции псевдопервого порядка. Полулогарифмические анаморфозы кривых расходования субстрата (I) и накопления продукта (II) реакции представляют собой параллельные прямые, значения эффективных констант скорости реакции соответствуют тангенсу угла наклона данных зависимостей (рис. 2.5 а,б - для KNO_2, рис. 2.6 а,б - для KCl).

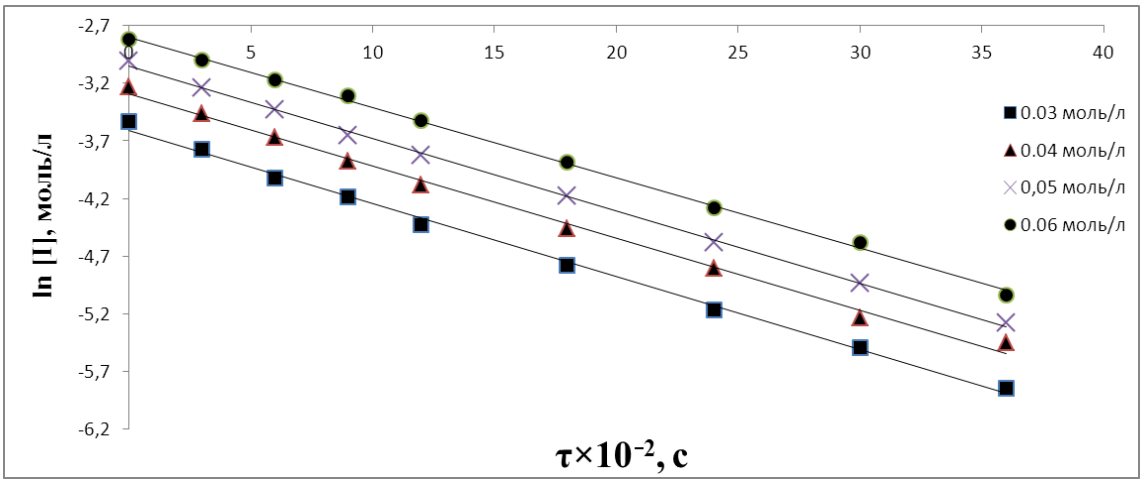


Рис. 2.5а

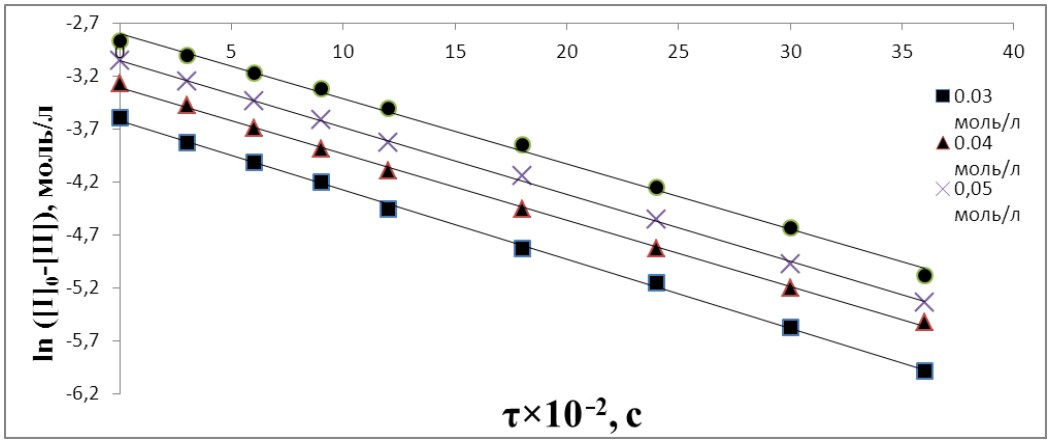


Рис. 2.5б

Рис. 2.5. Зависимости $\ln[I]_o$ - τ (а) и $\ln([I]_0-[II])$ - τ (б) для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2 (ДМФА, 363 К, $[KNO_2]$ = 0.6 моль/л; $[I]_o$, моль/л: 0.03; 0.04; 0.05; 0.06)

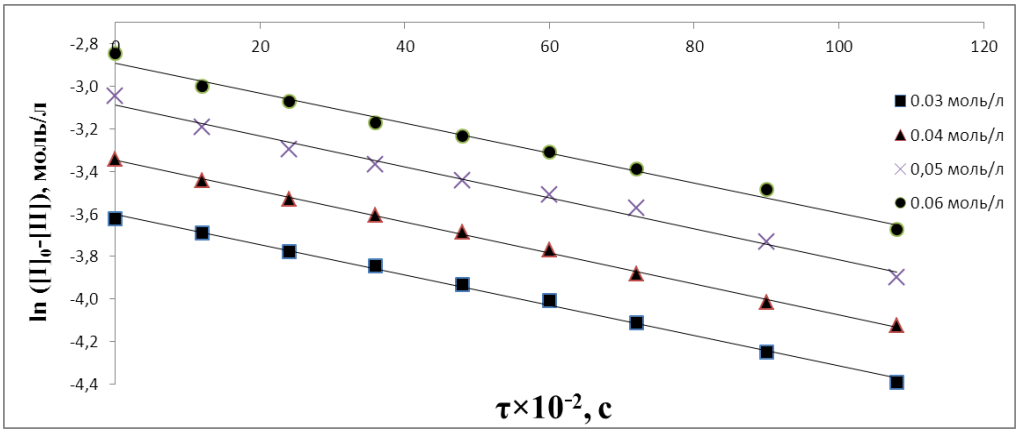


Рис. 2.6а

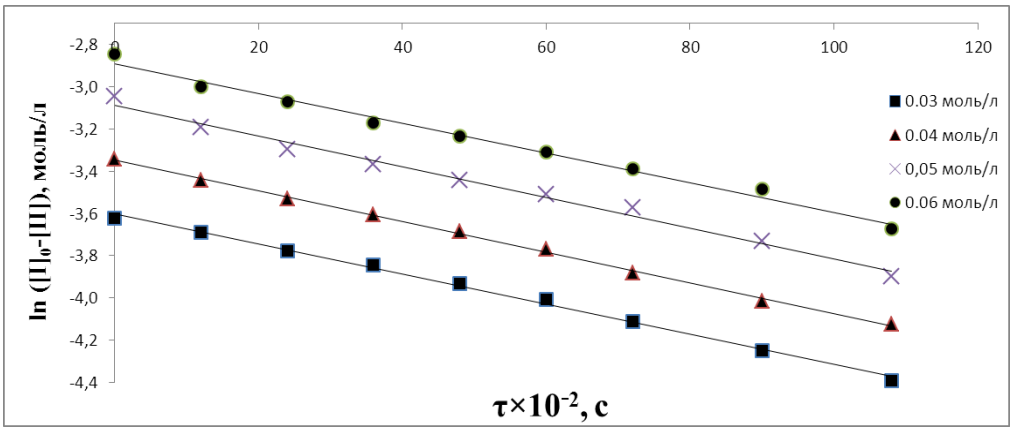


Рис. 2.6б

Рис. 2.6. Зависимости $\ln[I]_o$ - τ (а) и $\ln([I]_0-[II])$ - τ (б) для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KCl (ДМФА, 363 К, [KCl] = 0.6 моль/л; $[I]_o$, моль/л: 0.03; 0.04; 0.05; 0.06)

Значения эффективных констант скорости, рассчитанных как по накоплению продукта, так и по расходованию субстрата (табл. 2.10), подтверждают, что в ходе реакции как в случае с нитритом калия, так и хлоридом калия, не происходит накопления промежуточных и побочных соединений, что также подтверждается данными балансового опыта (рис. 2.7). Показано, что константа скорости реакции с нитритом калия на порядок выше, чем с хлоридом калия.

Таблица 2.10

Влияние концентрации субстрата на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана (ДМФА, Т=363К; [реагент] =0.6 моль/л)

$[I]_o$, моль/л	KNO_2		KCl	
	$k_{эф}\times10^4$, c^{-1} (по субстрату)	$k_{эф}\times10^4$, c^{-1} (по продукту)	$k_{эф}\times10^5$, c^{-1} (по субстрату)	$k_{эф}\times10^5$, c^{-1} (по продукту)
0.03	6.35±0.34	6.55±0.31	7.50±0.33	7.12±0.35
0.04	6.26±0.35	6.27±0.29	7.13±0.31	7.26±0.33
0.05	6.27±0.33	6.33±0.34	7.39±0.35	7.27±0.34
0.06	6.11±0.32	6.14±0.34	7.19±0.34	7.04 ±0.35

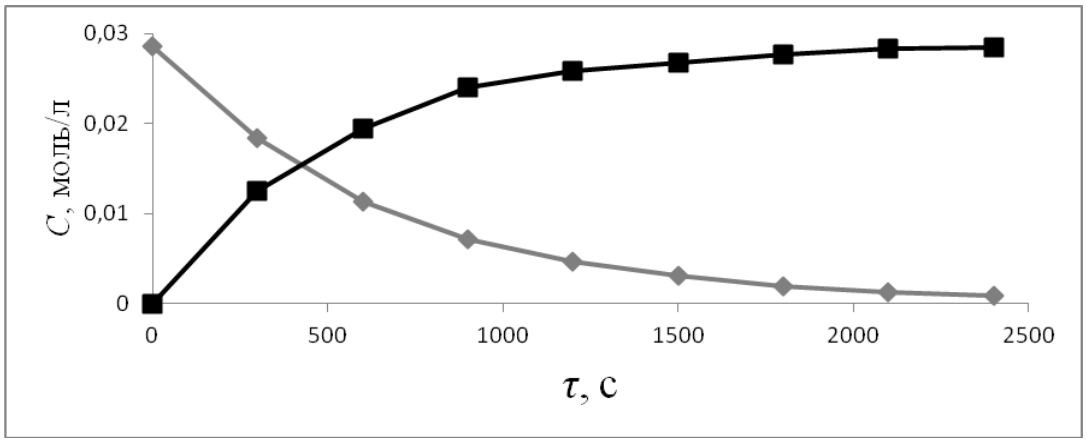


Рис. 2.7. Кривые расходования I и накопления II в реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2 **(**ДМФА, 363 К, $[I]_0$ = 0.03 моль/л, $[KNO_2]$ = 0.3 моль/л)

2.2.1.3. Влияние температуры

Исследовано влияние температуры в интервале 333-373 К для KNO_2 и 353-423 К для KCl на константу скорости реакции и определены термодинамические параметры процесса. Энергию активации реакции с нитритом калия определяли по графику (рис. 2.8).

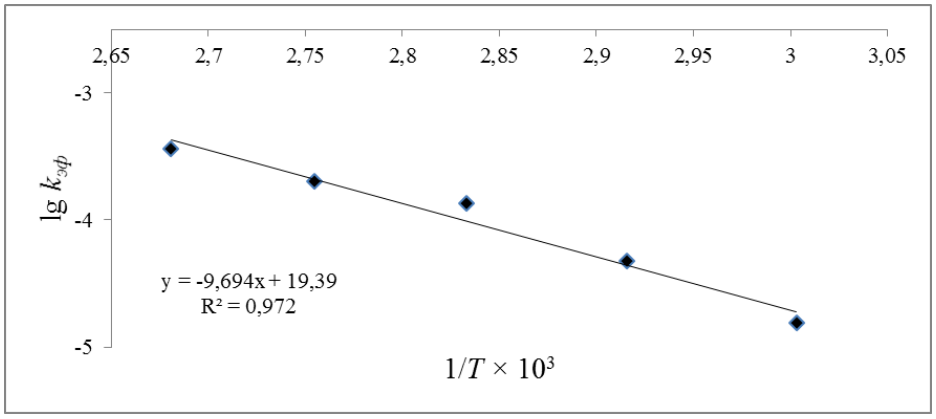


Рис. 2.8. Зависимость lg $k_{эф}$ - 1/ T для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2 **(**ДМФА, $[I]_0$=0.03 моль/л, $[KNO_2]$=0.3 моль/л)

Энтальпию активации определяли по диаграмме Эйринга (рис. 2.9).

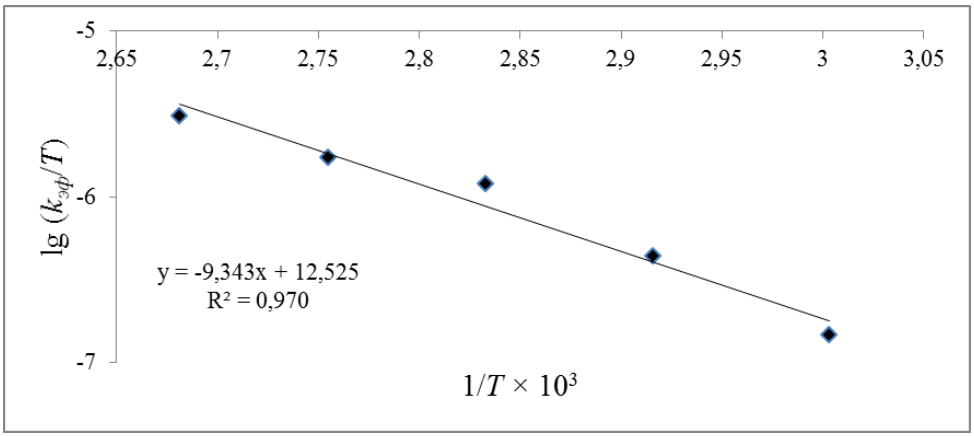


Рис. 2.9. Зависимость lg ($k_{эф}/T$) – 1/T для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2
(ДМФА, $[I]_0$ = 0.03 моль/л, $[KNO_2]$ = 0.3 моль/л)

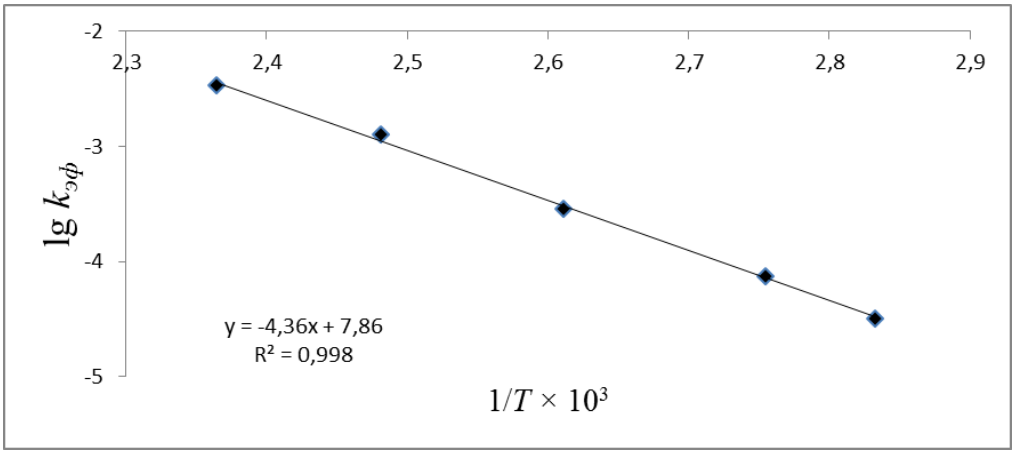


Рис. 2.10. Зависимость lg $k_{эф}$ - 1/T для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KCl
(ДМФА, $[I]_0$= 0.03 моль/л, [KCl]=0.3 моль/л)

Аналогичным образом рассчитывались термодинамические характеристики реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с хлоридом калия (рис. 2.10 и 2.11).

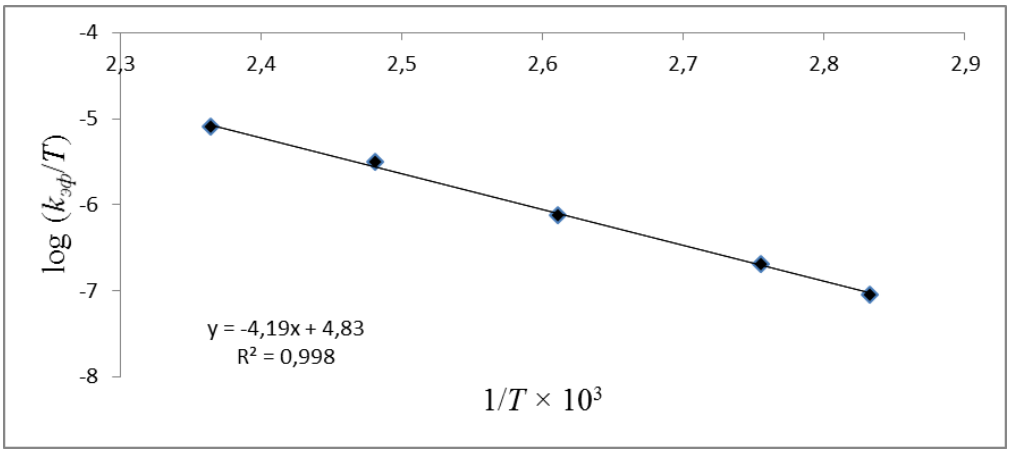


Рис. 2.11. Зависимость $\lg(k_{эф}/T) - 1/T$ для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KCl
(ДМФА, $[I]_0$ = 0.03 моль/л, [KCl] = 0.3 моль/л)

Значения эффективных констант скорости и термодинамические параметры реакций приведены в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Константы скорости и термодинамические параметры реакций 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитритом и хлоридом калия (ДМФА, $[I]_0$= 0.03 моль/л), [реагент] = 0.3 моль/л)

KNO_2	*T*, K	333	343	353	363	373
	$k_{эф}\times10^4$, $с^{-1}$	0.49±0.01	1.52±0.07	4.28±0.24	6.35±0.34	11.62±0.78
	Ea = 80.60 ± 4.02 кДж/моль; $\Delta H^{\neq}$= 77.68 ± 3.93 кДж/моль; ln*A* = 19.39 ± 1.49; $\Delta S^{\neq}$ = -93,20 ± 4.53***** Дж/(моль·K)					
KCl	*T*, K	353	363	383	403	423
	$k_{эф}\times10^4$, $с^{-1}$	0.32 ±0.01	0.75 ± 0.03	2.85 ± 0.14	12.59 ± 1.43	33.98± 2.62
	Ea = 83.34 ± 3.40 кДж/моль; $\Delta H^{\neq}$ = 80.18 ± 3.24 кДж/моль; ln*A* = 18.09 ± 1.45; $\Delta S^{\neq}$ = -104.66 ± 4.25***** Дж/(моль·K)					

***** - величины приведены для 363 К

Энтропия активации является разностью энтропии переходного состояния и исходных веществ, и описывает отличия в степени их упорядочивания. Значение данной разности зависит как от степени свободы, так и от различий в сольватации. Значение $\Delta S^{\neq}$ отрицательно (табл. 2.9), что характерно для бимолекулярных процессов. Это объясняется тем, что при бимолекулярной реакции две молекулы со свободным поступательным движением объединяются в переходном состоянии, движущимся в растворе как единое целое. При этом переходное состояние более компактно, чем исходная система.

Если применить данные утверждения к реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана, то можно предположить, что реакция протекает по одному из механизмов бимолекулярного элиминирования [102].

2.2.1.4. Влияние природы растворителя

Исследована зависимость кинетических характеристик реакции от природы растворителя. Нами рассмотрены такие апротонные диполярные растворители как ДМФА, ДМАА, ДМСО. Показано, что в протонном растворителе (например, этанол) реакция дегидрохлорирования не идет. Поэтому, проведены исследования в бинарных смесях ДМФА-этанол при соотношении 80:20 и 60:40% моль, соответственно.

Таблица 2.12

Константы скорости реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2 и KCl в различных растворителях и значения параметра Димрота растворителей (363 К, $[I]_o$ = 0.03 моль/л, [реагент]= 0.3 моль/л)

Растворитель	ДМАА	ДМФА	ДМСО	ДМФА-этанол (80:20, %моль)	ДМФА-этанол (60:40, %моль)
KNO_2: $k_{эф} \times 10^4$, $с^{-1}$	10.82±1.56	6.35 ± 0.34	4.23 ±0.82	2.26 ±0.18	0.98±0.11
KCl: $k_{эф} \times 10^5$, $с^{-1}$	12.16±1.04	7.51 ± 0.35	4.18 ±0.26	3.12±0.17	1.95±0.12
E_T, кДж/моль	182.7	183.2	188.5	191.6*	197.6*

* значения получены расчетным путем

Нами получена корреляция константы скорости реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с нитритом и хлоридом калия и параметром Димрота растворителя (табл. 2.12, рис. 2.12; уравнения 2.1 и 2.2).

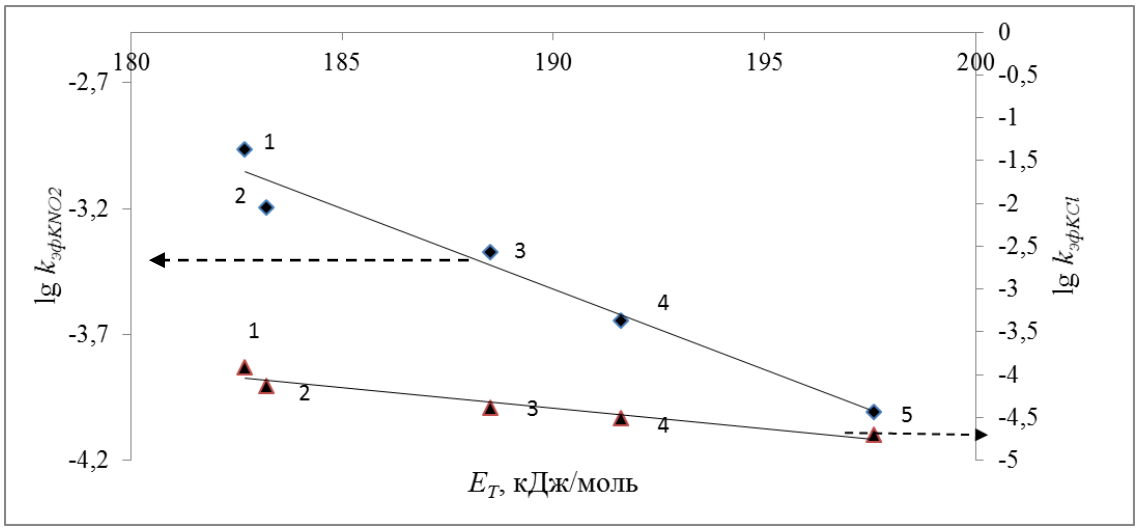


Рис. 2.12. Зависимости lg $k_{эф}$ - E_T для реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2 и KCl **(**363 К, $[I]_0$= 0.03 моль/л, [реагент] = 0.3 моль/л); 1 – ДМАА, 2 – ДМФА, 3 –ДМСО,4 –ДМФА : этанол = 80 : 20 % моль, 5 –ДМФА : этанол = 60 : 40 % моль)

Для нитрита калия:

$\lg k_{эф} = (8.64 \pm 1.34) - (0.06 \pm 0.01) \cdot E_T$; r= 0.982, s = 0.092, N = 5; (уравнение **2.1**),

для хлорида калия:

$\lg k_{эф} = (4.78 \pm 1.47) - (0.05 \pm 0.01) \cdot E_T$; r = 0.963, s = 0.096, N = 5;(уравнение **2.2**)

В ходе проведенных исследований установлено, что при повышении параметра Димрота растворителя снижается скорость реакции, а при дегидрохлорировании в чистом этаноле (E_T = 216.9 кДж/моль) процесс не протекает. Отрицательные значения коэффициентов, стоящих перед параметром Димрота (-0.06 для нитрита калия и -0.05 для хлорида калия, соответственно) показывают, в переходном состоянии не происходит возникновения зарядов, а переходное состояние обладает меньшей полярностью, чем исходное состояние системы. [102, 103].

2.2.1.5. Влияние природы заместителей в бензольном кольце

Рассмотрена зависимость кинетических и термодинамических характеристик процесса от природы заместителя в бензольном кольце (R= 4-

NO_2, 4-Cl, -H, 4-CH_3, 4-OCH_3, 4-OC_2H_5), что дало дополнительную информацию о механизме реакции.

Ранее отмечалось (рис. 2.3), что наличие электроноакцепторной нитрогруппы в бензольном кольце соединения 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана приводит к тому, что при взаимодействии с нитритами щелочных металлов кроме дегидрохлорирования происходит дальнейшее преобразование дихлорэтиленовой группы в карбонильную.

Нами показано, что скорость расходования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана в реакции с нитритом калия при 363 К настолько высока, что определение константы скорости реакции дегидрохлорирования при данной температуре не представляется возможным. Поэтому определялись параметры активации реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана до 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена при более низких температурах (283-308 К), затем рассчитывалась константа скорости для 363 К. Следует отметить, что при температурах 283-308 К дальнейшее превращение 2,2-бис(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4’-динитробензофенон не происходит.

Реакцию проводили при постоянной концентрации 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана - 0.03 моль/л и концентраций $[KNO_2]_0$ = 0.3 моль/л. Энергию активации находили из графика $\lg k_{эф}$ - 1/ T (рис. 3.13). Константы скорости и параметры активации реакции 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2 в ДМФА представлены в табл. 2.13.

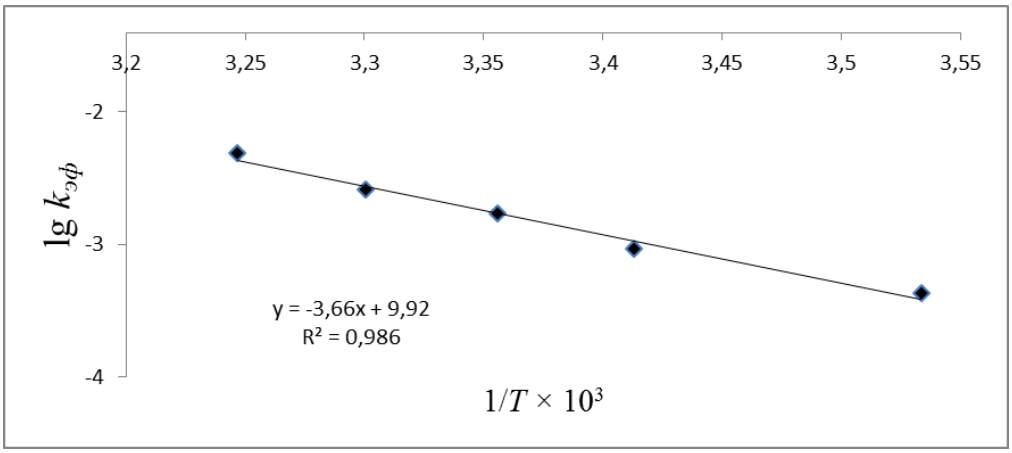


Рис. 2.13. Зависимость lg $k_{эф}$ –1/ T для реакции 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2**(**ДМФА, $[I]_0$= 0.03 моль/л, $[KNO_2]$=0.3 моль/л)

Таблица 2.13

Константы скорости и параметры активации реакции

2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с KNO_2

(ДМФА, $[I]_0$=0.03 моль/л, $[KNO_2]$=0.3 моль/л)

T, K	283	293	298	303	308
$k_{эф} \times 10^4$, c^{-1}	10.73 ± 0.54	23.22 ± 1.01	43.14 ± 2.21	65.28 ± 3.01	122.41 ± 5.02
Параметры активации	E_a= 66.46±3.32 кДж/моль; $\Delta H^{\neq}$ = 63.76±3.19кДж/моль; lnA = 8.98±0.45c^{-1}; $\Delta S^{\neq}$= -76.32±3.82*****Дж/(моль·К);				

* значения приведены для 303 К

Таблица 2.14

Влияние структуры исходного соединения на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с KNO_2 (ДМФА, 363 К; $[I]_0$=0.03 моль/л; $[KNO_2]$=0.3 моль/л)

Субстрат	$k_{эф} \times 10^4$, c^{-1}(по субстрату)	σ_p
2,2-ди(4-метоксифенил)1,1,1-трихлорэтан	1.25± 0.04	-0.27
2,2-ди(4-метилфенил)-1,1,1-трихлорэтан	3.46± 0.04	-0.17
2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтан	6.35± 0.29	0
2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан	134.67± 5.27	0.227
2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтан	10724±225*****	0.79

*константа скорости реакции получена расчетным методом

Значения констант скоростей реакции дегидрохлорирования замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритом калия приведены в табл. 2.14.

Получена корреляция реакционной способности субстратов с σ-константой Гаммета. Уравнение Гаммета математически связывает влияние заместителей на константы скоростей и равновесий в сериях соединений, отличающихся только заместителями. Вследствие того, что все заместители находятся в пара-положении, то нас в первую очередь заинтересует корреляция с σ_p- константой Гамета (рис. 2.14, уравнение 2.3).

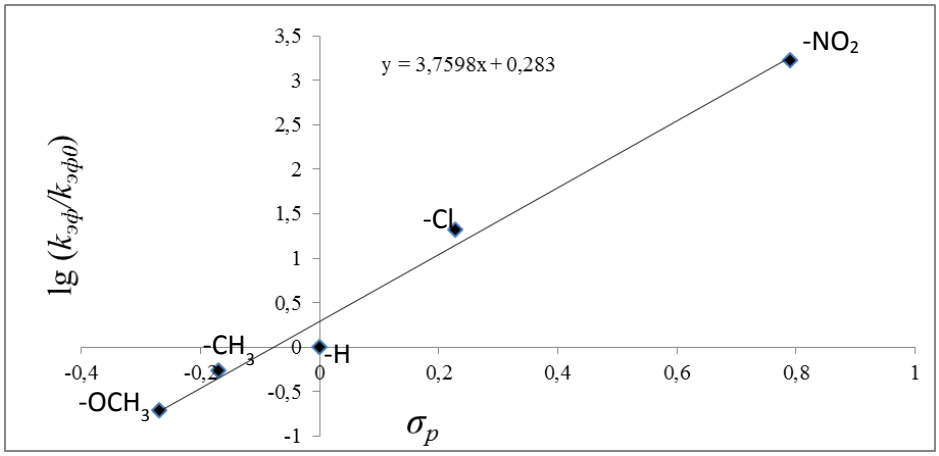


Рис. 2.14. Зависимость lg ($k_{эф}/k_{эф0}$) - σ_p для реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с KNO_2
(ДМФА,363 К, $[I]_0$= 0.03 моль/л, $[KNO_2]$=0.3 моль/л)

Уравнение корреляции:

$\lg (k_{эф}/k_{эф0}) = -(0.28\pm0.01)+(3.75\pm0.24)\cdot\sigma_p$; r= 0.994, s =0.205, N= 5 (ур. **2.3**).

Изменение структуры исходного вещества ведет к определенному изменению строения переходного состояния, что можно оценить по влиянию заместителя на скорость химической реакции. При этом следует иметь в виду, как стерические, так и дипольные взаимодействия. В случае замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов влияние стерических эффектов исключается тем, что заместитель находится на достаточном удалении от места реакции, т.е. заместитель действует на реакционный центр в основном за счет эффекта поля и индуктивного эффекта, которые обозначаются вместе как полярный эффект.

Данная зависимость имеет линейный характер, тангенс угла ее наклона является величиной ***ρ,*** т.е. параметром, чувствительности реакции к смене заместителя. Положительное значение ***ρ*** говорит о том, что электроноакцепторные заместители ускоряют и, наоборот, электронодонорные заместители замедляют ее.

Положительное значение постоянной серии ρ свидетельствует о том, что протекание реакции по механизму *E*1 можно исключить. Полученные данные позволяют предположить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов не идет по механизму *E*1cB, так как в этом случае карбанионный интермедиат не может быть резонансно стабилизирован электроноакцепторной NO_2-группой, корреляция с нуклеофильными σ^--константами хуже.

3.2.1.6. Влияние природы реагента

Кроме хлорида калия в качестве дегидрохлорирующих агентов в реакции с 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтаном в ДМФА нами исследовались фторид, бромид и иодид калия.

Определение константы скорости при температуре 363 К с участием фторида калия оказалось невозможным ввиду высокой скорости реакции. Поэтому, исследования проводили в интервале температур 293-323 К (табл. 2.15), затем рассчитывали величину константы скорости при 363 К.

Таблица 2.15

Зависимость константы скорости реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KF от температуры (ДМФА, $[I]_0$=0.03 моль/л, [KF]=0.3 моль/л).

T, K	293	308	318	323	328
$k_{эф} \times 10^4$, $с^{-1}$	1.43 ± 0.17	5.18± 0.36	11.14± 1.26	18.10±2.00	24.4 ±3.69

Энергию активации реакции находили из графика lg $k_{эф}$ -1/T (рис. 2.15).

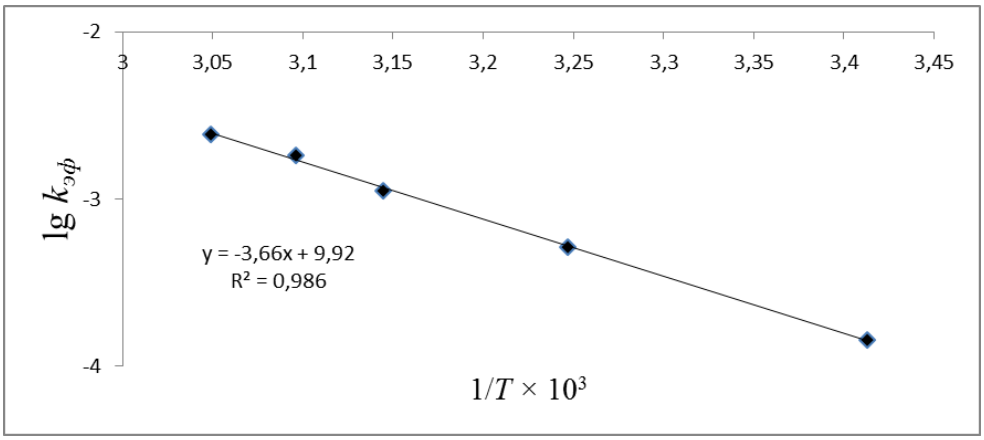


Рис. 2.15. Зависимость lg $k_{эф}$ - 1/ T для реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с KF **(**ДМФА, $[I]_0$= 0.03 моль/л; [KF]=0.3 моль/л)

Результаты кинетических исследований реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с нитритом, фторидом, хлоридом, бромидом и иодидом калия в ДМФА представлены в табл. 2.16.

Таблица 2.16

Влияние природы аниона на величину константы скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана

(ДМФА, 363 К, $[I]_0$= 0.03 моль/л, [реагент] = 0.3 моль/л)

Анион	NO^-_2	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$k_{эф}\times 10^4$, $с^{-1}$	6.35 ± 0.34	251.42 ± 12.84*	0.75 ± 0.03	0.33 ± 0.02	0.25 ± 0.02

*константа скорости реакции получена расчетным методом

Согласно приведенным данным анионы в реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана в ДМФА по их реакционной способности можно расположить в ряд ($k_{эф}\cdot 10^4$, $с^{-1}$): F^- (251.42±12.84) > NO_2^- (6.35±0.34) > Cl^- (0.75±0.03) > Br^- (0.33±0.02) > I^-(0.25±0.02).

Известно, что скорость бимолекулярных реакций в диполярных растворителях с участием анионов выше, чем в протонных. Данная закономерность соблюдается не только в реакциях замещения, но и при элиминировании, отщеплении протона и присоединении. В таких растворителях галогенид-ионы являются достаточно сильными основаниями и являются дегидрогалогенирующими реагентами. Наиболее эффективным

дегидрохлорирующим агентом является фторид-анион, а скорость реакции снижается в ряду $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, что согласуется с полученными нами результатами.

Известен тот факт, что соль растворяется в растворителе, если сольватация какой-либо ионной пары или всего аниона, сольватация катиона а также «поляризующая сила» растворителя превышают энергию кристаллической решетки соли. Соединения ионного типа растворимы в апротонных диполярных растворителях меньше, чем в воде. Это связано с различной степенью сольватации аниона и катиона. Анионы в апротонных диполярных растворителях, в отличие от катионов, сольватированны слабо, поэтому более реакционноспособные. Однако и в ряду анионов степень их сольватации различна.

Обнаруженную высокую реакционную способность фторид-аниона можно объяснить низкой степенью его сольватации. Чем меньше радиус аниона, тем менее он сольватирован, и, следовательно, более реакционноспособен. Фториды при растворении в биполярных растворителях диссоциируют с образованием практически не сольватированного фторид-аниона. Такие «голые» фторид-анионы являются одновременно и очень мощными нуклеофилами, и очень сильными основаниями. Такие анионы, как хлорид, бромид, иодид будут менее сильными основаниями, чем фторид.

Таким образом, в ходе проведения кинетических исследований изучена реакция дегидрохлорирования замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях. Исследовано влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитритом и хлоридом калия. Установлено, что в ходе обеих реакций не происходит накопления промежуточных и побочных соединений. Определены термодинамические параметры реакций. Отрицательное значение энтропии активации

свидетельствует о большей упорядоченности переходного состояния по сравнению с начальным состоянием системы, что характерно для бимолекулярных процессов. Можно предположить, что механизмом данной реакции будет один из механизмов бимолекулярного элиминирования (E2 или E2C).

Исследовано влияние природы заместителя в ароматическом кольце структуры субстрата на величину константы скорости Положительное значение постоянной серии ρ свидетельствует о том, что протекание реакции по механизму *E*1 можно исключить. Полученные данные позволяют предположить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов не идет по механизму *E*1cB, так как в этом случае карбанионный интермедиат не может быть резонансно стабилизирован электроноакцепторной NO_2-группой – корреляция с нуклеофильными σ^--константами хуже.

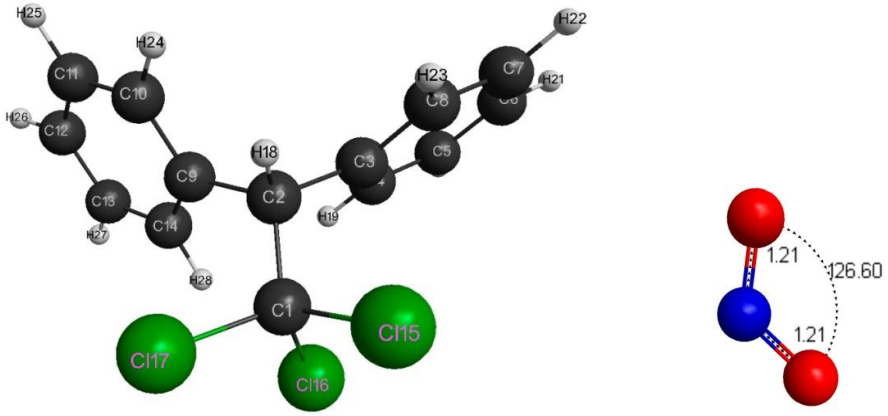
Определен ряд растворителей по мере уменьшения константы скорости реакции: ДМАА> ДМФА >ДМСО > ДМФА-этанол (80:20, %моль)> ДМФА-этанол(60:40, %моль). Получены корреляции реакционной способности субстрата с параметром Димрота. Установлено, что при повышении параметра Димтрота растворителя уменьшается скорость процесса, реакция протекает с участием менее полярного переходного состояния.

Результаты кинетических исследований указывают, что дегидрохлорирование 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом в апротонных диполярных растворителях протекает по механизму бимолекулярного элиминирования. Ниже приведены результаты теоретического анализа этого процесса с позиций квантово-химических расчетов.

2.2.2. Квантово-химическое исследование реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов

Методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p) с учетом конденсированной фазы (сольватационная модель PCM, растворитель ДМФА) смоделированы и рассчитаны структуры: исходных реагентов, предреакционных и переходных состояний, конечных продуктов реакции дегидрохлорирования нитрит-ионом 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и его замещенных. Методика квантово-химического моделирования изложена в разделе 3.8.

На рис. 2.16 приведены структуры молекул 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана (а) и нитрит-иона (б).



а **б**

Рис. 2.16. Структуры молекул 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана (а) и нитрит-иона (б), оптимизированные методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p) (сольватационная модель PCM, растворитель ДМФА)

Основные геометрические параметры трихлорэтановой мостиковой группы 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов представлены в табл. 2.17.

Исходя из представленных данных, можно заключить, что 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны с позиций геометрии мостиковой группы практически идентичны. Наличие заместителей в бензольном кольце не влияет на длину связей и валентные углы. Единственным видимым отличием являются лишь

величины торсионных углов. Все исследованные структуры находятся в анти-перепланарной конформации.

Таблица 2.17

Основные геометрические характеристики трихлорэтановой группы 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов, B3LYP/6-31++G(d,p)

Заместитель в пара-положении	-H	$-CH_3$	-Cl	$-NO_2$	$-OC_2H_5$	$-OCH_3$
Длины связей, Å						
C_2-C_1	1.56	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56
C_2-H_{18}	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09
C_1-Cl_{16}	1.81	1.81	1.81	1.80	1.80	1.80
C_2-C_9	1.53	1.53	1.53	1.54	1.54	1.54
C_2-C_3	1.53	1.53	1.53	1.54	1.54	1.54
Валентные углы, град.						
H_{18}-C_2-C_1	101.92	101.53	101.64	102.24	102.07	101.93
C_2-C_1-Cl_{16}	114.77	114.23	114.04	113.45	113.80	113.85
C_1-C_2-C_9	115.51	115.46	115.63	117.39	117.57	116.49
C_1-C_2-C_3	113.23	113.68	113.59	113.45	113.07	113.24
Торсионные углы, град.						
H_{18}-C_2-C_1-Cl_{16}	171.69	171.75	171.45	175.03	174.48	173.25
C_1-C_2-C_3-C_4	97.86	98.37	96.46	95.97	96.78	96.54
C_1-C_2-C_9-C_{10}	133.20	130.30	132.79	125.65	137.40	133.63

На рис. 2.17 представлено предреакционное состояние, образованное молекулами 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и нитрит-иона.

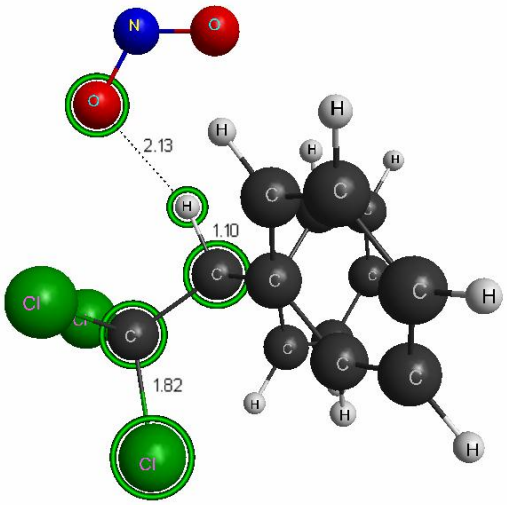


Рис. 2.17. Предреакционное состояние, образованное молекулами 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и нитрит-иона; расчет методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p) (сольватационная модель PCM, растворитель - ДМФА)

Как видно, данное состояние обусловлено межмолекулярным взаимодействием электростатической природы между атомами кислорода нитрит-иона и атомами водорода субстрата. Образование аналогичных предреакционных состояний определено для всех 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов.

Геометрия, соответствующая максимальной энергии системы субстрат – нитрит-ион (длина связи C^1-H^1 = 1.35 Å; Рис. 3.18), использовалась в качестве стартовой в серии расчетов по поиску структур в режиме градиентной оптимизации переходных состояний. Расчет матриц Гессе для найденных переходных состояний всех равновесных геометрий показал, что для каждого ПС присутствует только одна мнимая частота, соответствующая линейному колебанию H^1 между C^1 и O^1, что подтверждает корректность найденных ПС.

В качестве примера, на рис. 2.20 представлено переходное состояние реакции анти-элиминирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом.

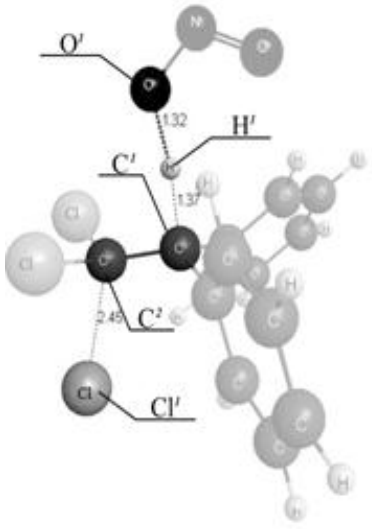


Рис. 2.18. Структура переходного состояния реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом, расчет методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p) (сольватационная модель PCM, растворитель ДМФА)

Следует отметить, что значение торсионных углов переходного состояния в ряду 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов указывают на то, что все пять атомов O···H···C-C-Cl расположены в одной плоскости *анти*-перипланарной конформации. Изменение величины торсионных углов варьирует в пределах 3-х градусов в зависимости от заместителя. (табл. 2.18) Геометрии всех рассчитанных переходных состояний приведены в приложении.

Таблица 2.18

Значения торсионных углов O···C–C—Cl переходного состояния реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом; расчет методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p) (сольватационная модель PCM, растворитель ДМФА)

Заместитель	$-NO_2$	-Cl	-H	$-CH_3$	$-OCH_3$	$-OC_2H_5$
Торсионный угол O···C–C—Cl, град.	175.57	175.98	177.75	176.18	176.69	176.53

В табл. 2.19 приведены значения рассчитанной энтальпии активации ($\Delta H^{\neq}$) для всех исследованных структур, которая определялась как разность полных энергий переходных *($E_{ПС}$)* и предреакционных *($E_{пред.с.}$)* состояний.

Таблица 2.19

Значения полных энергий переходных *($E_{ПС}$)* и предреакционных *($E_{пред.с.}$)* состояний и энтальпии активации; расчет методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p)

(сольватационная модель PCM, растворитель ДМФА)

Заместитель	-NO_2	-Cl	-H	-CH_3	-OCH_3	-OC_2H_5
$E_{пред.с}$, а.е.	-2535.0302	-3045.1877	-2125.9992	-2204.6412	-2355.0619	-2433.7076
$E^0_{ПС}$, а.е.	-2535.0011	-3045.1560	-2125.9665	-2204.6084	-2355.0289	-2433.6740
$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	76.52	83.31	85.67	86.06	86.57	88.45

Нами обнаружена корреляционная зависимость между значениями lg$k_{эф}$, и $\Delta H^{\neq}$ (рис. 2.19, ур. 2.4) свидетельствующая о неизменности механизма в ряду исследованных субстратов:

lg$k_{эф}$ = (27.9 ± 2.2) – (0.36 ± 0.02)·$\Delta H^{\neq}$; *r = 0.982; s = 0.882; N = 6* **(уравнение 2.4)**

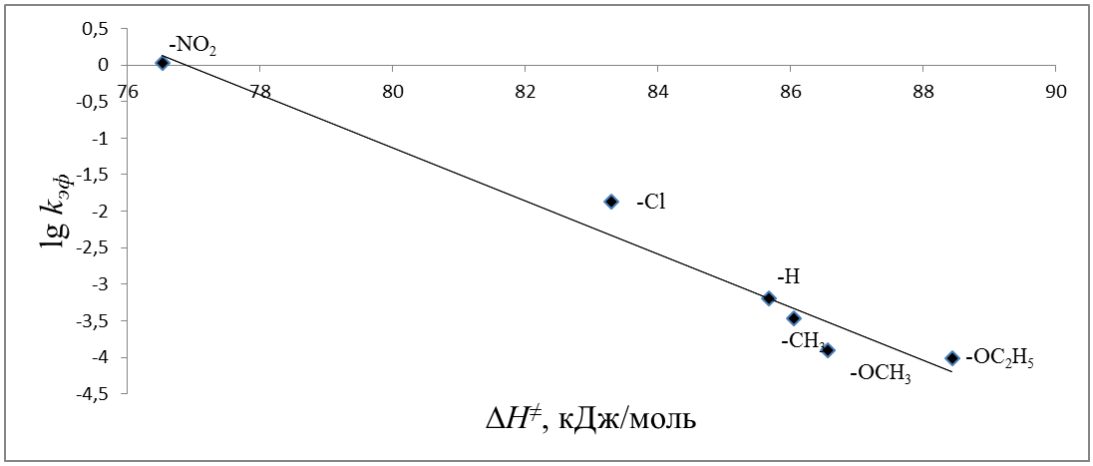


Рис. 2.19. Зависимость lg$k_{эф}$ - $\Delta H^{\neq}$ для реакции дегирохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом, расчет методом функционала плотности в базисе B3LYP 6-31G++(d,p) (сольватационная модель PCM, растворитель ДМФА) (ДМФА, 363 K, $[I]_0$ = 0.03 моль/л, $[KNO_2]$ = 0.3 моль/л)

Проведенные квантово-химические расчеты позволили построить энергетические профили реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом для каждого исследованного соединения. В качестве примера, на рисунке 2.20 представлен энергетический профиль

реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана. Смещение H^1 в направлении нитрит-иона (рис. 2.20а) приводит к образованию переходного состояния (рис. 2.20б). Расчет матриц Гессе показал, что для найденного переходного состояния отмечена только одна мнимая частота, соответствующая линейному колебанию H^1 между C^1 и O^1. Спуск по внутренней координате реакции профиля потенциальной энергии приводил к предреакционному состоянию и продуктам реакции (2,2-дифенил-1,1-дихлорэтен, азотистая кислота и хлорид-ион).

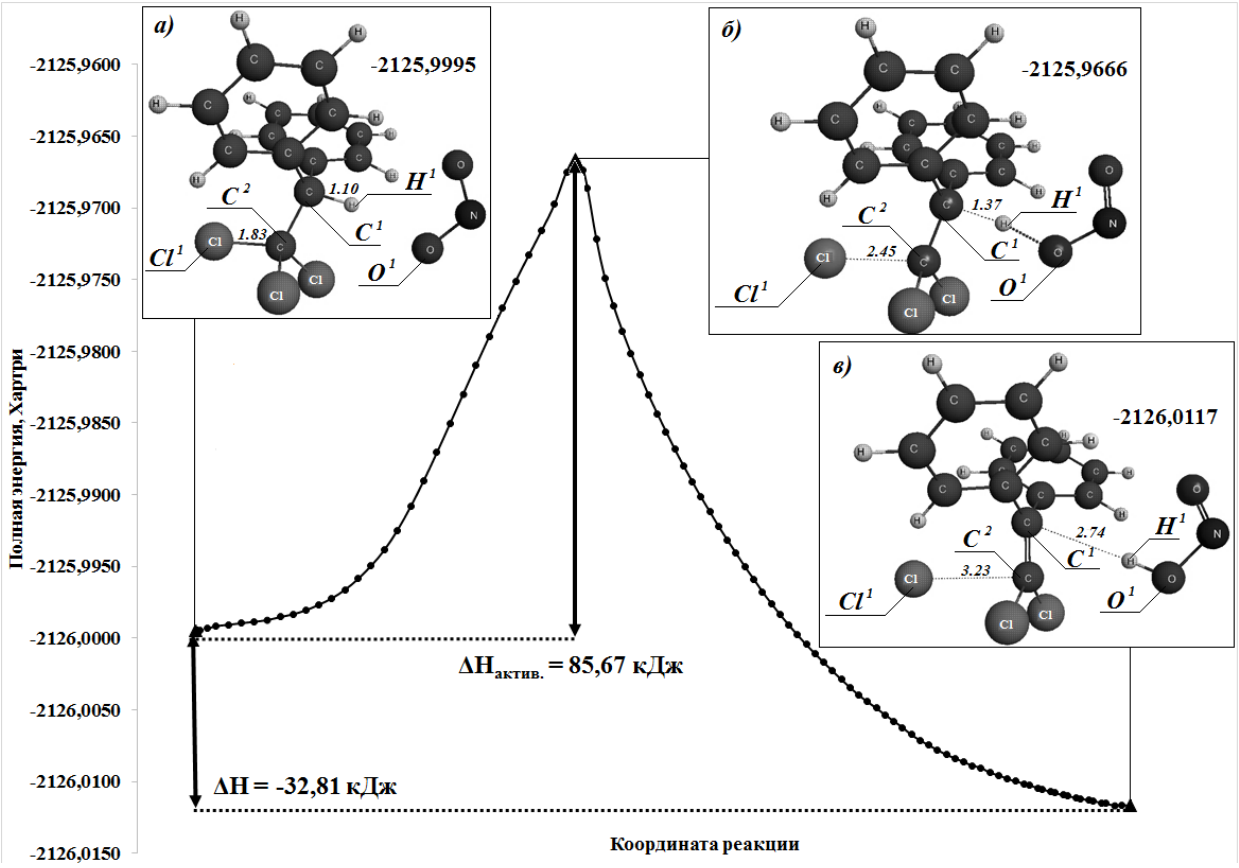


Рис. 2.20. Энергетический профиль реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (межатомные расстояния, Å): предреакционное состояние (*а*), переходное состояние (*б*) и продукты реакции (*в*)

Стабилизированное переходное состояние характеризуется значительным удлинением связи C^2-Cl^1 до 2.45Å (в предреакционном состоянии длины всех трех связей C^2-Cl составляют 1.83 Å). При отдалении атома H^1 расстояние C^2-Cl^1 синхронно увеличивается до 3.23Å, что обусловлено переходом

соответствующего углеродного атома из состояния sp^3-гибридизации в sp^2-гибридное состояние с образованием 1,1-дихлор-2,2-дифенилэтена (рис. 2.20 в).

При анализе результатов квантово-химического моделирования реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана в рамках механизмов *E*2 и *E*1cB отмечен ряд закономерностей, свидетельствующих о протекании реакции дегидрохлорирования по механизму бимолекулярного элиминирования: 1) синхронное отщепление атомов хлора и водорода от α-, β-углеродных атомов; 2) пять атомов переходного состояния O···H···C-C-Cl (рис. 2.20б) расположены практически в одной плоскости, что является стереохимическим условием протекания реакции по механизму *E*2; 3) одностадийность процесса, характерная для *E*2, подтверждается наличием одного максимума на профиле потенциальной энергии.

Ранее отмечено, что среди галогенид-ионов, наиболее реакционноспособным является фторид-ион. Аналогичным образом получен энергетический профиль реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана фторид-ионом (рис. 2.21). Переходное состояние (рис. 2.21б), образуется при смещении H^1 в сторону реагента, что также сопровождается значительным удлинением связи C^2-Cl^1 с 1.83 Å (предреакционное состояние) до 2.13Å, как и в случае и с нитрит-ионом. При отдалении атома H^1 расстояние C^2-Cl^1 синхронно увеличивается до 3.28Å (рис. 2.21в).

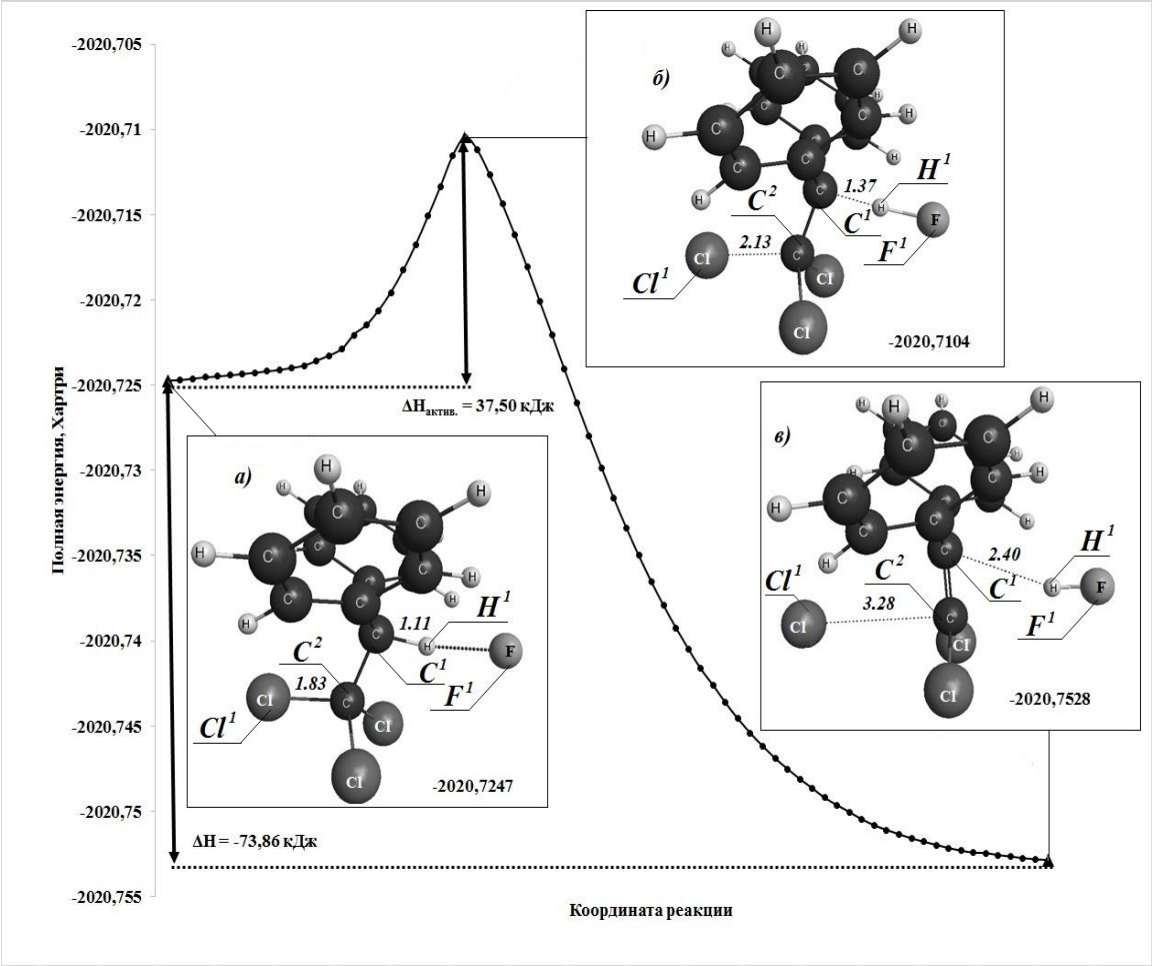
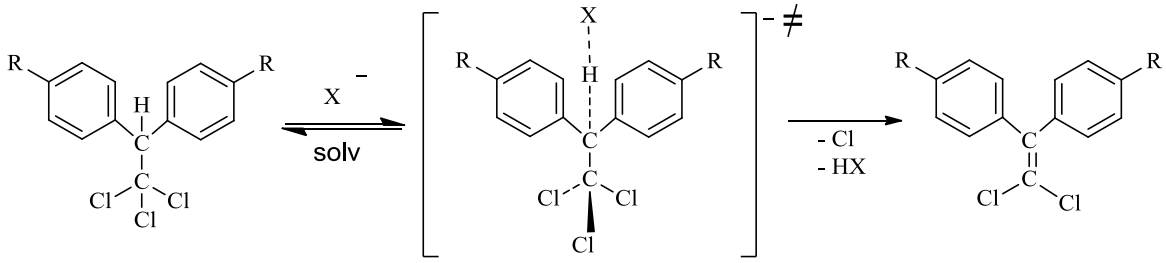


Рис. 2.21. Энергетический профиль реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана фторид-ионом (межатомные расстояния, Å): предреакционное состояние (*а*), переходное состояние (*б*) и продукты реакции (*в*)

Полученная расчетная величина энтальпии активации (37.50 кДж) подтверждает более высокую реакционную способность фторид-аниона по сравнению с NO_2^- (85,67 кДж). Отмеченные ранее закономерности результатов моделирования с участием нитрит-иона аналогичны для реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана фторид-ионом.

Таким образом, результаты проведенных кинетических исследований и квантово-химических расчетов позволяют заключить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях протекает по механизму бимолекулярного элиминирования E2 (рис. 2.22):



где R = NO_2, Cl, H, CH_3, OCH_3, OC_2H_5;
X = NO_2^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-;
solv = ДМФА, ДМАА, ДМСО.

Рис. 2.22. Механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполялрных растворителях

ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Применяемые материалы

В данной работе использовались следующие соединения:

Неорганические соли.

- калий азотистокислый марки “ч.”, ГОСТ 4217-77;
- натрий азотистокислый марки “ч.”, ГОСТ 134-94;
- калий йодистый марки “ч.”, ГОСТ 4232-74;
- калий хлористый марки “ч.”, ГОСТ 4568-95;
- калий бромистый марки “ч.”, ГОСТ 4160-74;
- калий фтористый 2-х водный марки “ч.”, ГОСТ 20848-75 (выпаривали в печи в течение 2 ч при температуре 110^0С); гидроокись натрия марки “ч.”, ГОСТ 4328-77.

Растворители.

- ДМФА марки “ч.”, ГОСТ 20289-74;
-ДМСО марки “х.ч.”, ТУ 6-09-3818-89;
-ДМАА марки “ч.”, ТУ 6-09-537-73;
- Этиловый спирт марки “х.ч.” Р 54267-2010;

Перед использованием растворители обрабатывались гидроксидом калия и перегонялись в вакууме на насадочной колонке над щелочью.

Кислоты и щелочи.

- кислота серная марки ”хч”, ГОСТ 4204-77;
- кислота соляная марки ”хч”, ГОСТ 3118-87;
- кислота уксусная ледяная марки ”ч”, ГОСТ 61-75;
- кислота азотная марки ”хч”, ГОСТ 4461-77;
- калия гидроксид марки ”хч”, ГОСТ 24383-80.

Замещенные 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана получали следующим образом:

2,2-Дифенил-1,1,1-трихлорэтан. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 100.0 г (0.678 моль) бензола, 150.0 г (1.02 моль) безводного хлораля, 250.0 см^3 H_2SO_4 (d=1.84 г/см^3) и перемешивали при 60^0 С. Затвердевший осадок отделяли, промывали и сушили при комнатной температуре. Полученную массу (159.0 г) перекрестализовывали из 500 см^3 изо-бутанола. После фильтрации и сушки получали 119.0 г. Т.пл. 152-153^{o}С (уксусная кислота); Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 284 M^+ (6); 167 (100) [M^+ - CCl_3]; 178 (13) [M^+ - 3Cl]; 76 (6) [Ar]. ЯМР ^{1}H спектр: H1=7.61 м.д., H2=7.25 м.д., H3=7.13 м.д., δ_{CH}=5.3 м.д.- CCl_4 [105].

2,2-Ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтан. 40.0 г (0.07 моль) 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана вносили в колбу, оборудованную обратным холодильником термометром и мешалкой, добавляли 17,8 г (0.210 моль) нитрата натрия, растворенного в 30.0 см^3 хлороформа. В охлажденную до –10^{0}С смесь при перемешивании приливали 40.0 см^3 серной кислоты (d=1.84 г/см^3). Реакция протекала в течение 4ч при 30^{o}С. После отделения слоя хлороформа смесь промывали водой, подсушивали KCl, обрабатывали диэтиловым эфиром. Осадок фильтровали и сушили. Выход продукта составил 15,8 г (60%). Т.пл. 165-166^{o}С (уксусная кислота); Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 374 M^+ (6); 338 (100) [M^+ - Cl]; 178 (49) [M^+ - 3Cl, $2NO_2$]. ЯМР ^{1}H спектр: H1=7.8 м.д., H2=8.2 м.д.- ДМСО [105].

2,2-Ди(4-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтан. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 220.0 г (0,64 моль) анизола, безводный хлораль 150.0 г (1,02 моль), 110.0 см^3 H_2SO_4 (d=1.84 г/см^3) и перемешивали при 25^0 С. После загустения реакционной массы, вносили 150.0 г тетрахлорметана (0.98 моль). Из верхнего слоя, после промывания 2% раствором Na_2CO_3, фильтрации и сушки получали 208 г продукта. Т.пл. 90-91^{o}С

(н-бутанол). Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 344 M^+ (5); 227 (100) [M^+ - CCl_3]; 117 (8) [CCl_3]; 211 (6) [M^+ - CCl_3, CH_3]; 196 (3) [M^+ - CCl_3, OCH_3] [106].

2,2-Ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан. Получали из технического продукта ДДТ двукратной перекристаллизацией из пропанола-2. В одногорловую колбу загружали 600.0 г (1.69 моль) технического ДДТ, 1840.0 г (240 $см^3$) и нагревали массу до кипения. После полного растворения вещества раствор охлаждали, выпавший осадок отделяли фильтрованием. Сырой продукт подвергали повторной перекристаллизации из 1805,5 г (300 $см^3$) пропанола-2. После сушки получали 360,0 г (60%) чистого 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. Т.пл. 108.5-109^{0}С (пропанол-2). Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 354 M^+ (8); 235 (100) [M^+ - CCl_3]; 165 (43) [Ar-C-Ar]; 242 (11) [M^+ - ArCl]. ЯМР ^{1}Н спектр: Н1=7.6 м.д., Н2 = 7.29 м.д., H_{CH} = 5.18 м.д.- ДМСО [106].

2,2-Ди(4-этоксифенил)-1,1,1-трихлорэтан. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 246.4 г (0.64 моль) этоксибензола, безводный хлораль 150.0 г (1.02 моль), 110.0 $см^3$ H_2SO_4 (d=1.84 г/$см^3$) и перемешивали при 25^0 С. После загустения реакционной массы, вносили 150.0 г тетрахлорметана (0.98 моль). Из верхнего слоя, после промывания 2% раствором Na_2CO_3, фильтрации и сушки получали 208 г продукта. Т.пл. 104-105^{0}С (н-бутанол). Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 372 M^+ (9); 255 (100)[M^+ - CCl_3]; 181 (6) [O-Ar-C-Ar] [105].

2,2-Ди(4-метилфенил)-1,1,1-трихлорэтан. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 187.0 г (0.64 моль) толуола, безводный хлораль 150.0 г (1.02 моль), 110.0 $см^3$ H_2SO_4 (d=1.84 г/$см^3$) и перемешивали при 25^0 С. После загустения реакционной массы, вносили 150.0 г тетрахлорметана (0.98 моль). Из верхнего слоя, после промывания 2% раствором Na_2CO_3, фильтрации и сушки получали 164 г продукта. Т.пл. 87-89^{o}С (н-бутанол). Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 312 M^+ (4); 195 (100)[M^+ - CCl_3]; 180 (18)[CH_3-Ar-C-Ar]; 165 (16)[Ar-C-Ar] [106].

2,2-Ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан. Смесь концентрированной серной (662.0 г, 360 $см^3$) и 57%-ной азотной (156.0 г 115.5 $см^3$) кислот загружали в трехгорлую колбу емкостью 1000 $см^3$, снабжённую термометром, мешалкой и обратным холодильником. При температуре 25^0С и перемешивании в колбу вносили 125.0 г (0.375 моль) 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. Реакцию проводили при 95-98°С на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Охлажденую реакционную массу выливали в 700 $см^3$ охлажденной воды. До значения pH = 7 осадок промывали водой, отделяли фильтрованием и сушили. Выход продукта составил 155 г (96%). Т.пл. 145-146°С. ИК спектр, $см^{-1}$: 1540 [$\nu^{as}(NO_2)$]; 1345 [$\nu^{s}(NO_2)$]; 740 [ν(C-Cl)]. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 441 M^+ (2); 408 (100) [M^+ - Cl]; 241 (46) [M^+-NO_2-Ar-Cl]; 168 (21) [C-NO_2-Ar-Cl].

2,2-Ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан. Смесь 95.0%-ной азотной (150 г, 100.0 $см^3$) и концентрированной серной (666,08 г, 360.0 $см^3$) кислот загружали в трехгорлую колбу емкостью 1000 $см^3$, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником. В колбу при комнатной температуре вносили 100.0 г (0.282 моль) 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. Нитрование проводили в течение 4 ч при температуре 95-98°С. Реакционную смесь охлаждали, выливали в 2000 $см^3$ ледяной дистиллированной воды. Выпавший осадок промывали водой до значения pH = 7, отделяли фильтрованием и сушили. Выход продукта составил 72.0 г (94%). Т. пл. 223-224°С. ИК спектр, $см^{-1}$: 1535 [$\nu^{as}(NO_2)$]; 1350 [$\nu^{s}(NO_2)$]; 740 [ν(C-Cl)]. ЯМР ^{1}Н спектр: $\delta(2H_{ap})$ = 8.58 м.д., $\delta(H_{CH})$ = 6.13 м.д. - ДМСО.

Замещенные 2,2-диарил-1,1-дихлорэтена получали следующим образом:

2,2-Дифенил-1,1-дихлорэтен. 4.0 г (0.012 моль) 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана вносили в колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником. Добавляли 3.0 г (0.036 моль) KNO_2, растворенного в 180 $см^3$ ДМСО. Дегидрохлорирование проводили при температуре 90^0С в

течение 2 ч. Смесь помещали в воду, осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Продукт получали с выходом 96.5%. Т. пл. 75-76°С (этанол); ЯМР ^{1}Н спектр: δ(2Н)=7.62 м.д., δ(2Н)= 7.2 м.д., δ(3Н)=7.1 м.д.- CCl_4. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 248 M^+ (73); 178 (100)[M^+ - 2Cl]; 213 (22)[M^+ - Cl]; 171 (28)[M^+ - Ar] [105].

2,2-Ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен. 10.0г (0.026 моль) 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана вносили в колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляли 1.94г (0.026 моль) хлорида натрия, растворенного в 20 см^3 ДМФА. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение 2.0 ч при 120°С. При выливании реакционной массы в воду, образовывался осадок, который отделяли фильтрованием, промывали и сушили. Выход продукта составлял 8.4г (94%). Т.пл. 173-174°С (уксусная кислота); ЯМР ^{1}Н спектр: Н1=7.73 м.д., Н2=8.23 м.д.- ДМСО. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 338 M^+ (100); 178 (81) [M^+ - Cl_2, $2NO_2$]; 213 (33) [M^+ - Cl, $2NO_2$]; 248 (27) [M^+ - $2NO_2$] [105].

2,2-Ди(4-метоксифенил)-1,1-дихлорэтен Синтез проводили аналогично предыдущей методике. Реакцию проводили в течение 4.0 ч при 120°С Выход продукта составил 97% Т. пл. 115-117°С (н-бутанол). Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 308 M^+ (100); 238 (67)[M^+ - 2Cl]; 201 (56) [M^+ - Ar-OCH_3]; 108 (21)[Ar-OCH_3] [106].

2,2-Ди(4-метил)-1,1-дихлорэтен. 10.0 г (0.032 моль) 2,2-Ди(4-метил)-1,1,1-трихлорэтана помещали в колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляли 2.91г (0.032 моль) хлорида калия, растворенного в 50 см^3 ДМФА. Реакцию проводили при 100°С в течение 8 ч. При выливании реакционной массы в воду, образовывался осадок, который отделяли фильтрованием, промывали и сушили. Выход продукта составил 97.6%. Т. пл. 90-91°С (н-бутанол). Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 276 M^+ (100); 206 (80) [M^+ - Cl_2]; 227 (35) [M^+ - Cl,CH_3]; 186 (27)[M^+ - Ar-CH_3] [106].

2,2-Ди(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен. К раствору 3.0 г 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в 25.0 мл ДМФА при 70^0С и перемешивании добавляли 0.68 г NaOH. Через 1 час раствор охлаждали и выливали в воду. Осадок промывали водой, фильтровали, сушили. Выход соединения составил 2.55 г (95%), Тпл. 87-88^0С; ЯМР ^{1}Н спектр: Н1= 7.38 м.д., Н2 = 7.22 м.д. - ДМСО. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 316 M^+ (54); 246 (100) [M^+ - 2Cl]; 176 (39) [M^+ - 4Cl] [106].

2,2-Ди(4-этоксифенил)-1,1-дихлорэтен. В колбу, снабжению мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносили 10.0 г (0.027 моль) 2,2-ди(4-этоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана, 7.9 г NaCl, 50.0 мл ДМФА. Содержимое колбы перемешивали при 140^0С в течении 3.0 ч, охлажденный раствор выливали в воду, осадок отделяли фильтрованием, промывали, высушивали. Выход 8.8 г (98%). Т. пл. 106-107^0 С. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$ %: 336 M^+ (100); 210 (53); 181 (27); 152 (27) [106].

2,2-Ди(4-гидрокси-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтен. 6.0 г (0.0112 моль) 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана помещали в колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, добавляли 19.0 г (0.022 моль) нитрита калия, растворенного в 200 см^3 ДМФА. Дегидрохлорирование проводили в течение 2ч при 90^{o}С. Охлажденную реакционную смесь выливали в 300 см^3 дистиллированной воды, уксусной кислотой доводили pH до значения 5. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получали 5.6 г (93%). Т. пл. 231-232^{o}С. ИК спектр, см$^{-1}$: 3200 [ν(OH)]; 1530 [$\nu^{as}(NO_2)$]; 1355 [$\nu^{s}(NO_2)$]; 920 [$\nu(C{=}CCl_2)$]. Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 8.23 (ароматический протон), $\delta_{он}$= 4.55. Найдено,%: С 36.42; Н 1.30; Cl 15.39; N 12.15. М 461.03. $C_{14}H_6Cl_2N_4O_{10}$. Вычислено,%: С 36.40; Н 1.31; Cl 15.40; N 12.18. М 461.03. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 461M^+ (7); 339 (100) [M^+ - 2OH, 2NO_2]; 210 (51) [M^+ - 2Cl, 4NO_2]; 178 (28) [M^+ - 2OH, 2Cl, 4NO_2].

2,2-Ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен. 4.0 г (0.007 моль) 2,2-Ди(4-хлорфенил-3-нитро)-1,1,1-трихлорэтана помещали в

колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, и мешалкой. Добавляли 0.90 г (0.025 моль) гидроксида калия, растворенного в 50 мл ДМФА. Реакция проводили в течении 2 ч, при температуре 90 ^{0}C. Охлажденную реакционную массу выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Получали 3,72 г (96%) продукта, т.пл. 159-161 ^{0}C. Спектр ЯМР ^{1}H спектр: H1 = 7.73 м.д., H2 = 7.38 м.д., H3 = 7.18 м.д. - CCl_4. - протоны ароматического ядра, растворитель - $CDCl_3$. ИК-спектр ν (см $^{-1}$): 1250, 1300 [ν(C-NR_2)]; 1346, 1546 [$\nu^s(NO_2)$]; 1616 [$\nu(C=C)_{ap.}$)]. Найдено, %: C 50.58; H 2.23; Cl 16.29; N 13.10. M 424.21 $C_{18}H_{18}Cl_2N_4O_4$. Вычислено, % : C 50.80; H 2.35; Cl 16.71; N 13.17, M 424.45. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 424 M^+ (84); 346 (100) [M^+ - Cl, $N(CH_3)_2$]; 151 (43) [NO_2-Ar-NCH_3]; 374 (40)[M^+ - Cl, CH_3].

2,2-Ди(4-N,N-диметиламино-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтен. 2 г (0.0037 моль) 2,2-Бис(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, растворенного в 18.8 г (20 мл) ДМФА вносили в колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником. Раствор нагревали при перемешивании до 80 ^{0} C и вносили 1.5 г (0.037 моль) гидроксида натрия, растворенного в 1.5 мл воды. Реакционную массу перемешивали 1.5 ч, охлажденный раствор выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Выход продукта составлял 1.65 г (82.5%), Т.пл. 247-248 ^{0}C (уксусная кислота), ИК-спектр ν (см $^{-1}$): 950 [$\nu^s(C=CCl_2)$]; 1250, 1280, 1290 [ν(C-NR_2)]; 1350, 1530 [ν(NO_2)]. Найдено, %: C 41.81; H 3.05; Cl 13.67; N 16.23. M 514.32 $C_{13}H_8N_2O_7$. Вычислено, %: C 41.94; H 3.11; Cl 13.78; N 16.31; M 514.38 ЯМР ^{1}H спектр: H_{ap} = 7.67 м.д., $N(CH_3)_2$ = 2.77 м.д. - $CDCl_3$.. Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 514 M^+ (100); 499 (83) [M^+ - CH_3]; 189(63) [M^+ - Ar-$N(CH_3)_2(NO_2)_2$, 2Cl, NO_2]; 175 (50) [M^+ - Ar-$N(CH_3)_2(NO_2)_2$, 2Cl, NO_2, CH_3].

2,2-Ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен. 6.0 г (0.0134 моль) 2,2-Ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана помещали в колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой. загружали, Добавляли 6.00 г (0.104 моль) KOH, 0.076 г (0.00034 моль) ТЭБАХ и 18.0 мл воды.

Дегидрохлорирование проводили в течение 1.5 ч при 90 ^{0}C. Охлажденную реакционную массу выливали в дистиллированную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Выход продукта составлял 5.80 г (96%), Т.пл. 120-121 ^{0}C. ИК спектр, см$^{-1}$: 1536 [$\nu_{as}(NO_2)$]; 1358 [$\nu_s(NO_2)$]; 918 [$\nu(C=CCl_2)$]; 740 [$\nu(C-Cl)$]. Найдено, % : C 41.15; H 1.39; Cl 34.59; N 6.86. $C_{14}H_6Cl_4N_2O_4$. Вычислено, % : C 41.21; H 1.48; Cl 34.76; N 6.86.Масс-спектр: (ЭИ 70 эВ) $I_{отн}$%: 406 M^+ (100); 248 (60) [M^+ - 2Cl, $2NO_2$]; 178 (29) [M^+ - 4Cl, $2NO_2$]; 268 (15) [M^+ - 4Cl].

3.2. ПМР - спектрометрия

Строение синтезированных продуктов доказывалось методом ПМР. Для получения спектров протонно-магнитного резонанса использовали спектрофотометр Bruker DRX 500 с рабочей частотой прибора f=60 МГц. Сигналы снимали в ДМСО и CCl_4. В качестве стандарта при определении химических сдвигов протонов выступал гексаметилдисилоксана.

3.3. ИК - спектрометрия

Регистрацию инфракрасных спектров проводили на приборе «Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer» на приставке UATR методом НПВО. Значения частот колебаний представлены в обратных сантиметрах (см$^{-1}$). Полосы поглащения идентифицировались согласно литературным данным.

В качестве примера на рис. 3.1 представлен ИК спектр 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана.

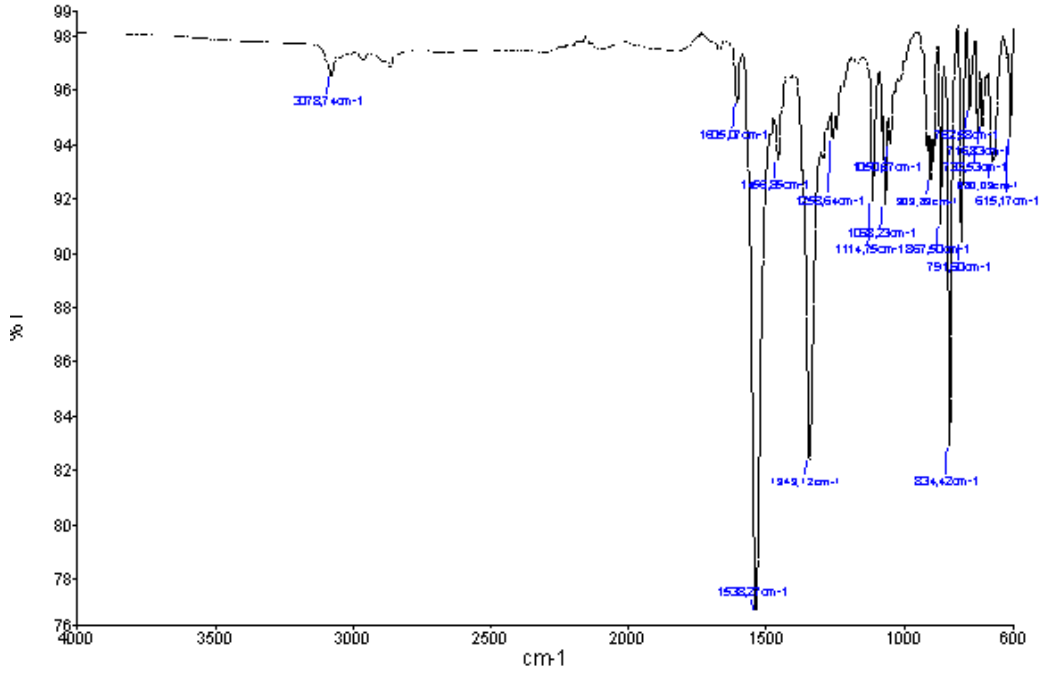


Рис. 3.1. ИК-спектр 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана

3.4. Хромато-масс-спектрометрия

Масс-спектры исследуемых соединений записывались на хромато-масс-спектрометре Perkin Elmer Clarus 680 (GC) + Clarus SQ 8T (MC), снабженном капиллярной колонкой ELITE-5ms 30m× 0.25 mm×0.25 um.

Проба растворялась в ДМФА и вводилась в хроматограф в ручном режиме. В хроматограф вводилась проба объемом 1 мкл, деление потока составляло 1:30, $T_{инжктора}$ = 280^{0}C, скорость газа-носителя 1 мл/мин., газ-носитель – гелий «х.ч.». В колонке поддерживалась постоянная температура в интервале 180-220 ^{o}C в зависимости от температуры плавления анализируемого соединения. Температура источника и трансфер-линии составляли 150^{o}C. Сила ионизирующего удара составляла 70 eV. После анализа получали хроматограмму с 1 четко выраженным пиком, соответствующим анализируемому веществу. В качестве примера на рис. 3.2 представлена хроматограмма 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. Отсутствие на хроматограмме ярко выраженных сторонних пиков говорит о чистоте полученного соединения.

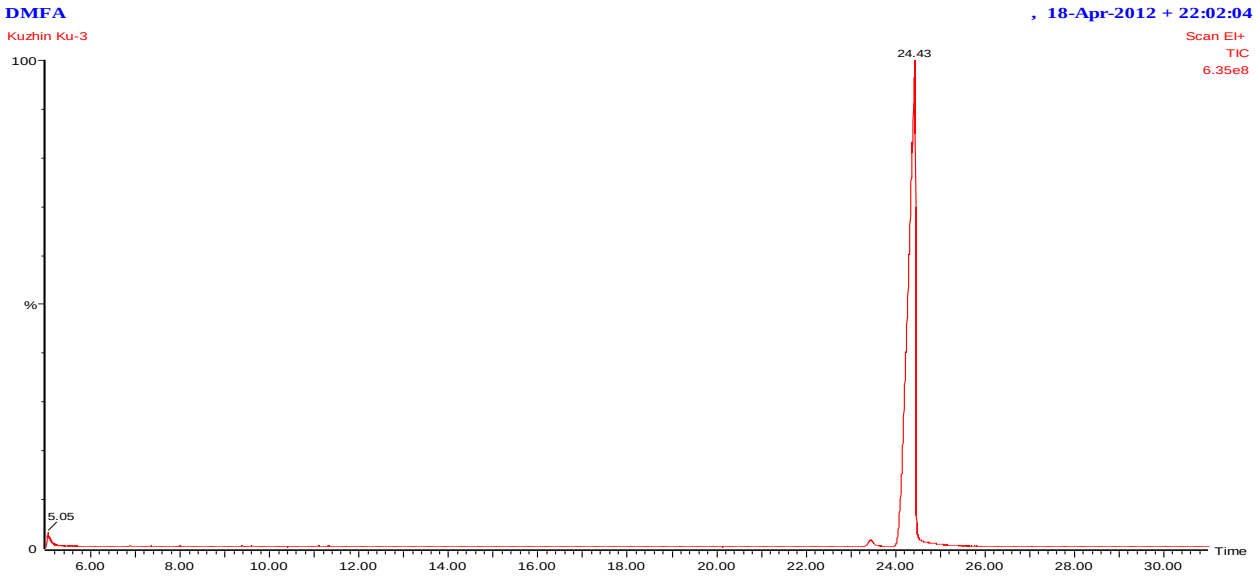


Рис. 3.2. Хроматограмма 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (растворитель - ДМФА)

После хроматографирования определялся масс-спетр вычитанием из масс-спектра пика базовой линии. В качестве примера, на рис. 3.3 представлен масс-спектр 2,2-ди(4-метоксифенил)-1,1-дихлорэтена.

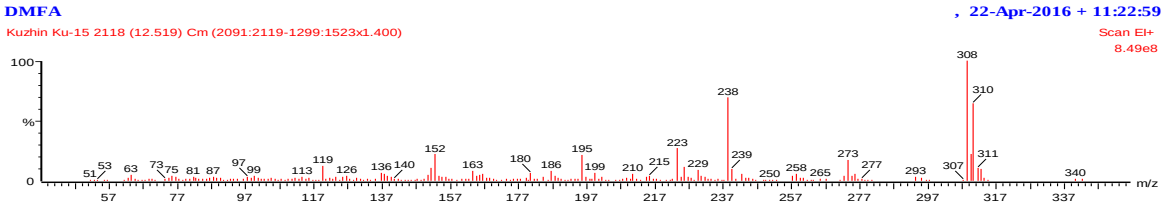
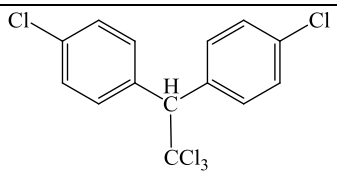
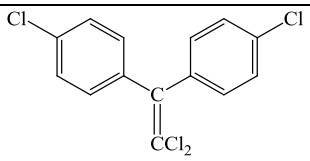
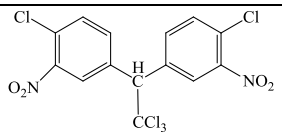
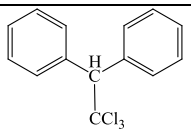
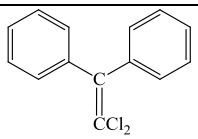
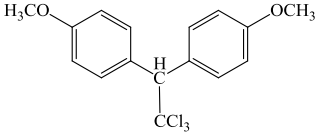
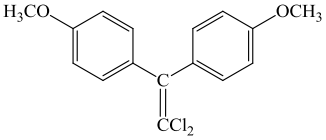


Рис. 3.3. Масс-спектр1,1-Дихлор-2,2-бис(4-метоксифенил)этилена (растворитель - ДМФА)

Далее проводилась расшифровка масс-спектра, а так же сравнение с базой НИСТ. Для ряда соединений было получено удовлетворительное совпадение (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Список субстратов, имеющих совпадение с базой НИСТ

Номер п/п	Формула	Совпадение, 1-1000
1.	 Chemical Formula: $C_{14}H_9Cl_5$ Molecular Weight: 354.49	939
2.	 Chemical Formula: $C_{14}H_8Cl_4$ Exact Mass: 315.94	936
3.	 Chemical Formula: $C_{14}H_7Cl_5N_2O_4$ Exact Mass: 441.88	912
4.	 Chemical Formula: $C_{14}H_{11}Cl_3$ Exact Mass: 283.99	928
5.	 Exact Mass: 248.02	924
6.	 Exact Mass: 344.01	917
7.	 Exact Mass: 308.04	929

3.5. Методика проведения кинетических исследований

Кинетика реакции дегидрохлорирования замещенных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов галогенидами и нитритами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях исследовалась в кинетической установке, схема которого изображена на рис. 3.4.

Кинетические исследования проводились в термостатируемом стеклянном реакторе (1), снабженном мешалкой (2), термометром (3), обратным холодильником (4) и капилляром для ввода азота (5). В реактор загружали растворитель и субстрат, систему термостатировали ($\pm 0.5^0$C). При перемешивании вносили расчетное количество нитрита натрия.

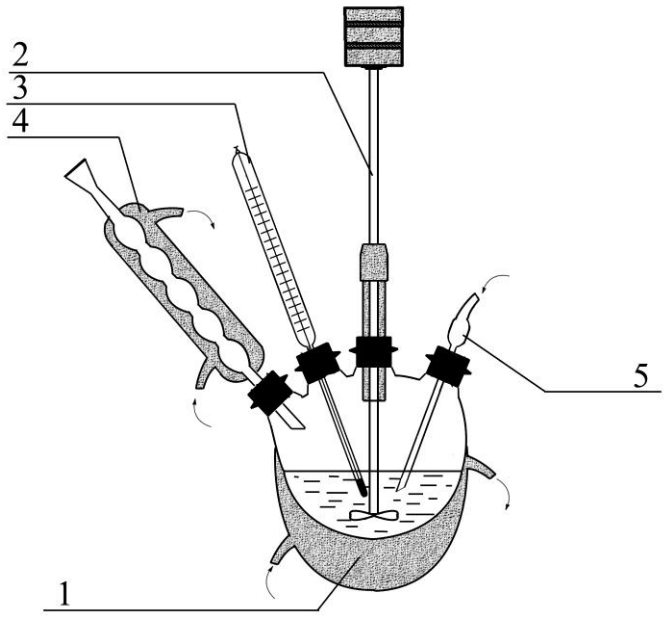


Рис. 3.4. Схема кинетической установки:

1 – термостатируемый стеклянный реактор, 2 – мешалка, 3 – термометр,

4 – обратный холодильник, 5 – капилляр

Пробы отбирали в ходе реакции, охлаждали и анализировали методами ВЭЖХ для исследования кинетики реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана и ГЖХ для других замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов как по расходованию субстрата, так и по накоплению продукта реакции.

3.6. Газовая хроматография

В спектре дифференциальных миграционных методов хроматография относиться к методам миграции «из узкой зоны», т.к. она позволяет выделить компоненты смеси в виде индивидуальных веществ. Основой хроматографических методов является процесс распределения одного или нескольких веществ между двумя фазами, отделенными друг от друга физической границей раздела. Такая дифференциальная миграция происходит под действием некой движущей силы, которой является поток жидкости или газа. По этому признаку хроматографические методы делятся на два основных класса: жидкостную и газовую хроматографию [107-108].

Газо-жидкостная хроматография – физико-химический метод разделения летучих, термостабильных соединений при котором разделяемые компоненты распределены между двумя фазами. Подвижной фазой является инертный газ-носитель, который последовательно проходит через устройство для ввода образца, термостатируемую колонку и детектор. Наиболее часто используемым газом – носителем является азот, вследствие его доступности и низкой цены. [109-112].

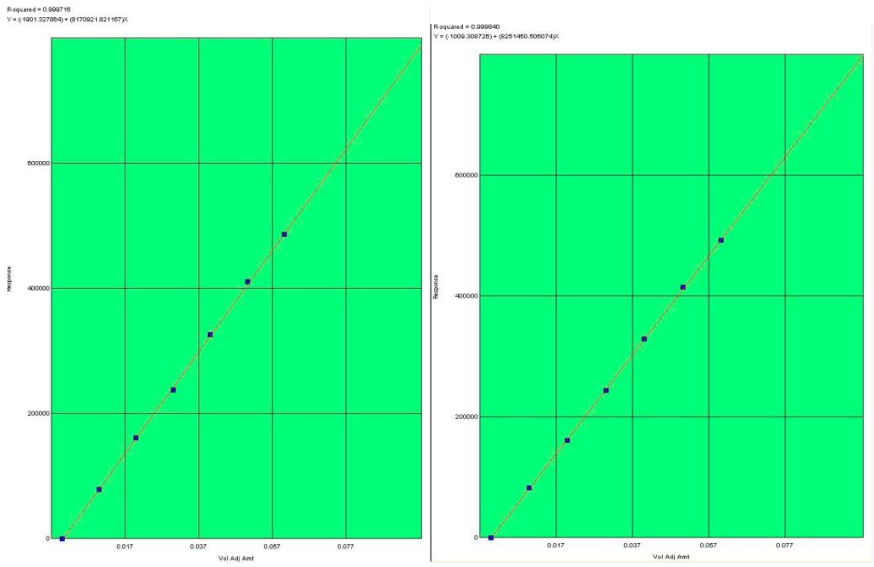
Кинетические исследования проводились на газовом хроматографе Clarus 680 GC, оборудованном, высокоэффективным термостатом колонок, автосемплером, который позволяет существенно уменьшить время хроматографического анализа за счет автоматической промывки шприца растворителем и пробой, снижает вероятность ошибки ввода пробы оператором хроматографа, а значит, наиболее подходит для проведения кинетических исследований. Минимальный объем задаваемой пробы составляет 0,5 мм^3.

Прибор оснащен неполярной капиллярной колонкой, длина которой составляет 30 м, диаметр 0,32 мм, покрытие колонки 5% дифенил, 95% диметилполисилоксан и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) [113], в котором постоянно горит воздушно-водородная смесь (соотношение воздух:водород 10:1), имея определенный ионизационный потенциал. При

сгорании компонента смеси, ионизационный потенциал детектора изменяется и на хроматограмме записывается пик, площадь которого, пропорциональна концентрации компонента в смеси [114-117]. Интервал температур ПИД составляет 50-450^{0}С.

Таким образом, газовый хроматограф Clarus 680 GC под управлением программы TotalChrom позволяет проводить исследования смесей, содержащих практически любые органические компоненты, в том числе изучение реакции дегидрохлорирования замещенный диарилэтанов.

В качестве метода градуировки детектора был выбран метод абсолютной градуировки, который заключается в построении градуированной зависимости площади пика от концентрации компонента смеси в пробе [118]. Калибровки были построены как для субстратов, так и для продуктов реакции. Примеры зависимости площади пика от концентрации для – 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтена представлены на рис. 3.5 (а,б).



а б

Рис. 3.5. Калибровочная зависимость $S_{пика}$ от концентрации:

а – 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтан, б - 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтен

Градуировочные зависимости были внедрены непосредственно в метод исследования, что позволило получать значения концентраций сразу после

хроматографирования. Условия проведения хроматографирования для каждого исследуемого соединения представлены в таб. 3.2.

Таблица 3.2

Условия проведения хроматографического анализа

Субстрат	$T_{инжектора}$, ^{0}C	$T_{колонки}$, ^{0}C	$\tau_{исследования}$, мин.	$W_{потока}$, мл/мин.	$T_{детектора}$, ^{0}C
2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтан	270	250	7.5	2.1	280
2,2-бис-(4-метилфенил)-1,1,1-трихлорэтан	270	250	7.5	2.1	280
2,2-бис-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан	280	260	8.0	2.1	290
2,2-бис- (4-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтан	320	300	5.0	2.5	320
2,2-бис- (4-этоксифенил)-1,1,1-трихлортан	320	300	5.0	2.5	320

Условия хроматографирования подбирались эмпирическим путем, исходя из температуры плавления компонентов. Для предотвращения образования конденсата на детекторе $T_{детектора}$ устанавливалась на 20-30^{0}C выше, чем $T_{колонки}$. При указанных условиях на хроматограммах отчетливо видны 3 пика, соответствующие исходному соединению, продукту и растворителю. Идентификация компонентов смеси проводилась закалыванием чистых компонентов. Пример хроматограммы представлен на рис. 3.6. Ввиду того, что температура плавления галогенидов и нитритов щелочных металлов значительно выше температур инжектора и при хроматографировании они

сорбировались в лайнере, не попадая в колонку, после проведения каждого кинетического эксперимента, проводилась замена набивки лайнера.

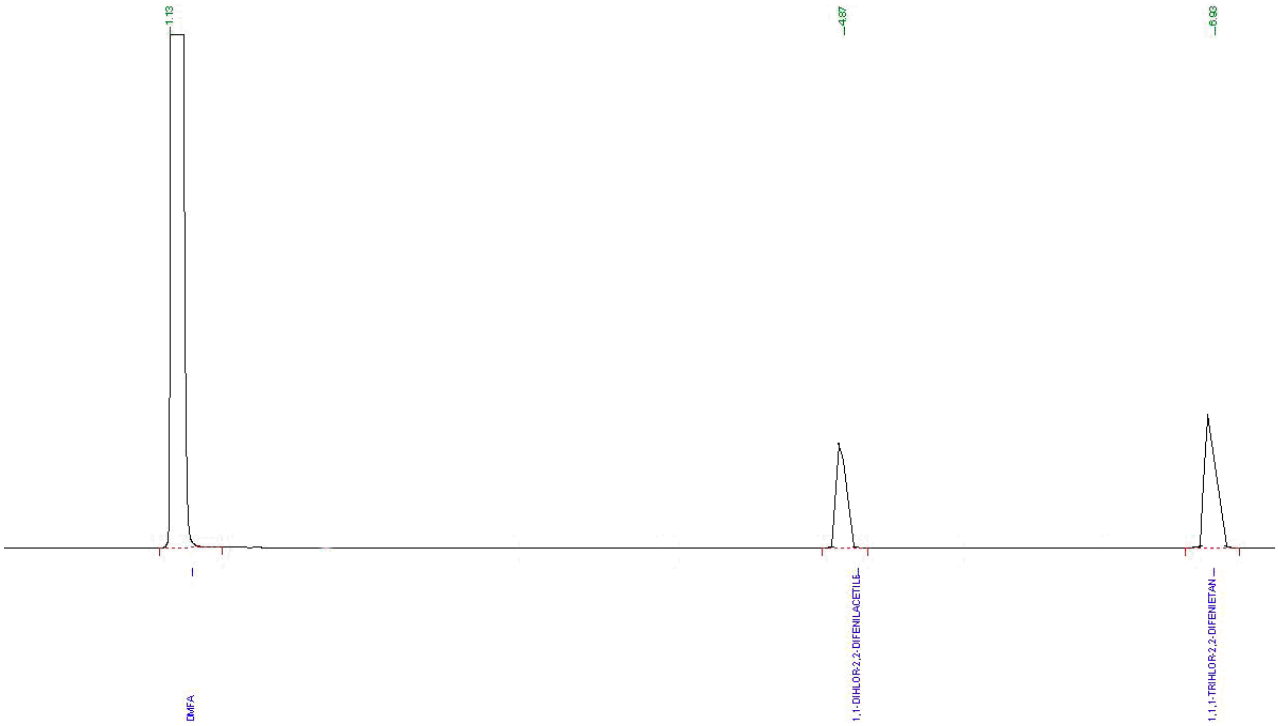


Рис. 3.6. Хроматограмма смеси 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтена в ДМФА

Определенные трудности вызвала разработка метода хроматографирования для изучения кинетики реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана. При температурах выше 333К реакция не останавливалась на стадии дегидрохлорирования, а шла дальнейшая трансформация в бензофеноны. Это делало невозможным использование ГЖХ для исследования кинетики данной реакции. Реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана исследовали методом ВЭЖХ.

3.7. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – интенсивно развивающийся инструментальный вариант хроматографии, используемый для исследования и анализа различных простых и сложных смесей тяжелых органических соединений [119].

В отличии, от газовой хроматографии в ЖХ существенно большее значение имеет природа подвижной фазы, благодаря чему, комбинации даже небольшого количества сорбентов и разнообразным по природе подвижных фаз и их композиций позволяют решать широкий круг хроматографических задач. В жидкостной хроматографии подвижная фаза выполняет ряд функций: 1) обеспечение переноса по колонке молекул хроматографируемой смеси; 2) контролирует константы равновесия, что приводит к изменению удерживания компонентов при взаимодействии с неподвижной фазой [120, 121].

Flexar FX-15 UHPLC System представляет собой обращенно – фазовый высокоэффективный жидкостной хроматограф, в основу которого положен принцип блочно-модульного конструирования, предполагающий организацию многовариантных по конфигурации систем.

Устройство Flexar для растворителей с пятиканальный вакуумным дегазатором дает возможность обращаться с пятью бутылками для растворителей – две на 2 л, две на 1 л и одну на 500 мл, снабженные крышками, трубками и фильтрующими фриттами на 10 мкм., используемых в качестве элюента.

Прибор оснащен иглой для ввода проб на 15 мкл, шприцом на 250 мкл, буферной трубкой на 500 мкл и пробоотборной петлей на 50 мкл. Шприц используется для забора образца из флакона в пробоотворную петлю [113]. Буферная трубка между шприцем и краном для ввода проб (инверторным краном) препятствует загрязнению шприца.

Данный комплект оборудования позволяет осуществлять ввод пробы в 3 режимах [122 - 124]: с использованием пробоотборной петли, с использованием частично заполненной пробоотборной петли и путем наполнения иглы.

Для разделения кинетической смеси использовалась колонка Kromasil 100-3.5C18. Длина колонки составляет 15 см, внутренний диаметр 4.6 мм, размер пор 100 Å. Наполнение колонки представляет собой слой гидралитически устойчивого силикагеля с привитыми на него неполярными лигандами C_{18} [125, 126].

После разделения в колонке смесь поступает в детектор Flexar UV/Vis LC, который представляет собой высокочувствительный двулучевой спектрофотометрический детектор с низким уровнем шумов, предназначенный для работы, как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра [127]. Максимальная скорость получения данных составляет 50 точек в секунду. В качестве источника излучения детектор оборудован дейтериевой лампой.

Таким образом, использование хроматографа FlexarFX-15 UHPLCSystem позволяет провести исследование кинетики реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана.

Методом градуировки детектора был выбран метод внутреннего стандарта. В качестве стандарта выступал 2,2-бис(3-хлор-4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтан. Концентрация компонента смеси определялась по формуле:

$$C_1 = \frac{S_1 \times C_{ст}}{S_{ст}}$$

где: C_1 – концентрация компонента, $C_{ст}$ – концентрация стандарта, $S_{ст}$ - площадь пика стандарта, S_1 – площадь пика компонента смеси

Реакционная смесь отбиралась из кинетического реактора через равные промежутки времени и выливалась в виалку, содержащую этиловый спирт с растворенным в нем внутренним стандартом известной концентрации. Этиловый спирт : реакционная смесь в соотношении 3:1 практически останавливает реакцию дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана. Интегрирование формулы расчета концентрации компонента смеси в метод исследования позволило получать значения концентраций автоматически после хроматографирования.

В качестве элюента эмпирическим путем была выбрана смесь бидистиллированной воды (30%) и ацетонирила (70%), скорость потока составляла 0.8 мл/мин. Ввод пробы осуществлялся с использованием проотборной петли, объем вводимой пробы составлял 10 мкл. Колонка термостатировалась при температуре 30^0C. Значения площадей пиков определялись при длине волны 254 нм.

При указанных условиях на хроматограммах отчетливо видны 5 пиков, соответствующие исходному соединению, продукту, внутреннему стандарту, ДМФА и этиловому спирту. Идентификация компонентов смеси проводилась закалыванием чистых компонентов. Пример хроматограммы представлен на рис. 3.7.

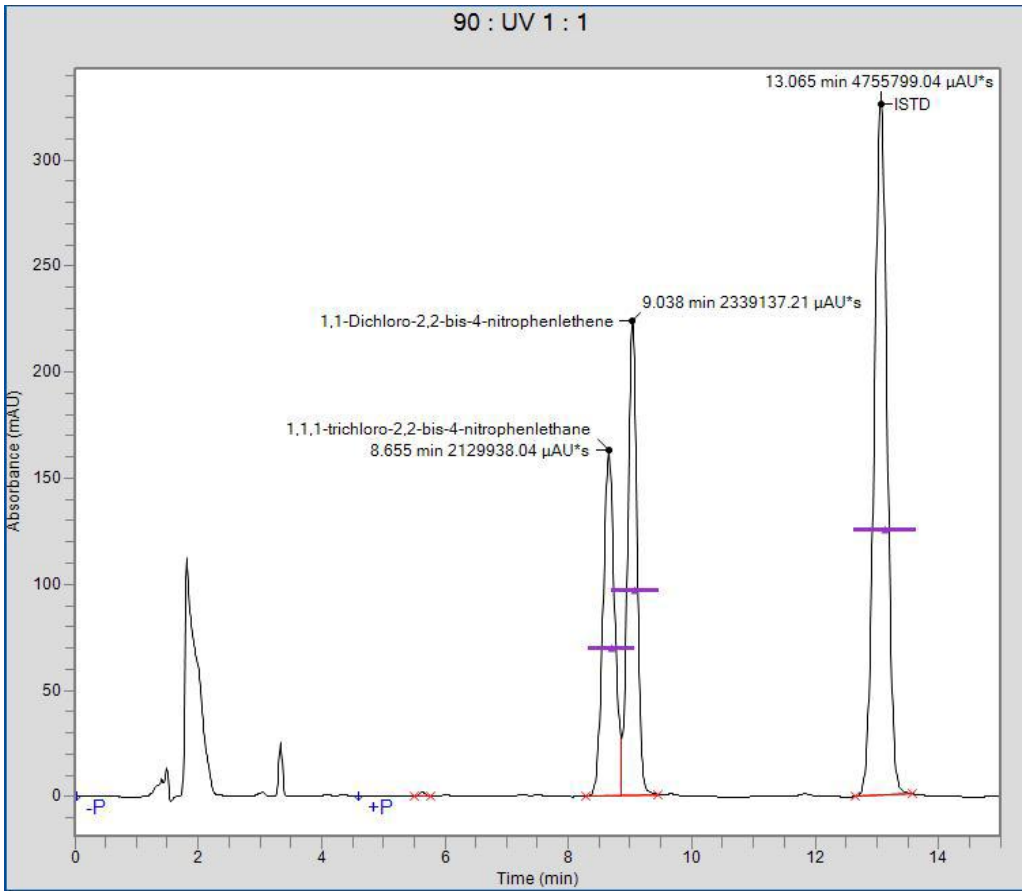


Рис. 3.7. Хроматограмма смеси 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана и 1,1-дихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этилена

Таким образом, было проведено хроматографирование кинетической смеси реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана.

Для подтверждения результатов кинетических исследований, требуется проведение квантово-химических расчетов.

3.8. Методы квантово-химического моделирования

Для подтверждения механизма реакции требуется, помимо кинетических исследований, изучение влияния на реакционную способность субстратов заместителей в составе их молекул, выявление роли растворителя, природы атакующего реагента, оценка термодинамических параметров процесса. Кроме того, в настоящее время вполне доступными и достаточно информативными являются квантово-химические расчеты.

В настоящее время наиболее популярными квантово-химическими методами являются теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [128, 129] и теория возмущений Мюллера-Плессета второго порядка (MP2) [130] с использованием широкого диапазона базисных наборов Попла и Даннинга.

Расчеты выполнены методом функционала плотности в программе Firefly [132] с использованием корреляционно-обменного потенциала B3LYP в базисе 6-31G++(d,p). Учет конденсированной фазы выполнен в рамках континуальной сольватационной модели: Polarizable Continuum Model, PCM.

Для моделирования геометрий рассчитываемых структур и визуализации полученных результатов использовалась программа wxMacMolPlt [131].

3.8.1. Стартовые геометрические конфигурации, основные параметры расчета

Геометрические конфигурации рассчитываемых структур первоначально создавались либо «вручную» (набор Z-матриц в любом текстовом редакторе), либо в специализированном химическом редакторе и визуализаторе wxMacMolPlt.

Созданные таким способом структуры предварительно оптимизировали полуэмпирическим метод AM1 [132]. Эта процедура позволяет значительно повысить процент сходимости последующих расчетов методом DFT, а также заметно сократить их продолжительность (по сравнению с расчетом этих же структур без предварительной оптимизации).

При расчете систем с четным числом электронов параметры «SCFTYP» (тип самосогласованного поля) и «MULT» (состояние мультиплетности системы, определяющее ее электронную конфигурацию) указывались в значениях «RHF» и «1» соответственно. Для систем с нечетным числом электронов этим параметрам присваивались значения «UHF» и «2». Величина заряда иона задавалась параметром «ICHARG», который принимал значение «-1» для анионов и «0» в остальных случаях.

По окончании процесса оптимизации осуществлялся расчет колебательных частот ИК-спектра, за что отвечает параметр «HSSEND» группы «$STATPT» в логическом значении true («.t.»).

Учет конденсированной фазы определялся наличием группы параметров «$PCM», включающей два параметра, отвечающих таким базовым физико-химическим свойствам растворителя как эффективный сольватационный радиус («RSOLV») и диэлектрическая проницаемость («EPS»). Величины «RSOLV» взяты из [133], «EPS» – из [134]. Последние также приведены к температуре эксперимента с использованием уравнения [135]:

$$\varepsilon(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3,$$

где a,b, c и d – эмпирические коэффициенты.

Ниже приведен пример параметров стартового файла расчета.

```
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=UHF MULT=2 ICHARG=0
MAXIT=100 INTTYP=HONDO ICUT=11 ITOL=30
UNITS=ANGS COORD=ZMT DFTTYP=B3LYP $END
$IRC SADDLE=.t. MXOPT=100 STRIDE=0.10 NPOINT=400
OPTTOL=1.0E-5 FORWRD=.t. $END
```

```
$SCF DIIS=.t. DIRSCF=.t. FDIFF=.f. SOSCF=.f. DAMP=.t. $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=200 HESS=CALC HSSEND=.t. $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NPFUNC=1 NDFUNC=1
DIFFSP=.t. DIFFS=.t. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$PCM RSOLV=5.21 EPS=30.7061 $END
$DATA
<текст Z-матрицы >
$END
```

3.3.2. Поиск стационарных точек

Расчет матриц гессиана является важным условием для поиска стационарных точек. Моделирование равновесных геометрических состояний определялось по наличию мнимых частот в расчете матриц Гесса.

Для оптимизации геометрии в режиме поиска стационарных точек, т.е. конфигураций, отвечающих минимумам на ППЭ, параметр «RUNTYP» указывался в значении «OPTIMIZE». В случае сложных с конформационной точки зрения структур, для которых возможны различные локальные минимумы на ППЭ, осуществлялся поиск глобального минимума путем расчета всех наиболее вероятных конформаций, из которых выбиралась одна – с наименьшей полной энергией. Также обязательным критерием того, что найденная геометрическая конфигурация отвечает стационарной точке, являлось отсутствие в матрице колебательных частот отрицательных (мнимых) значений.

Поиск всех исходных структур, интермедиатов и конечных продуктов реакций определялся путем указания ключевого слова RUNTYP=OPTIMIZE в группе $CONTRL.

3.8.3 Поиск переходных состояний

Переходное состояние (ПС) – это седловая точка поверхности потенциальной энергии (ППЭ) превращения исходных соединений в конечные. Точка ППЭ реагирующей системы соответствует переходному состоянию, если:

а) она является критической точкой, т.е. первые производные энергии по всем координатам равны нулю;

б) матрица силовых постоянных (матрица вторых производных энергии по координатам, гессиан) в этой точке имеет только одно единственное отрицательное значение;

в) точке отвечает наибольшая энергия на всем пути минимальной энергии реакции;

г) движение в прямом и обратном направлении по координате реакции должно приводить к искомым продуктам или реагентам.

Как известно, переходному состоянию (ПС) реакции отвечает так называемая седловая точка на ППЭ, являющаяся вершиной наиболее низкого из возможных перехода из долины реагентов в долину продуктов. Для оптимизации геометрии в режиме поиска седловой точки параметр «RUNTYP» указывался в значении «SADPOINT». Для оптимизации в этом режиме необходим предварительный расчет колебательных частот, что определялось параметром «HESS» группы «$STATPT» в значении «CALC».

Поиск ПС осуществлялся следующим образом. Сначала рассчитывали молекулы исходных реагентов и продуктов. Затем проводили ряд расчетов с фиксированным значением «координаты реакции», в качестве которой выбирали расстояние между реакционными центрами реагента и субстрата. В результате получали грубую (без полной оптимизации) зависимость полной энергии системы сближающихся реагентов от расстояния между ними. Далее геометрию, соответствующую максимуму полной энергии, использовали в качестве стартовой для поиска ПС.

По окончании оптимизации для найденной геометрии рассчитывались колебательные частоты (параметр «HSSEND» группы «$STATPT»указан в значении «.t.»), анализ которых позволял судить о корректности отнесения полученной структуры к ПС. Так, в переходном состоянии одна и только одна колебательная мода должна иметь мнимую колебательную частоту, отрицательную по знаку и достаточно большую по абсолютному значению.

3.8.4. Режим спуска по внутренней координате реакции

Химическую реакцию можно рассматривать как переход молекулярной системы из одного минимума энергии в другой по дну долины ППЭ через седловую точку (ПС), а траектория движения называется путем реакции минимальной энергии.

Для оптимизации геометрии в режиме спуска с седловой точки параметр «RUNTYP» указывался в значении «IRC». Стартовый файл должен включать группу параметров «$IRC» (см. пример выше) и группу «$HESS», в которой приводится результат расчета колебательных частот для ПС (предварительно рассчитывается отдельно в режиме «RUNTYP=HESSIAN»). Геометрия, приводимая в группе «$DATA», должна отвечать седловой точке. Параметр «FORWRD» группы «$IRC», принимающий одно из двух логических значений «.t.» либо «.f.», определяет направление спуска с седловой точки: либо в сторону реагентов, либо в сторону продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в водных растворах щелочи в присутствии катализатора межфазного переноса подобраны условия синтеза замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов с выходом 96-99%.

2. Изучено влияние структуры субстрата и температуры на закономерности реакции 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с системой щелочь-амидный растворитель. Разработан новый способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с выходом 96-98% и высокой степени чистоты.

3. Впервые проведенное кинетическое исследование реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и его замещенных нитрит- и галогенид-анионами. Изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя и аниона-реагента, заместителя в ароматическом кольце на величину константы скорости. Определены термодинамические характеристики реакций 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с нитритом и хлоридом калия. Энтропии активации имеют высокие отрицательные значения, свидетельствующие о большей упорядоченности переходного состояния по сравнению с исходным состоянием системы, что характерно для бимолекулярных процессов.

4. Для реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с нитритом и хлоридом калия обнаружены корреляции между $\lg k_{эф}$ и параметрами Димрота растворителей. При повышении значения параметра Димрота в ряду рассматриваемых растворителей уменьшается скорость процесса. Результаты кинетических исследований указывают, что реакция дегидрохлорирования протекает с участием менее полярного переходного состояния.

5. Изучено влияние природы аниона на величину константы скорости. Показано, что реакция дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана

нитрит- и галогенид-ионами протекает по единому механизму. Реакционная способность анионов уменьшается в ряду: $F^- > NO^-_2 > Cl^- > Br^- > I^-$.

6. Методом функционала плотности определены квантово-химические характеристики предреакционных и переходных состояний, конечных продуктов для реакций дегидрохлорирования замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов. Показано, что пять атомов переходных состояний (O···H···C-C—Cl) находятся в одной плоскости, что является одним из необходимых условий протекания реакции по механизму E2. На основании результатов кинетических исследований и данных квантово-химических расчетов можно заключить, что реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях протекают по единому механизму бимолекулярного элиминирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.А. Ароматические диамины – мономеры для полиамидов / В.А. Субботин, С.С. Гитис // – Тула.: Изд-во Тульского государственного педагогического университетата им. Л.Н. Толстого. -1998. - 192 с.

2. Пат. 2041197, Российская федерация, МПК 6С07С33/46А, Способ получения 1,1-бис-(хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанола / Х.К. Сола, Х.П. Адрубау, Р. Коммандер, Б. Горни//- 1995.

3. Карцев В.Г. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. / В.Г. Карцев, Г.А. Толстикова // - М.: МГУ. -2001. –т.2. -472 с.

4. Funabiki, K. Practical Asymmetric Synthesis of β-Trichloromethyl-β-hydroxy Ketones by the Reaction of Chloral or Chloral Hydrate with Chiral Imines / K. Funabiki, N. Honma, W. Hashimoto, M. Matsui // Organic letters, - 2003. -V.5, №12. - P. 2059.

5. Русанов А.Л. Фенилзамещенные полифенилены на основе 4,4'-диэтилбензофенона / А.Л. Русанов, М.Л. Кештов, С.В. Кештова, П.В. Петровский, Ю.Ф. Кундина // Высокомолекул. соед. А-Б. -2000.- 42, № 11.- С. 1931-1935

6. Шахмурзанова К.Т. Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение / К.Т. Шахмурзанова, Ж.И. Курданова, С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, М.Х. Лигидов, С.И. Пахомов, А.К. Микитаев // Химия и химическая технология. - 2015. –Т 58. –Вып. 3. –С. 3-11.

7. Кумыков Р.М. Синтез и исследование свойств ароматических полиэфиримидов на основе производных хлораля и ДДТ с использованием процессов полинитрозамещения / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, М.Т. Беждугова, А.К. Микитаев, А. Л. Русанов // Успехи современного естествознания. -2005. - №7. –с. 65-66.

8. Кумыков Р.М. Полихинозалоны с повышенной термо- и огнестойкостью на основе диаминопроизводных хлорала и ДДТ / Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, А.Л. Русанов // Современные наукоемкие технологии. -2004. -№ 1. -С. 89.

9. Кумыков Р.М. Новые полиэфирфталимиды на основе производных хлораля с фталимидными о-заместителями с улучшенной перерабатываемостью в изделия / Р.М. Кумыков, А.К. Вологиров, А.К. Микитаев, А.Л. Русанов // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. -2013. –Т. 56. -№4. –С. 83-88.

10. Grummit, O. 1,1-Di-(p-chlorophenyl)-ethane / O. Grummit, A. C. Buck, J. J. Stearns // Amer. Chem. Soc. -1945.-Vl. 67.- P. 156.

11. Xi Guo, Regio- and Chemoselective Diboration of Allenes with Unsymmetrical Diboron: Formation of Vinyl and Allyl Boronic Acid Derivatives // ACS Catal. -2015. -№5, P. 2172-2176.

12. Пат. 112181 (1981) ПНР. РЖХим, 1983, 8 Н 144 П.

13. Voegtli, W. Studien über Konstitution und Wirkung von relativ apolaren, lipoidaffinen Kontaktinsektiziden Mitteilung. Ester von substituierten Diphenyl-essig- und -propionsäuren. pK-Werte / W. Voegtli, P. Langer // Helv. Chim. Acta.-1955.Iss. 38, № 1, P. 46-69.

14. Kirby, B. Reactions of 1,1-Dichloro-2,2-diphenylethene and 1,1,1-Trichloro-2,2-diphenylethane with Nucleophilic Reagents. A New Method for Certain Allenes / B.Kirby, W.G.Kofron, C.R.Hauser // J. Org. Chem. -1963. -V. 28. -№ 9. P. 2176-2179.

15. Кобельчук, Ю.М. Получение продуктов фенольного типа на основе ДДТ / Ю.М. Кобельчук, И.В. Денисенко, В.Т. Дорофеев // Ж. прикл. химии.-1989. - Т. 62.-№ 11.-С. 2566-2568.

16. Несмеянова, А.Н. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения/ Под.ред. А.Н. Несмеяновой, К.А. Кочеткова. М.: Наука. -1973. -750 с.

17. Keller, H. Polarographische und spektrographische Untersuchungen an organischen Halogenverbindungen / H. Keller, M. Hochweber, H. Halban // Helv. Chem. Soc.- 1946.- V. 29.- Is. 4.P. 761-769.

18. Forrest, I. Chemical investigations of the insecticide “DDT” and its analogues. Part I. Reactions of “DDT” and associated compounds / I. Forrest, O. Stephenson, W.A. Waters // J. Chem. Soc.- 1946. P.333-339.

19. Пат. 3. 640. 821 (1972). [США]. РЖХим.-1973.- 2Н 487П.

20. Engelmann, M.D. The complete dechlorination of DDT by magnesium/ palladium bimetallic particles. / M. D. Engelmann, J.G. Doyle, J.F. Chlend // Chemosphere. - 2001. -V. 43, № 2. - P. 195-198.

21. Annegret K. Hall. Mechanochemical Reaction of DDT with Calcium Oxide / K. Hall Annegret, Jack M. Harrowfield, Reinhold J. Hart , Paul G. McCormick // Environ. Sci. Technol. -1996. -30 (12). pp 3401–3407.

22. А.с. 996.409 (1983). [СССР]. РЖХим, 1984, 2Н 143П.

23. Garofano, T. Comportamento di derivati alogeno-difeniletanici nelle riduzioni in ambiente acido / T. Garofano, A. Arcoleo, M.C. Natoli. // Nota I. “Atti Accad. sci. lettere e arti Palermo”. -1965.- 24, parte 1.-P. 235-264.

24. Inoi, T. 1,1-Dichloro-2-(o-chlorophenyl)-2-(p-chlorophenyl) ethane and related compands / T. Inoi, P. Gericke, W.J. Horton // J. Organ. Chem.-1962.-V. 27, № 12.- P. 4597-4601.

25. Gregory D. S. DDT, DDD, and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron / D. S. Gregory, Y. Guanrong, W. Maoxiu, M. J. Kupferle // Environ. Sci. Technol. - 1997. -31 (12). - pp 3448–3454

26. Водяницкий Ю.Н. Обезвреживание остатков хлорсодержащих сельскохозяйственных препаратов в почвах и почвенно-грунтовых водах при ее участии // Агрохимия. -2015. -№7. С. 85-94.

27. Пат. 128.848 (1986) [ПНР]. РЖХим, 1987 22Н 130П.

28. Кештов, М.Л. Синтез новых 4,4’-бис(арилэтинил)бензофенонов на основе хлораля / М.Л. Кештов, Н.М. Беломорина, Т.М. Казиева, А.Л. Русанов // Изв. РАН. Сер. хим.-1996.- № 3.-С. 670-672.

29. Backeberg, O.G. Some derivatives of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane / O.G. Backeberg, L.C. Marais // J. Amer. Chem. Soc.- 1945.- № 11.-P. 803-805.

30. А.с. 882.999 (1979). [СССР] Б.И., 1981, № 43.

31. Пат. 128848 ПНР, МКИ С 07 с 87/50. Sposob wytwarzania nowych pochodnych aniliny / T. Lesiak, J. Nowakowski. -Опубл. 15.03.86. - РЖХ 1987, 22Н130П.

32. Kirkwood, S. The Antitubercular Action of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(p-amino-phenyl)ethane / S. Kirkwood, P. H. Philips // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -V. 69. -P. 934-936.

33. А. с. 882999 СССР / Опубл. - Б.И. 1981, № 43.

34. Астахова Л.В. Технологии сверхкритичного окисления в целях уничтожения стойких органических загрязнителей. / Л.В. Астахова, Ю.А. Мазалов // Наукоемкие технологии. -2008. -№10. -Сс. 71-75

35. Kaluszyner, A. Di(p-chlorophenyl)trichloromethyl carbine land Related Compounds / A. Kaluszyner, E.D. Bergman // J. Org. Chem. - 1958. - V. 23, № 9. -P. 1306-1308.

36. Успенская, И.Н. Хлорпроизводные ароматических углеводородов / И.Н. Успенская, Г.В. Моцарев // Хим. промышленность. -1975.- № 3. -С. 181.

37. Hosseini, M.W. Synthesis of Selectively Substituted Lipocyclopolyamines / M.W. Hosseini, G. Brand, R. Ruppert // Helv. Chem. Soc.- 1992.- V.75.- Is.3.P. 721–728.

38. Tomar, S.S. A Convenient Route to Chlorobenzilic Acid / S.S. Tomar, N. K. Roy, S. K. Mukerjee // Agr. and Biol. Chem. -1974. -V. 38, N 5. -P. 1067-1069.

39. Barry, G.T. The synthesis and biological toxicities of some DDT homologues and related compounds / G.T. Barry, R. Boyer // Can. J. Research B. -1948. -V. 26. -P. 518-526.

40. Пат. 2.812.280 [США] / Опубл. -РЖХ. -1959. 43580П.

41. Кадьо, П. О кумуленах / П. Кадьо, В. Ходкевич, Ж. Раусс-Годино // Успехи химии. -1963. -Т. 32, вып. 5. -С. 617-651.

42. Парнес, З.Н. Восстановительная перегруппировка 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов при катализе / З.Н. Парнес, В.С. Романова, М.Е. Вольпин // Тез. докл. 5 Всес. симп. по орган. синтезу. М.: 1988. -С. 135-136.

43. Марч Дж. Органическая химия: Реакции, механизмы и структура. М.: Мир.- 1987.- т 2, 504 с.

44. Milchert E. The Influence of Technological Parameters on Dehydrochlorination of Dichloropropanols / E. Milchert, A. Krzyżanowska, A. Wołosiak-Hnat, W. Paździoch // Ind. Eng. Chem. Res., - 2012. –Vol. 51 (9), pp 3575-3579.

45. Несмеянов, А.Н. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения/ Под.ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова М.: Наука.-1973.-750 с.

46. Nowakowski, I. Preparation of new derivatiwes ofcarbonic acid and urea. Part.II, Sinthesis of alkil bicarbonates and N,N-dialkil diureas/ I. Nowakowski, T. Lesiak // Pol.I. Chem.-1982.-V.56. -№ 3.-P.569-572.

47. Сола Х.К. Способ дегидрохлорирования 1,1-бис(галогенофенил)-2,2,2-трихлорэтанов / Х.К. Сола, Х.П. Адрубау // Пат. 2055065 [Россия] -1996.

48. England, B.D. Elimination promoted by thiolate ions. Part I. Kinetics and mechanisms of the reaction of DDT with sodium benzenethiolate and other nucleophiles/ B.D. England, D.I. Mc Lennan // I.Chem. Soc.-1966.-V. B, № 7.-P.696-705.

49. Мельникова А.Г. Разработка экологически безопасного способа комплексной переработки неиспользованных запасов 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана (ДДТ) // автореферат на соискание ст. к.х.н. – Казань. – 2005.

50. Muñoz-Pérez, M. Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in Cationic Micellar Systems / M. Muñoz-Pérez , A. Rodríguez , M. del Mar Graciani , J. Daniel Mozo , M. L. Moyá // Langmuir. -1998. -V. 14. -P 3524–3530.

51. Múñoz, M. Study of the reaction 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane + OH^- in Nonionic Micellar Solutions / M. Múñoz, A. Rodríguez , M.Graciani , F. Ortega, M. Vazquez , M. L. Moyá // Langmuir, -1999. Vol.15. -P. 7876–7879.

52. Iarszewski, A. Kinetics and isotope effects of the β-elimination reactions of some 2,2-di(4-nitrophenyl)chloroethanes promoted by tetramethylguanidine in aprotic solvents / A. Iarszewski, M. Waligorska, K.T. Leffec // Can. J. Chem.-1985.- vol. 63, № 6.- P. 1194-1197.

53. Паркер, А.Д. Влияние сольватации на свойства анионов в диполярных апротонных растворителях // Усп. хим.-1963.- Т.32, вып. 10.- С. 1270.

54. Эфрос, Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов / Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. Л.: Химия.-1980.- С. 50.

55. Сибриков, С.Г. / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин // Яросл. гос. ун-т.- Ярославль, - 1988. - 13 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкассы), 22.08.1988, № 884-хп.

56. Durija, P. Super oxide-mediatedde hydrohalogenation reactions of the pyrethroid permethrinando ther chlorinated pesticides / P. Durija, I.B. Gasida, I. Ruzo // TetrahedronLett. -1982.-V.23, № 48. -P. 5003-5004.

57. Reddy, R.T. The reaction 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane potassiumacetate / R.T. Reddy, W.R. Naya // IndianJ. Chem.-1985. -V. B 23, № 7. -P. 661.

58. Lorenz, W. Über die Darstellung von α.α-Bis-[4-nitrophenyl]-äthanen // Chem. Ber.-1948. - V. 81.-P. 422.

59. Bennur Shankar C., Talawar Mahadev B., Laddi Umesh V., Vome Faruk. // Indian J. Chem.B.-1996.- V. 35, №1.-P. 74-76.

60. Patent № 4117018 US., General Electric company Method for dehydrochlorinating of 1,1,1-trichlor-2,2-bis[4-hydroxyphenyl]ethane and products obtained thereform / W.Cleveland et al. (US). - №4117018. -1996. - 8 p.

61. Anderson, R.J. Solvent effects on the rates of miscellaneous nucleophile-promoted reactions in aqueous-alcoholic solvent mixtures //Austral. J. Chem. -1969. - V. 22. - №7. P. 1427-1437.

62. Mc Lennan D.I. // J. Chem Soc., -1976., -V. 2., -№8., P. 932-935.

63. Jarczewski, A. The influence of crown ethers on the activation parameters of the β-elimination reactions of some p-chlorophenylethanes with alkoxide bases / A. Jarczewski, G. Schroeder, K.T. Leffek // J. Chem Soc. Perkin Trans, - 1979., -V. 2., - №6. P. 866-868.

64. Mc Lennan, D.I. Rate acidity correlation for the base-promoted dehidrochlorination of DDT in metanol. Evedence for E1cB elimination / D.I. Mc Lennan, R.I. Wong // Tetrahedron Lett.-1972.-№ 28. -P.2891-2894.

65. Mc Lennan, D.I. Isotope effects for the base-promoted dehidrochlorination of DDT in protic solwent. Evedence for E1cB elimination / D.I. Mc Lennan, R.I. Wong // Tetrahedron Lett.-1972.-№ 28.-P.2887-2890.

66. Anderson, R.I. Solwent effects on the rates of miscellanos nucleophilepromoted reactions in aguecs-alkoholic solwent mixtures /R.I. Anderson, R. Ang, B.D. England et al. //Austral. I. Chem.-1969.-V.22, № 7.-P. 1427-1437.

67. Bylaska, E.J. The Energetics of the Hydrogenolysis, Dehydrohalogenation, and Hydrolysis of 4,4-Dichloro-diphenyl-trichloroethane from ab Initio Electronic

Structure Theory / E. J. Bylaska, D. A. Dixon, A.R. Felmy et al. // J. Phys. Chem. – 2004. V.108, -P. 5883-5893.

68. Nettey S. The Impact of Substituents on the Transition States of SN_2 and E_2 Reactions in Aliphatic and Vinylic Systems: Remarkably Facile Vinylic Eliminations /S. Nettey, C. A. Swift, R. Joviliano,D. O. Noin,S. Gronert //J. Am. Chem. Soc. - 2012. Vol. 134 (22).-pp 9303–9310.

69. Seyedarabi A. Structural Insights into Substrate Specificity and the anti β-Elimination Mechanism of Pectate Lyase / A. Seyedarabi, T. T. To, S. Ali, S. Hussain, M. Fries, R. Madsen, M. H. Clausen, S. Teixteira, K. Brocklehurst, R. W. Pickersgill // Biochemistry. -2010. –Vol 49 (3). Pp 539-546.

70. Суворова В.В. Влияние природы субстратов на эффективность дегидробромирования виниальных дибромалканов в условиях МФК /В.В. Суворова, В.П. Мерзляков, Л.П. Паничева, А.П. Шарова// Вестник Тюменского государственного университета. -2007. -№3. – С. 61-71.

71. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир.-1973.-1056 с.

72. Crosby J. Effects on reactivity in E1cB reactions / J. Crosby, J. M. Stirling // J. Am. Chem. Soc. -1968, -Vol. 90 (24), pp 6869–6870.

73. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии. - М.: Химия. – 4-е издание, - 1991. – 448 с.

74. Spillane W. J. Change in Rate-Determining Step in an E1cB Mechanism during Aminolysis of Sulfamate Esters in Acetonitrile / W. J. Spillane, P. McGrath, C. Brack, A. B. O'Byrne // J. Org. Chem. -2001. –Vol. 66 (19). –pp 6313-6316/

75. Knipe, A. C. Organic Reaction Mechanisms / A. C. Knipe, W. E. Watts (eds.). - John Wiley Sons. -1998. 673 p.

76. Rae B. Ketene-Forming Eliminations from Aryl Phenylacetates Promoted by R2NH/R2NH2+ in Aqueous MeCN. Mechanistic Borderline between E2 and E1cb /

B. Rae, C. Hyun, C. Jeong, Y. J. Seung, S. Y. Pyun // J. Org. Chem. -2002. –Vol. 67 (15). pp 5232–5238.

77. Пюн, С.Й. Элиминирование из арил-бис(пара-хлорфенил) ацетатов / С.Й. Пюн, Е.А. Барк // Кинетика и катализ. – 2009. –Т. 50, №4. – С. 536-541.

78. Rablen P. R. How Alkyl Halide Structure Affects E2 and SN2 Reaction Barriers: E2 Reactions Are as Sensitive as SN2 Reactions / P. R. Rablen, B. D. McLarney, B. J. Karlow, J. E. Schneider // J. Org. Chem. -2014. Vol. 79 (3), pp 867-879.

79. Паркер А.Д. Влияние сольватации на свойства анионов в апротонных диполяпных растворителях // Усп. хим.-1963.- Т.32, вып. 10.- С. 1270-1295.

80. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир.-1973.- 1056 с.

81. Brückner R. Advanced Organic Chemistry - Reaction mechanisms. -Academic Press. -2002. 636 p.

82. Tremelling M. J. Influence of steric factors in the E2 reaction. Calculation of nonbonded interactions and minimum-energy trajectories for base approach in the E2 reaction of some simple alkyl halide systems / M. J.Tremelling, S. P. Hopper, P. C. Mendelowitz / J. Org. Chem. -1979. -Vol. 44 (26). – pp 4770-4774

83. Nowakowski, I. Preparation of new derivatiwes of carbonic acid and urea. Part.II, Sinthesis of alkil bicarbonates and N,N-dialkil diureas / I. Nowakowski, T. Lesiak // Pol.I. Chem.-1982.-V.56, № 3.-P.569-572.

84. Xi-Guang Wei. Exploring the Reactivity Trends in the E2 and SN2 Reactions of X− + CH3CH2Cl (X = F, Cl, Br, HO, HS, HSe, NH2 PH2, AsH2, CH3, SiH3, and GeH3) / Xi-Guang Wei, Xiao-Ming Sun, Xiao-Peng Wu, Yi Ren, Ning-Bew Wong,Wai-Kee Li // J. Org. Chem. -2010. V.75, P. 4212–4217.

85. Thibblin A. Borderline between E1 and E2 mechanisms. Bimolecular base-promoted elimination via ion pairs competing with concerted E2 elimination / A. Thibblin // J. Am. Chem. Soc. -1989. –Vol. 111 (14).-pp 5412–5416.

86. Аристов, И.В. Влияние молекулярной структуры на энтальпию активации реакции β – элиминирования из нитропропанов и нитрогексанов / И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г.Шамов, Г.М. Храпковский // Вестник казанского технологического университета. – 2011. - №1. – С. 18-21

87. Новаковски Е. О синтезе и реакционной способности дисульфохлоридов из 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана/ ЖОрХ. -1981. -Т. 17, вып 7.- С.1482-1486.

88. Казин, В.Н. Взаимодействие 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлофенил)этана и его нитрозамещенных с нитритами щелочных металлов / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, В.В. Копейкин, Г.С. Миронов // Журн. органической химии. -1991. - Т. 27, вып. 2. - С. 380-382.

89. Сибриков, С.Г. Реакция дегидрохлорирования замещенных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов, механизмы и реагенты: Обзор / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1994.- Т. 37, вып. 10-12.- С. 3-15.

90. Сибриков, С.Г. Химические превращения 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов при взаимодействии с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях / С.Г. Сибриков, Н.Г. Сапожникова, Н.Г. Савинский, Г.С. Миронов, В.Н. Казин // Химическая технология. -2003. -№6. -С. 13-15.

91. Сибриков, С.Г. Химические превращения 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов при взаимодействии с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин, Т.Н. Орлова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1995. -Т. 38. Вып. 6. -С. 32.

92. Сибогатулина, Н.Г. Кинетические закономерности реакции 1,1-дихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этилена с нитритом натрия в ДМФА / Н.Г.

Сибогатулина, С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин // Тез. докл. областной научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Современные проблемы естествознания”. Ярославль, 1997.-С. 15-17.

93. Казин, В.Н. Пути превращений нитрозамещенных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов в реакции с нитритом натрия в ДМФА: квантовохимическое рассмотрение / В.Н. Казин, Н.Г. Савинский, С.Г. Сибриков, Н.Г.Сапожникова, О.П. Яблонский // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. -2004. -Т.47. -Вып. 6. -С. 28.

94. Сибриков, С.Г. Синтез нитрозамещенных бензофенонов на основе 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин, Т.Н. Орлова // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. –1995. – Т. 38, вып. 6. –С. 32-35.

95. Lesiak, T. Appllying of l,l,l-trichloro-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethane for the synthesis of diphenols / T. Lesiak, J. Nowokowsky // J. Prakt. Chem., -1981.-V. 323, №4, -P. 684.

96. Дыханов, Н.Н. О проблеме использования ДДТ в качестве сырья для производства других хлорорганических инсектицидов /Н.Н. Дыханов, А.Н.Панасенко, В.К. Промоненков /ВНИИ по охране вод.- Харьков.- 1983.-7с- Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 5.09.83, № 870 хп-Д83.

97. Кужин, М.Б. Нетрадиционный путь синтеза нитрозамещенных бензофенонов / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. -2011. -№4. – С.136-138.

98. Пат. 2522553 Российская федерация, МПК C07C211/52, C07C209/10. Способ получения 1,1'-дихлор-2,2'-бис(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-этилена / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин, Г.П. Митрофанова, Е.Г. Казина, А.В. Сирик - Опубл. 20.07.2014.

99. А.Л. Русанов, Е.Г. Булычева, Г.В. Казакова, В.В. Копейкин, В.В. Казин, С.Г. Сибриков, М.Л. Кештов, А.К. Микитаев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, -1997. -Т. 39, -№ 2. -С. 327-330

100. Сапожникова, Н.Г. Реакционная способность производных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтана при взаимодействии с нитритами щелочных металлов и синтезы на их основе // автореферат на соискание ст. к.х.н. – Ярославль. – 2004.

101. Кужин, М.Б. Кинетика реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин // Башкирский хим. журнал. -2013. -Т. 20.-№ 1. - С. 58-60

102. Хоффман Р.В. Неформальная кинетика: Пер. с англ.-М.: Химия,-1979. -302 с.

103. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: Перевод с англ. М.: Мир, -1991. -763 с.

104. Кужин, М.Б. Реакция дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана и его замещенных аналогов / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин, Н.Г. Савинский // Башкирский хим. журнал. -2011. -Т. 18, -№ 3. - С. 156-159

105. Сибриков, С.Г. Синтез новых производных 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-этоксифенил)этана / С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин // Яросл. гос. ун-т.- Ярославль, 1995.- 11 с. -Деп. в ВИНИТИ 29.05.95, № 1555 В-95.

106. Сибриков, С.Г. Данные ЯМР1Н- и ИК-спектроскопии производных 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана / С.Г. Сибриков, Т.Н.Орлова, Н.С. Швыркова, В.Н. Казин, И.В. Пантина, В.В. Копейкин // Яросл. гос. ун-т. - Ярославль, 1995. - 11 с. - Деп. в ВИНИТИ 29.05.95, № 1554 В-95.

107. Heftmann, E. Chromotographi of Steroids // J. Chromatogr. - LibrarySeries. – V. 8. – 1976. -P. 1257-1259.

108. Хефтман. Э. Хроматография. Практическое приложение метода / под. ред. В.Г. Березкина. -М.: Мир. – 1986. - 333 с.

109. Сакодынский, К.И. Приборы для хроматографии / К.И.Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский. -М.: Машиностроение. -1973. - 366 с.

110. Рудаков, О.Б. Спутник хроматографиста / О.Б. Рудаков, И.А. Востров, С.В. Федоров, А.А. Филиппов, В.Ф. Селеменев, А.А. Приданцев. Воронеж:Водолей. -2004. -264 с.

111. Другов, Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред / Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин. – М:Бином. -2005. -735 с.

112. Яшин, Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. – М.: ТрансЛит. -2009. -528 с.

113. Бражников, В.В. Детекторы для хроматографии - М.:Машиностроение, - 1992. -316 с.

114. Березкин, В.Г. Количественный анализ хроматографическими методами - М.:Мир. -1990. -349 с.

115. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ газов / Ю.С. Другов, А.А. Родин. - С-Пб.:Анатолия. -2001. -426 с.

116. Столяров, Б.В. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг, Л.А. Карцова, И.Г. Зенкевич, В.И. Калмановский, Ю.А. Каламбет. –С-Пб. : Издательство Спб университета. -1998. -С. 338-375.

117. Сакодынский, К.И. Аналитическая хроматография / К.И.Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Галкина, В.Д. Шатц. -М.: Химия. -1993. – 464с.

118. Chang, Chia-Chuan Instrumental Methods for the Analysis and Identification of Bioactive Molecules / Chia-Chuan Chang, Shoei-Sheng Lee. -ACS Symposium Series, -V. 1185. -2014. –P. 217–239.

119. Okamoto, Masahiko Parameters for Pesticide QSAR and PBPK/PD Models for Human Risk Assessment / Masahiko Okamoto. -ACS Symposium Series. -V. 1099. -2012. P. 31–40.

120. Шатц, В.Д. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. / В.Д. Шатц, О.В. Сахарова - Рига:Знание.-1988. -390 с.

121. HaddenN., Basic liquid chromatography / N. Hadden, F. Baumann, F. Macdonald, M. Munk, R. Stevenson, D. Gere, F. Zamaroni. –VarianAerograph. -1971. -312 p.

122. Сычев, К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. -М:Техносфера. -2010. – 272 с.

123. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе. / Ю.С. Другов, А.А. Родин, В.В. Кашмет. –М: Лаб-Пресс. -2005. -756 с.

124. Шаповалова, Е.Н. Хроматографические методы анализа / Е.Н.Шаповалова, А.В.Пирогов. – М.: МГУ. -2007. -217 с.

125. Lough, W. J. High performance liquid chromatography-fundamental principles and practice / W. J. Lough, I. W. Wainer (Eds.). -London: Blaclue Academic and Professional. -1995. -276 p.

126. Лурье, А.А. Сорбенты и хроматографические носители. –М: Наука. -1972. -321 с.

127. Руденко, Б.А. Высокоэффективные хроматографические процессы. Т.2. Процессы с конденсированными подвижными фазами. / Б.А. Руденко, Г.И. Руденко. - М.: Наука. -2003. - 287 с.

128. Dreizler R., Gross E. Density Functional Theory. – Plenum Press. – New York. – 1995.

129. Koch W. Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. C. A Holthausen // – ed. 2. – Weinheim: Wiley-VCH. –2002.

130. Head-Gordon M. MP2 energy evaluation by direct methods / M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch // Chemical Physics Letters. -1988. –Vol. 153 (6). –pp. 503–506.

131. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.

132. http://wiki.wxmacmolplt.googlecode.com/git/MacMolPlt_Manual.html

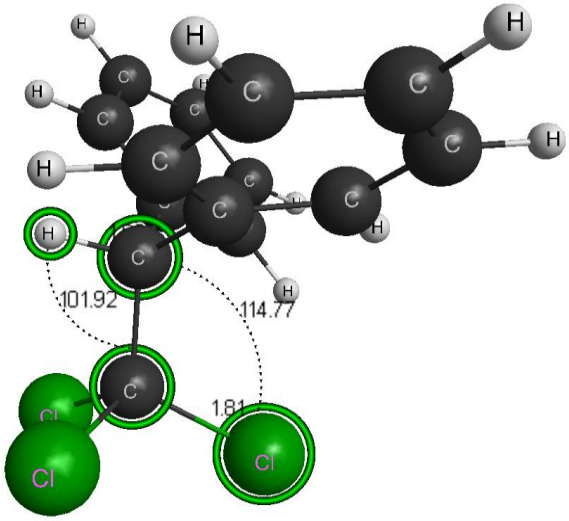
133. Dewar M. J. S.Austin Model 1, newly parametrized MNDO version / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // J. Am. Chem. Soc., -1985.- V. 107. –P. 3902.

134. Marcus Y. The Properties of Solvents. -Wiley Series in Solution Chemistry. -V. 4. -1999. -239 p.

135. David R. CRC Handbook of Chemistry and Physics.-Editor-in-Chief. -85th ed. -2004.-2660 p.

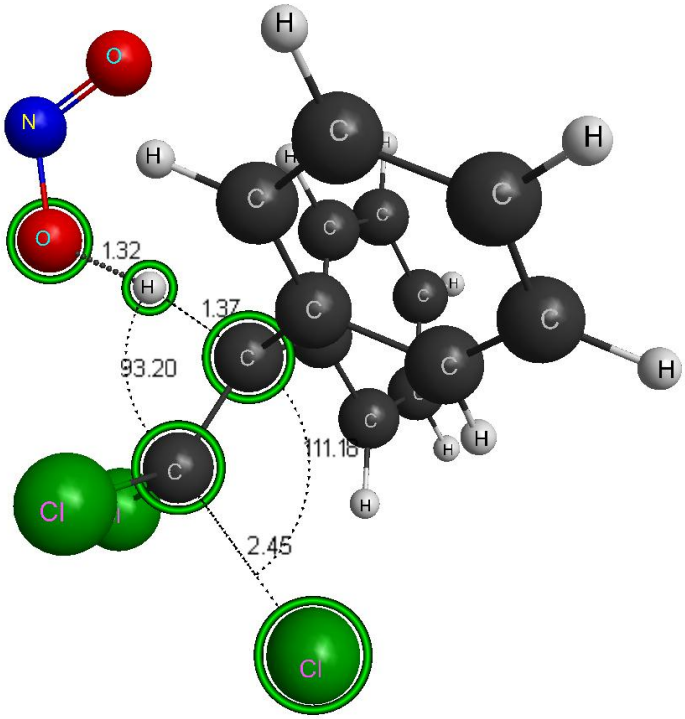
ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1



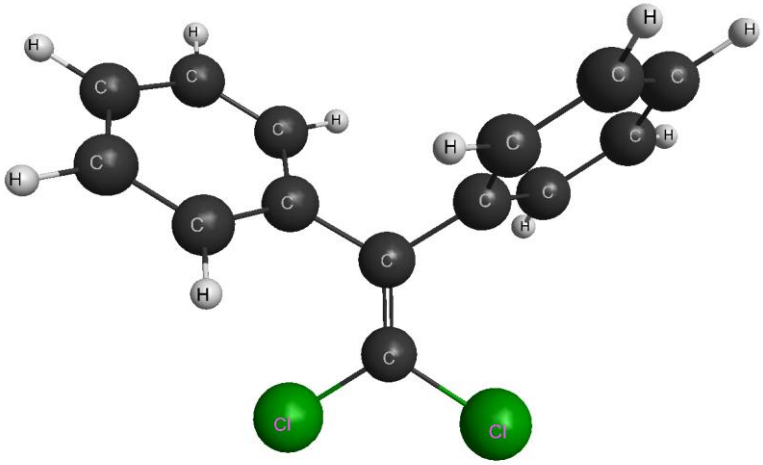
Строение 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 2



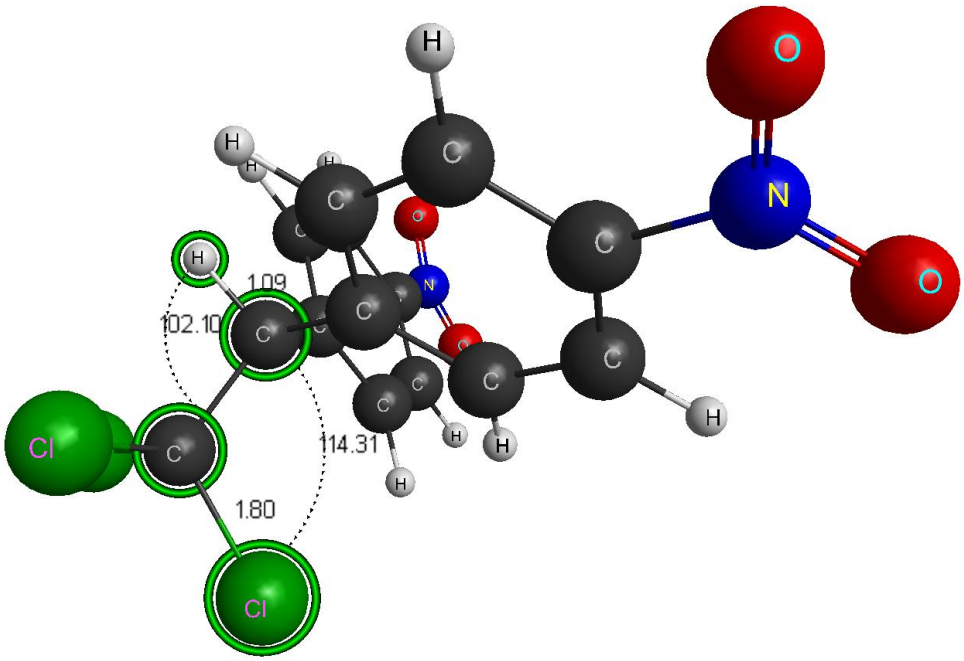
Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 3



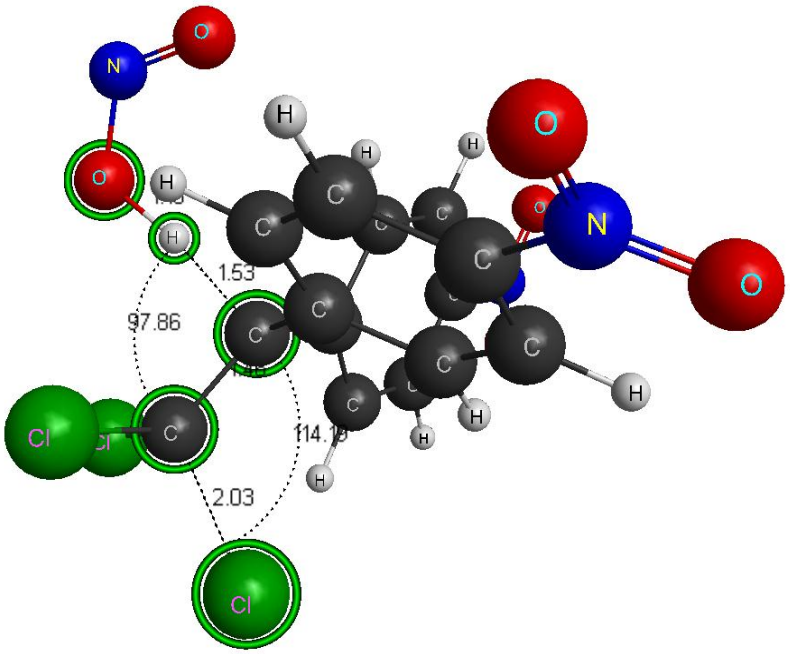
Строение 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтена (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 4



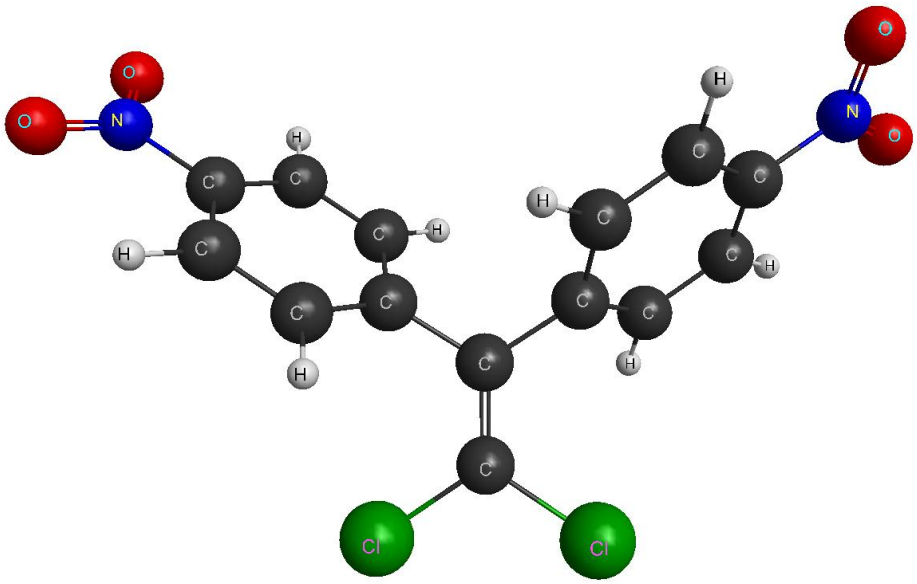
Строение 2,2-бис(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 5



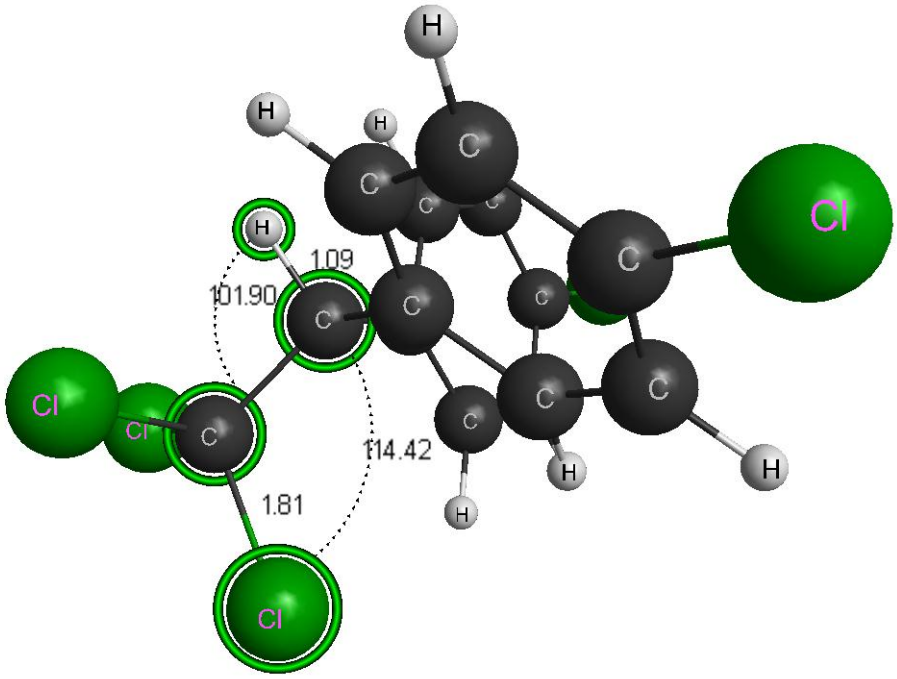
Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-бис(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 6



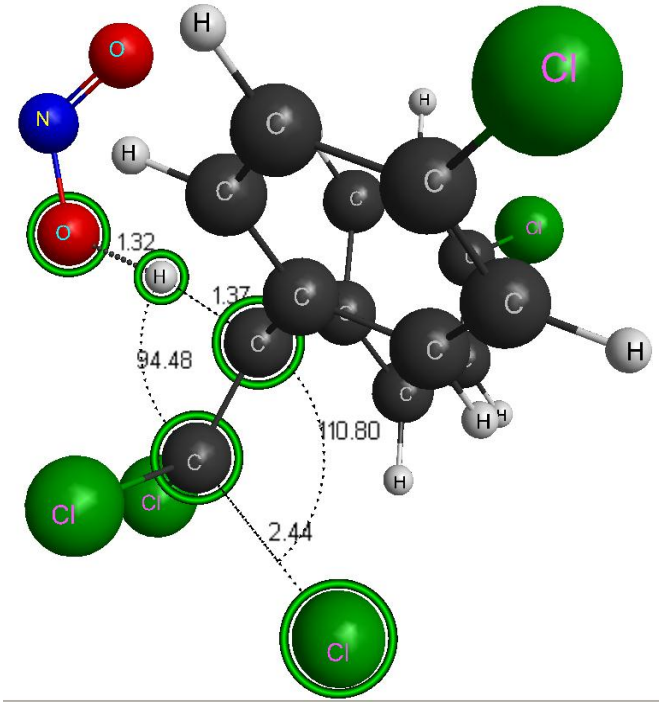
Строение 2,2-бис(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 7



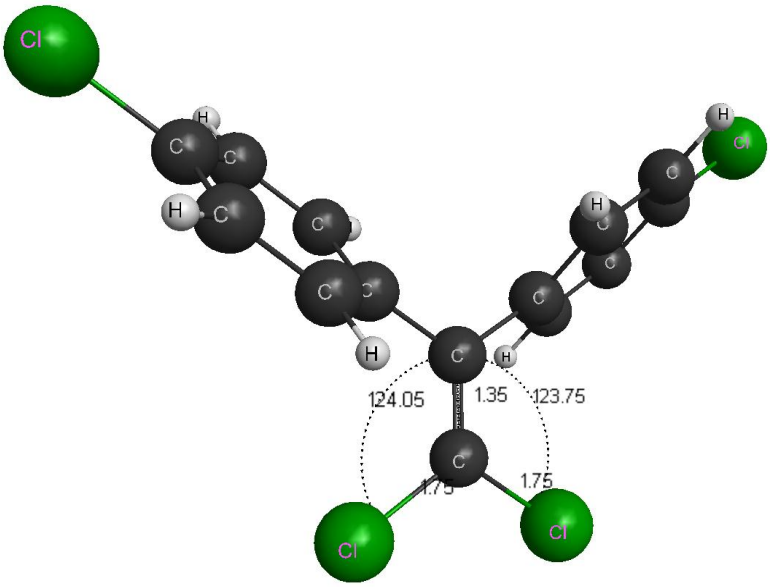
Строение 2,2- бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 8



Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))

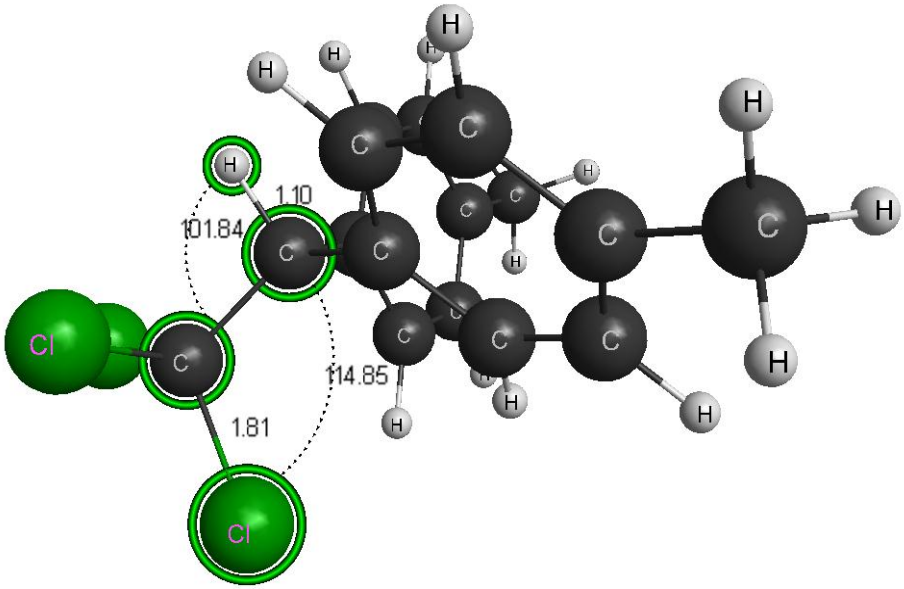
Приложение 9



Строение 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтена

(B3LYP/6-31++G(d,p))

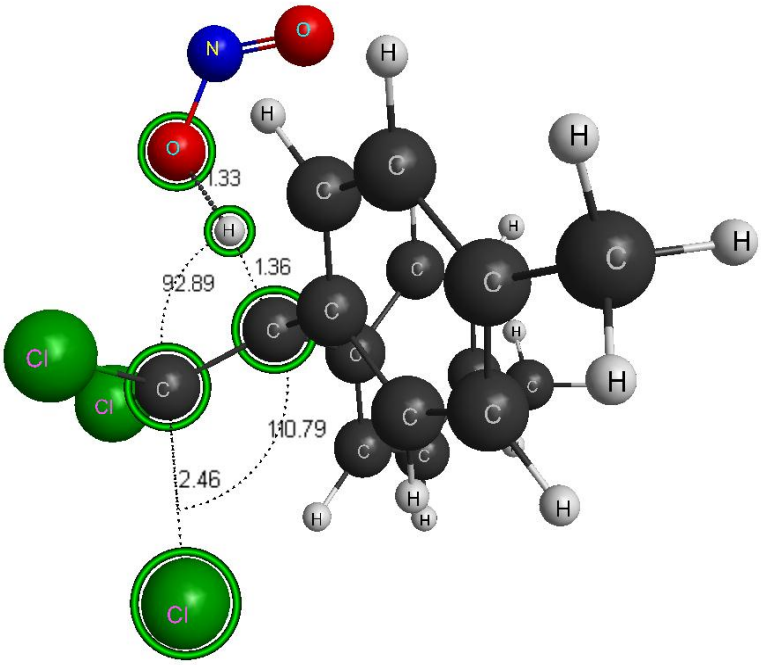
Приложение 10



Строение 2,2-бис(4-метилфенил)-1,1,1-трихлорэтана

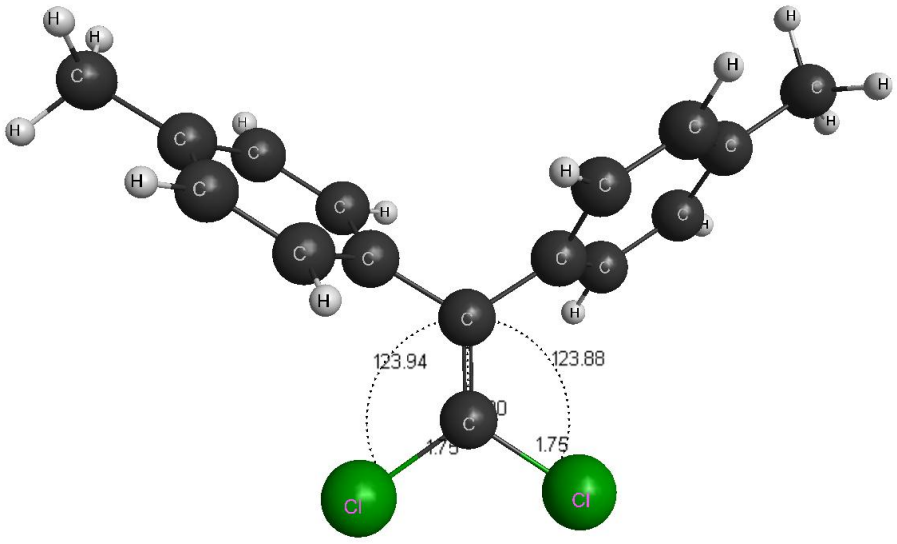
(B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 11



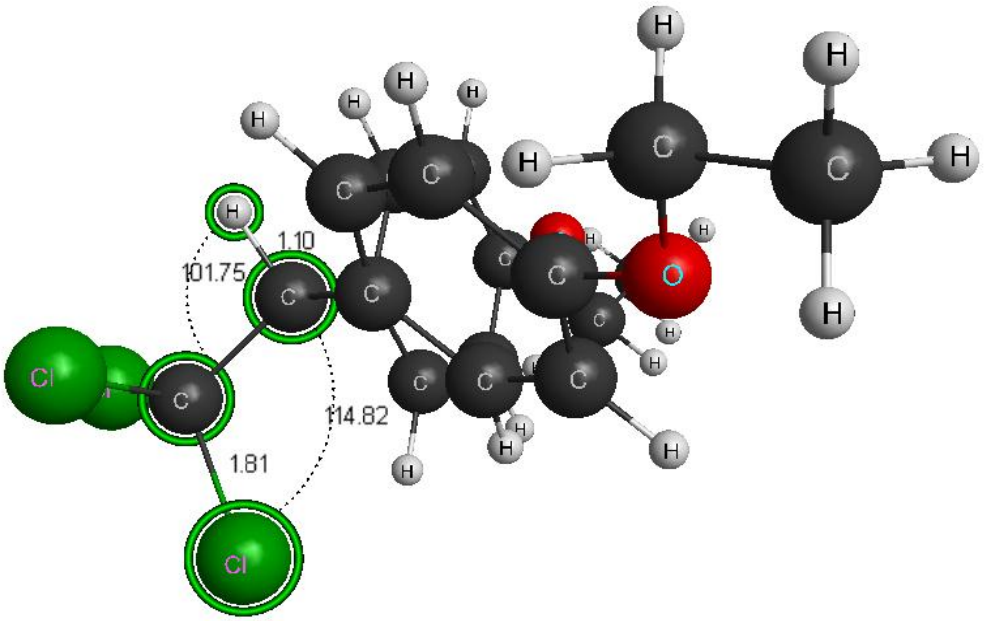
Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-бис(4-метилфенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 12



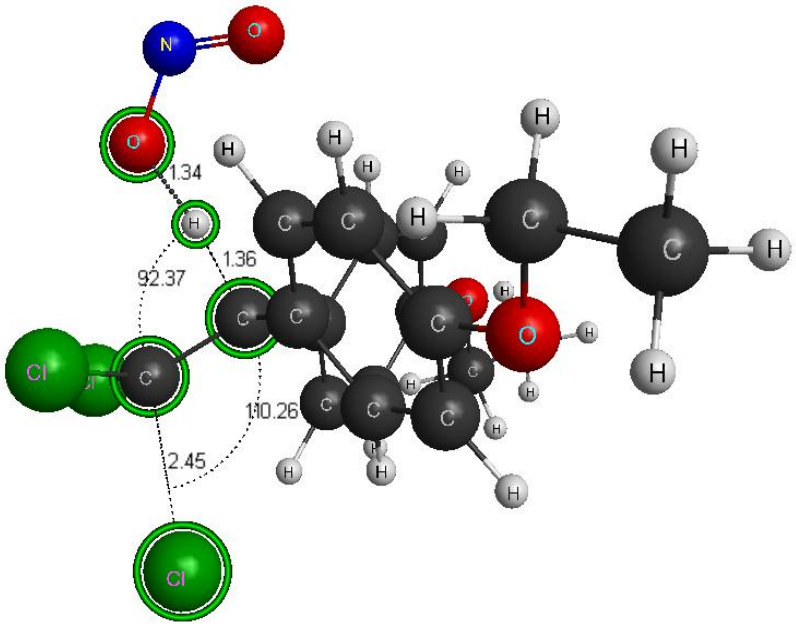
Строение 2,2-бис(4-метилфенил)-1,1,1-трихлорэтена (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 13



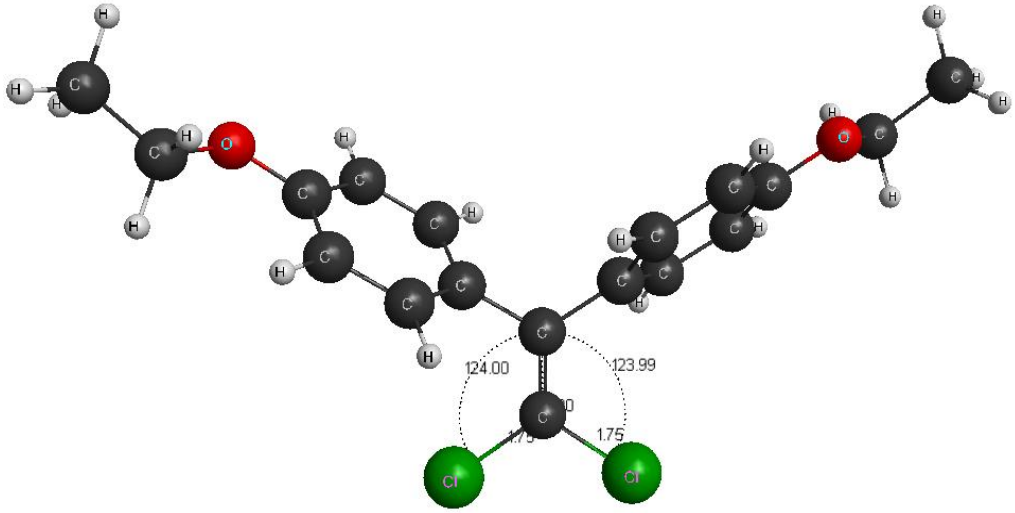
Строение 2,2-бис(4-этоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 14



Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-бис(4-этоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))

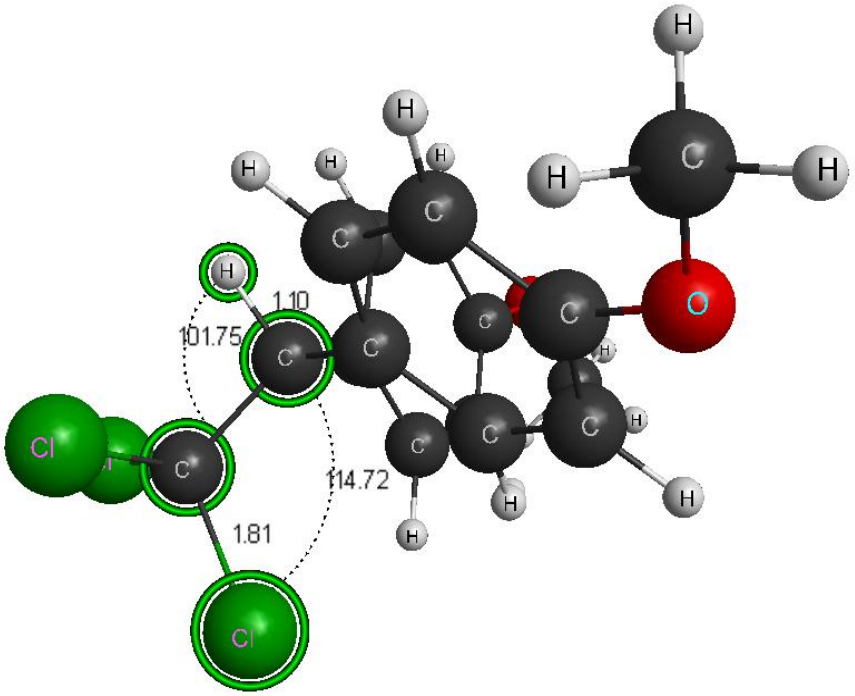
Приложение 15



Строение 2,2-бис(4-этоксифенил)-1,1,1-трихлорэтена

(B3LYP/6-31++G(d,p))

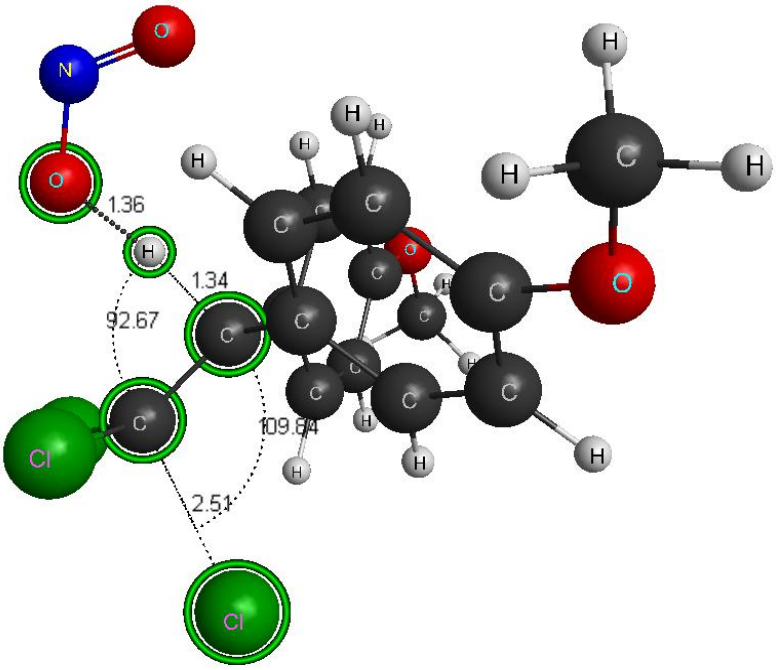
Приложение 16



Строение 2,2-ди(4-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана

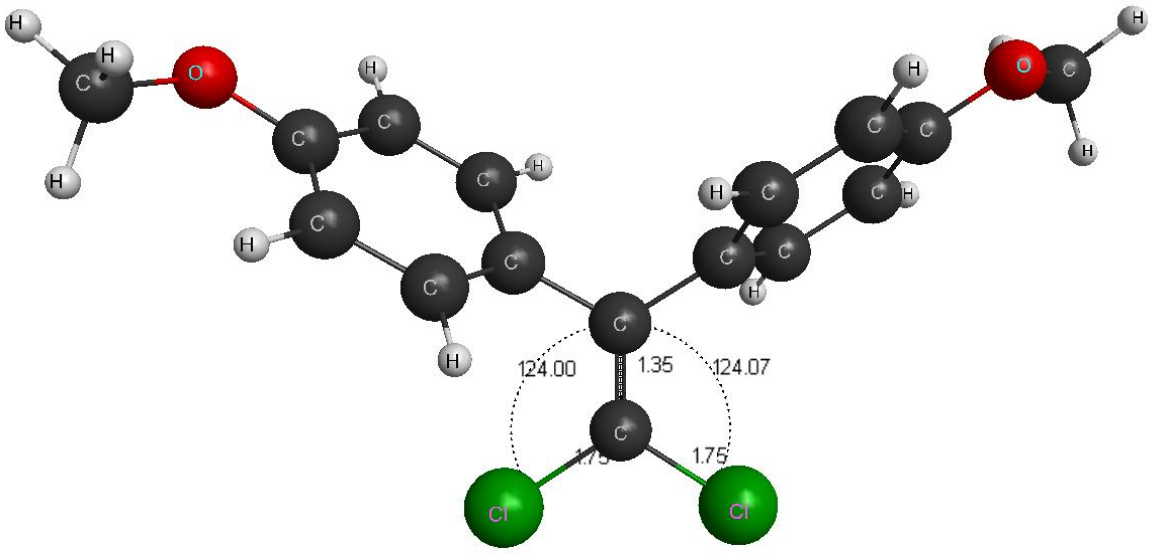
(B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 17



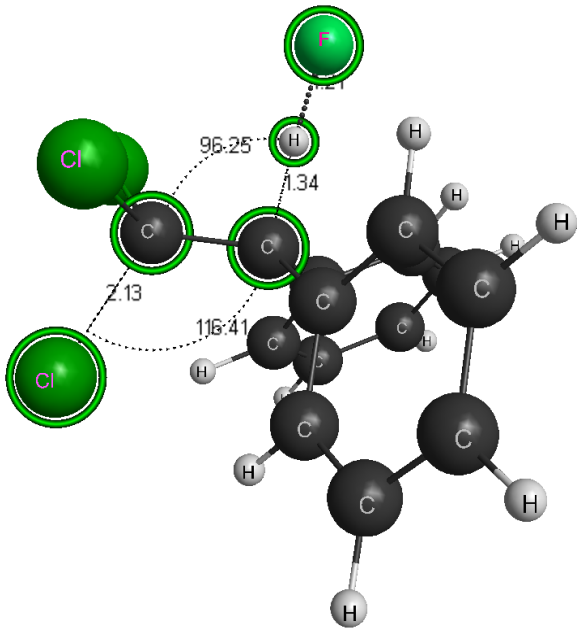
Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-метоксифенил)1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 18



Строение 2,2-бис(4-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтена (B3LYP/6-31++G(d,p))

Приложение 19



Переходное состояние реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана фторид-ионом (B3LYP/6-31++G(d,p))