

МЕХАНИЗМ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 2,2-ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА В СРЕДЕ NaOH–ДИМЕТИЛФОРМАМИД: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

© 2021 г. Е. А. Гузов, М. Б. Кужин, М. П. Копыткова, С. Г. Сибриков, В. Н. Казин*

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

Поступило в Редакцию 26 ноября 2020 г.

После доработки 28 декабря 2020 г.

Принято к печати 30 декабря 2020 г.

Проведено моделирование щелочного гидролиза амидного растворителя и реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА. С использованием квантово-химического анализа термодинамических параметров процесса, протекающего с участием конкурирующих реагентов – гидроксид-аниона и аниона-интермедиата, предложен наиболее вероятный дегидрохлорирующий реагент и механизм реакции.

Ключевые слова: 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны, метод функционала плотности, щелочной гидролиз ДМФА, гидроксид-анион, анионный комплекс, механизм дегидрохлорирования

DOI: 10.31857/S0044460X21030057

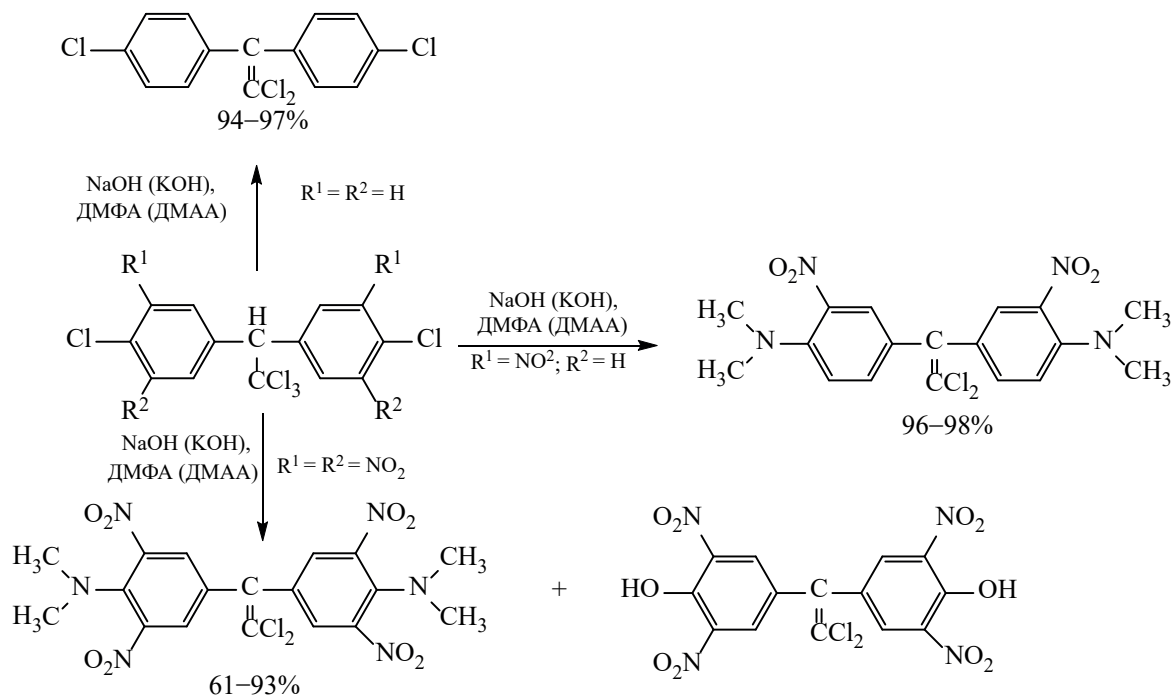
2,2-Диарил-1,1,1-трихлорэтаны и их производные используются при производстве разнообразных красителей и пигментов, биологически активных добавок, полифункциональных органических реактивов, а также мономеров [1–3]. Полимеры с трихлорэтанндиильной группой обладают негорючестью, однако не отличаются высокой термостойкостью. Увеличение термостойкости достигается трансформацией трихлорэтанндиильной группы в дихлорэтендиильную и карбонильную [4].

Среди превращений различных типов наиболее важны реакции элиминирования и активированного ароматического нуклеофильного замещения атомов галогена анионными реагентами [5]. В качестве дегидрохлорирующих агентов используются безводные алкоголяты щелочных металлов, твердые щелочи и их растворы в воде или в органических растворителях, пиридин, ароматические и алифатические амины. В обзоре [6] рассмотрено разнообразие механизмов реакции дегидрохлори-

рования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов, влияние на них строения субстрата, природы реагента и растворителя. Исследован механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с использованием неорганических солей в различных растворителях [7–10].

Несмотря на обилие информации по функционализации и преобразованию функций в производных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана, число публикаций о их реакционной способности при взаимодействии со щелочами в амидных растворителях ограничено. N,N-Диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМАА), не будучи полностью инертными растворителями, могут взаимодействовать с нуклеофильными реагентами. Образующиеся продукты щелочного гидролиза амидных растворителей, прежде всего, промежуточный анион и диметиламин, могут участвовать в качестве реагентов в процессах, протекающих наряду с основной реакцией. Система ще-

Схема 1.



лочь–амидный растворитель широко применяется для введения диметиламиногруппы в различные молекулы [11–13].

Закономерности взаимодействия 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных аналогов со щелочью в амидном растворителе исследованы при 40–130°C и соотношениях субстрат–щелочь–растворитель 1:(4–8):(30–40) [14], в частности рассматривалось поведение двух потенциальных реакционных центров – атомов углерода трихлорэтандиильной мостиковой группы и атомов углерода бензольных циклов, связанных с галогеном.

При взаимодействии 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с NaOH (KOH) в ДМФА (ДМАА) при 70–80°C происходит дегидрохлорирование, и образуется 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 94–97% (схема 1).

В присутствии активирующих нитрогрупп наряду с дегидрохлорированием 2,2-ди-(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает реакция нуклеофильного замещения атомов хлора на N,N-диметиламиногруппы, и образуется 4,4'-(2,2-дихлорэтен-1,1-диил)бис(N,N-диметил-2-нитроанилин) с выходом 96–98% [15, 16].

При взаимодействии 2,2-бис(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана со щелочью в амидном растворителе, кроме дегидрохлорирования, протекают реакции нуклеофильного замещения активированных атомов хлора на диметиламино- и гидроксигруппы с образованием смеси 4,4'-(2,2-дихлорэтен-1,1-диил)бис(N,N-диметил-2,6-динитроанилина) и 4,4'-(2,2-дихлорэтен-1,1-диил)бис(2,6-динитрофенола). Соотношение продуктов реакции зависит от температуры: при 40–45°C выход производного диметиланилина составляет 61–64%, а при 100–110°C – 90–93%, что можно объяснить увеличением скорости гидролиза ДМФА и возрастанием концентрации нуклеофила Me₂NH с повышением температуры.

При наличии в исходных соединениях нескольких реакционных центров возникает необходимость оценки реакционной способности субстратов, конкурирующих реагентов, возможности преимущественного протекания реакции по тому или иному реакционному центру и определения механизмов различных типов реакций.

В качестве модельного соединения для квантово-химического исследования процессов, протекающих при взаимодействии со щелочью в амидном растворителе, и для установления наиболее веро-

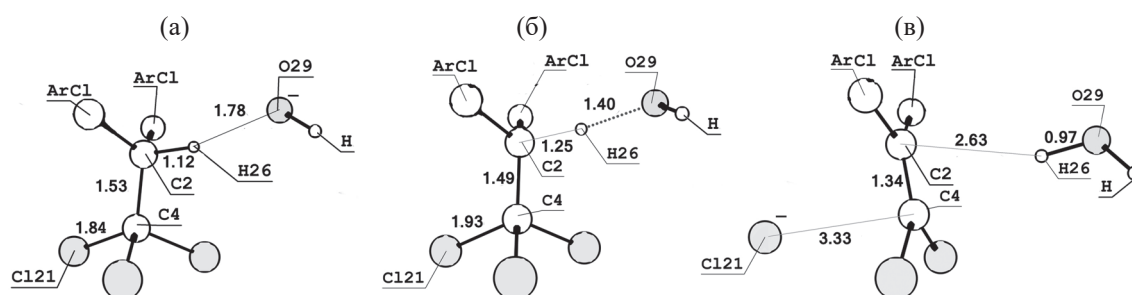


Рис. 1. Структуры и длины связей предреакционного комплекса (а), переходного состояния (б), постреакционного комплекса (в) в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом.

ятного дегидрохлорирующего реагента и механизма реакции нами выбран 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан. Рассмотрены протекающие в данной системе реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом, щелочной гидролиз ДМФА, дегидрохлорирование анионным комплексом (интермедиат щелочного гидролиза).

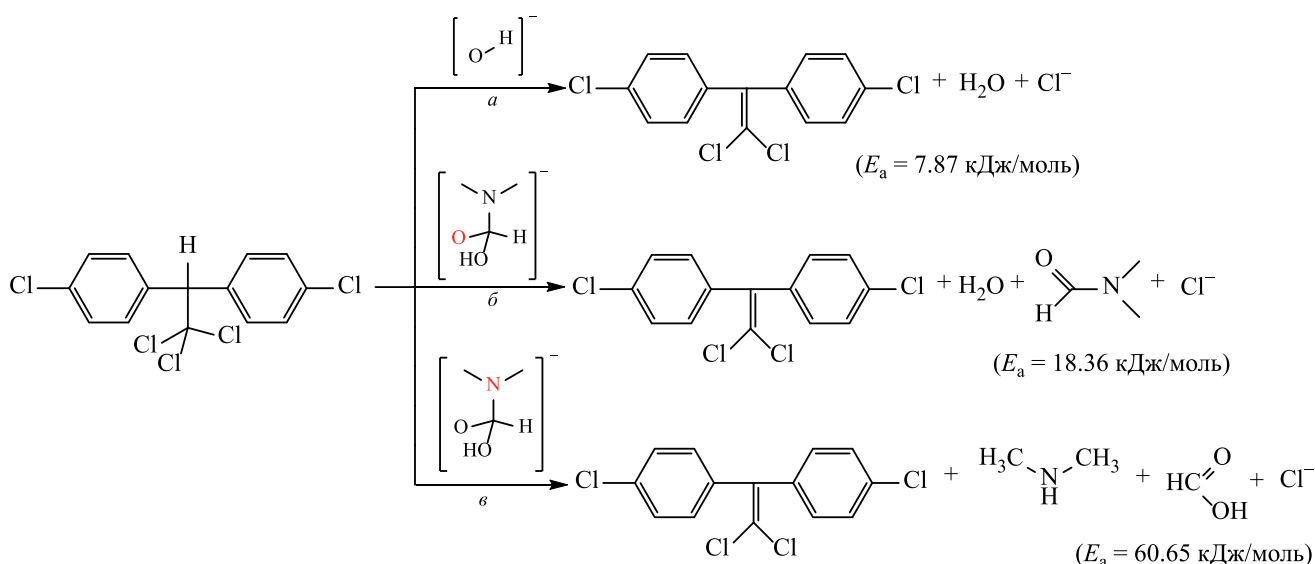
Гидроксид-анион – эффективный дегидрохлорирующий агент. К реакционным центрам при взаимодействии 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, находящегося в антиперепланиарной конформации, с гидроксид-анионом относятся атомы кислорода реагента и водорода трихлорэтандинильной мостиковой группы.

Моделирование реакции дегидрохлорирования предполагает формирование активированного

комплекса (переходное состояние с одной мнимой частотой 646.46 см^{-1}). Визуализация результатов моделирования представлена на рис. 1. В структуре переходного состояния уменьшаются длины связей $\text{H}^{26}\text{--O}^{29}$ и $\text{C}^2\text{--C}^4$ с 1.78 до 1.40 и с 1.53 до 1.49 Å соответственно, а длина связи $\text{C}^2\text{--H}^{26}$ увеличивается с 1.12 до 1.25 Å. Происходит перераспределение электронной плотности и увеличение длины связи $\text{C}^4\text{--Cl}^{21}$ с 1.84 до 1.93 Å.

В постреакционном комплексе происходит дальнейшее сокращение межатомного расстояния $\text{C}^2\text{--C}^4$ с 1.49 до 1.34 Å. Образование кратной связи $\text{C}^2\text{=C}^4$ (порядок связи 1.64) приводит к перераспределению электронной плотности. Гидроксид-анион образует молекулу воды (длина связи $\text{H}^{26}\text{--O}^{29}$ сокращается с 1.40 до 0.97 Å). Одновременное увеличение длины связи $\text{C}^4\text{--Cl}^{21}$ с 1.93 до

Схема 2.



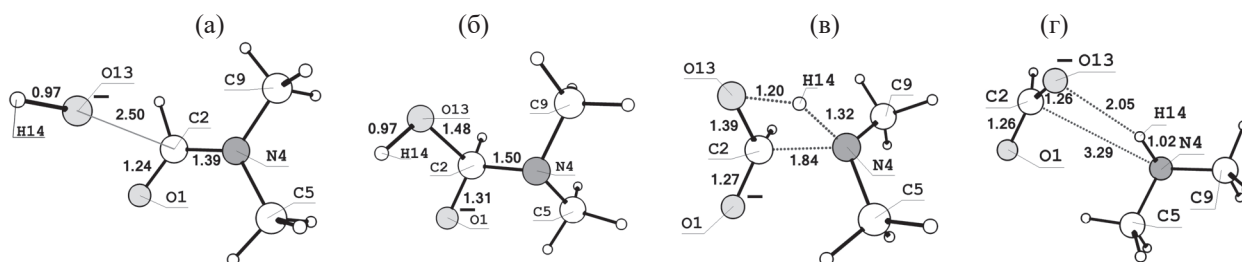


Рис. 2. Схема щелочного гидролиза ДМФА. (а) исходные реагенты, (б) промежуточный анионный комплекс, (в) переходное состояние стадии разложения промежуточного аниона, (г) диметиламин и формиат-анион.

3.33 Å приводит к отщеплению атома Cl^{21} в виде хлорид-аниона (схема 2, а).

Энергия активации дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом равна E_a 7.87 кДж/моль, а тепловой эффект – ΔH –194.24 кДж/моль (экзотермический процесс).

По результатам квантово-химического исследования, щелочной гидролиз ДМФА (рис. 2) протекает в две стадии с образованием анионного комплекса между растворителем и гидроксид-анионом с последующим разложением интермедиата до диметиламина и формиат-аниона. Атака гидроксид-иона на атом углерода ДМФА (рис. 2а) приводит к образованию анионного комплекса (рис. 2б). Этот экзотермический процесс (ΔH –43.9 кДж/моль) протекает безбарьерно, приводит к незначительному удлинению связи $\text{C}^2\text{--N}^4$ на 0.11 Å и к локализации отрицательного заряда на атоме кислорода (–0.952 e) карбонильной группы, что придает комплексу значительную стабильность.

Далее по координате реакции следует переходное состояние разложения промежуточного аниона (рис. 2в). Величина торсионного угла $\text{N}^4\text{C}^2\text{O}^{13}\text{H}^{14}$ изменяется на 91.4° по сравнению со структурой аниона (рис. 2б), связь $\text{O}^{13}\text{--H}^{14}$ удлиняется с 0.97 до 1.20 Å, а связь $\text{C}^2\text{--N}^4$ разрывается (межатомное расстояние изменяется с 1.50 до 1.84 Å). В переходном состоянии образуется связь $\text{N}^4\text{--H}^{14}$, длина которой составляет 1.32 Å. Из-за перераспределения электронной плотности происходит уменьшение длины связи $\text{C}^2\text{--O}^{13}$ с 1.48 до 1.39 Å. Длина связи $\text{N}^4\text{--C}^2$ увеличивается с 1.50 до 1.84 Å. В постреакционном комплексе сокращается межатомное расстояние $\text{C}^2\text{--O}^{13}$ в формиат-ионе с 1.39 до

1.26 Å и разрывается связь $\text{O}^{13}\text{--H}^{14}$. В результате образуются два молекулярных фрагмента – формиат-анион и диметиламин.

По результатам квантово-химического моделирования щелочного гидролиза ДМФА, гидроксид-анион, присутствующий первоначально в системе $\text{NaOH}\text{--DMFA}$, безбарьерно образует с растворителем промежуточный анион, энергетический барьер последующего разложения анионного комплекса составляет 99.77 кДж/моль. Это свидетельствует о стабильности комплекса, о возможности накапливаться в реакционной среде и выступать в качестве дегидрохлорирующего агента (процесс экзотермический, ΔH –105.02 кДж/моль).

С учетом полученных результатов смоделировано взаимодействие 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с промежуточным амбидентным анионным комплексом. Возможны два направления его атаки на трихлорэтандиильную мостиковую группу 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана: атомом кислорода (О-атака) и атомом азота (N-атака) (схема 2, б, в). Структуры предреакционного комплекса, переходного состояния и продуктов реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, образующихся в результате взаимодействия с промежуточным анионом (О-атака), приведены на рис. 3, с указанием длин связей.

В структуре переходного состояния (рис. 3б) уменьшается длина связи между атомом водорода (H^{26}) трихлорэтандиильной мостиковой группы и атомом кислорода (O^{29}) аниона с 1.69 до 1.33 Å, а связи $\text{C}^2\text{--C}^4$ – с 1.53 до 1.47 Å. Длины связей $\text{C}^4\text{--Cl}^{21}$ и $\text{C}^2\text{--H}^{26}$ возрастают с 1.84 до 1.98 и с 1.13 до 1.31 Å соответственно.

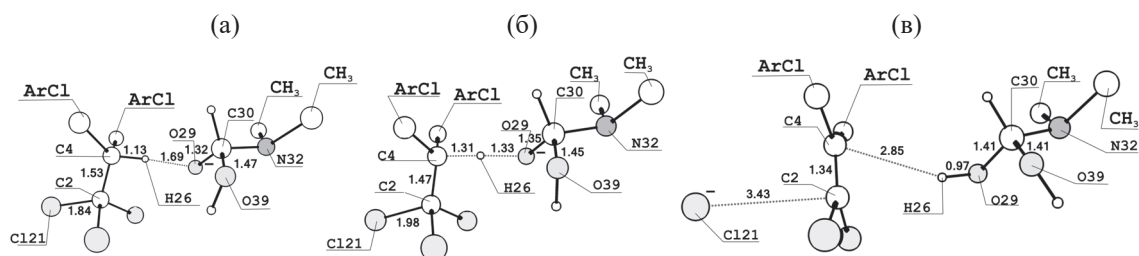


Рис. 3. Длины связей в предреакционном комплексе (а), переходном состоянии (б) и постреакционном комплексе (в) при О-атаке 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана промежуточным анионом.

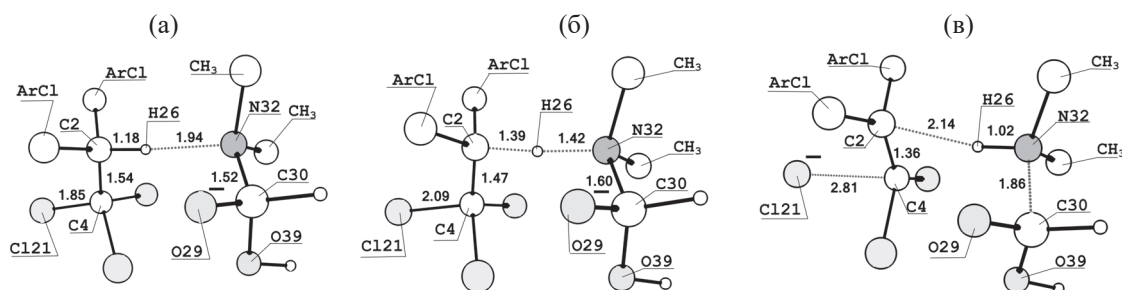


Рис. 4. Длины связей в предреакционном комплексе (а), переходном состоянии (б) и постреакционном комплексе (в) при N-атаке 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана промежуточным анионом.

В постреакционном комплексе (рис. 3в) происходит отщепление хлора (Cl^{21}) в виде хлорид-аниона с образованием кратной связи $\text{C}^2=\text{C}^4$ (1.34 Å), что приводит к перераспределению электронной плотности и образованию 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена. Связь C^2-H^{26} разрывается, длина связи $\text{H}^{26}-\text{O}^{29}$ уменьшается с 1.33 до 0.97 Å, и образуется N,N-диметиламинометандиол, который распадается на воду и N,N-диметилформамид.

Энергия активации реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана при О-атаке составляет 18.37 кДж/моль, а тепловой эффект $-\Delta H -173.28$ кДж/моль (экзотермический процесс).

По результатам расчета энергетического профиля реакции дегидрохлорирования промежуточным анионом при N-атаке, в структуре предреакционного комплекса (рис. 4) происходит сближение атома азота N^{32} аниона и атома водорода H^{26} 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. В переходном состоянии увеличены длины связей $\text{C}^4-\text{Cl}^{21}$ и C^2-H^{26} с 1.85 до 2.09 Å и с 1.18 до 1.39 Å

соответственно. В результате N-атаки происходит уменьшение длины связи $\text{N}^{32}-\text{H}^{26}$ с 1.94 до 1.42 Å.

В постреакционном комплексе по сравнению с переходным состоянием происходит дальнейшее сокращение межатомного расстояния между атомами C^2 и C^4 с 1.47 до 1.36 Å с образованием кратной связи между ними, а также разрыв связей C^2-H^{26} (2.14 Å) и $\text{C}^4-\text{Cl}^{21}$ (2.81 Å) с отщеплением хлорид-аниона. Сокращается длина связи $\text{H}^{26}-\text{N}^{32}$ с 1.42 до 1.02 Å и разрывается связь $\text{C}^{30}-\text{N}^{32}$ (1.86 Å). Продукты реакции – 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен, муравьиная кислота и диметиламин. Энергия активации реакции дегидрохлорирования при N-атаке составляет 60.65 кДж/моль, а тепловой эффект $-\Delta H -113.42$ кДж/моль (экзотермический процесс).

Таким образом, квантово-химические расчеты показали, что гидроксид-анион, образующийся при диссоциации гидроксида натрия в ДМФА, участвует в реакции щелочного гидролиза растворителя, образуя безбарьерно анионный комплекс. Учитывая стехиометрическое соотношение $\text{NaOH}:\text{DMFA} = (4-8):(30-40)$, можно предполо-

жить, что щелочь расходуется на образование промежуточного аниона, который накапливается в реакционной среде и является основным дегидрохлорирующим реагентом при взаимодействии с 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтаном.

Участие формиат-аниона и диметиламина в качестве дегидрохлорирующих агентов маловероятно в связи с высокой энергией разложения промежуточного аниона (E_a 99.77 кДж/моль). Скорее всего, реакция дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает при О-атаке анионным комплексом на атом водорода трихлорэтанндиольной мостиковой группы.

По результатам квантово-химического исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана как гидроксид-анионом, так и промежуточным анионом, отмечен ряд закономерностей, характерных для механизма бимолекулярного элиминирования (E_2). Это синхронное отщепление атомов хлора и водорода от α - и β -углеродных атомов, одностадийность процесса, которой соответствует единственный максимум на профиле потенциальной энергии; пять атомов переходного состояния $O \cdots H \cdots C - C - Cl$ расположены практически в одной плоскости.

В дальнейшем мы предполагаем изучить методами квантовой химии реакции дегидрохлорирования и активированного нуклеофильного замещения атомов хлора на диметиламино- и гидроксигруппы при взаимодействии нитрозамещенных 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтанов с системой щелочь-амидный растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию геометрии и расчет термодинамических параметров, поиск переходного состояния и спуск по внутренней координате реакции выполняли в программном пакете Firefly 8.2 методом функционала плотности, обменно-корреляционным потенциалом B3LYP с базисным набором 6-31G++(d,p). Использована континуальная сольватационная модель РСМ. Визуализация полученных расчетов выполнена в программном пакете Chemcraft.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Кештово М.Л., Кештово С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомолекул. соед. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931; Rusanov A.L., Keshtov M.L., Keshtova S.V., Petrovskii P.V., Kundina Yu.F. // Polymer Sci. (B). 2000. Vol. 42. N 11. P. 314.
2. Кештово М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В., Кештово С.В., Петровский П.В., Кириллов А.А. // Высокомолекул. соед. 2001. Т. 43. № 6. С. 963; Keshtov M.L., Rusanov A.L., Kireev V.V., Keshtova S.V., Petrovskii P.V., Kirillov A.A. // Polym. Sci. (A). 2001. Vol. 43. N 6. P. 588.
3. Batanero B., Ramirez-Moreno M., Barba F. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. P. 2290. doi 10.1016/j.tetlet.2016.04.046
4. Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Казакова Г.В., Копейкин В.В., Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кештово М.Л., Микитаев А.К. // Высокомолекул. соед. (Б). 1997. Т. 39. №2. С. 327; Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Kazakova G.V., Kopeikin V.V., Kazin V.N., Sibrikov S.G., Keshtov M.L., Mikitaev A.K. // Polymer Sci. (B). 1997. Vol. 39. N 1–2. P. 38.
5. Власов В.М. // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 8. С. 764; Vlasov V.M. // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. N 8. P. 681. doi 10.1070/RC2003v072n08ABEN000809
6. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1994. Т. 37. Вып. 10–12. С. 3.
7. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кузжин М.Б., Савинский Н.Г. // Баш. хим. ж. 2011. Т. 18. Вып. 3. С. 156.
8. Казин В.Н., Кузжин М.Б., Сирик А.В., Гузов Е.А. // ЖОРХ. 2016. Т.52. Вып. 9. С. 1290; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sirik A.V., Guzov E.A. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 9. P. 1277. doi 10.1134/S1070428016090049
9. Казин В.Н., Кузжин М.Б., Сибриков С.Г., Сирик А.В., Гузов Е.А., Плахтинский В.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 371; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sibrikov S.G., Sirik A.V., Guzov E.A., Plakhtinskii V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 3. P. 381. doi 10.1134/S1070363217030033
10. Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1595; Guzov E.A., Kazin V. N., Zhukova A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2044. doi 10.1134/S1070363218100031

11. Yi P., Wei C., Yong T. // *Jingxi Huagong Zhongjianti*. 2008. Vol. 38. N 5. P. 25.
12. Deau E., Hedou D., Chosson E., Levacher V., Besson T. // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54. P. 3518. doi 10.1016/j.tetlet.2013.04.096
13. Belov P., Campanella V.L., Smith A.W., Priefer R. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. P. 2776. doi 10.1016/j.tetlet.2011.03.111
14. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Миرونнов Г.С., Орлова Т.Н. // *ЖОрХ*. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 382.
15. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Митрофанова Г.П., Казина Е.Г., Сирик А.В. Пат. РФ № 2522553 (2014) // Б. И. 2014. № 18.
16. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Толмачева И.М. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 1994. Т. 37. Вып. 4–6. С. 59.

Mechanism of Dehydrohalogenation of 2,2-Di(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in NaOH–*N,N*-Dimethylformamide System: A Quantum-Chemical Approach

E. A. Guzov, M. B. Kuzhin, M. P. Kopitkova, S. G. Sibrikov, and V. N. Kazin*

Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

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

Received November 26, 2020; revised December 28, 2020; accepted December 30, 2020

The processes of alkaline hydrolysis of an amide solvent and the dehydrochlorination reaction of 2,2-di(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in NaOH–DMF system were simulated. A quantum-chemical analysis of the thermodynamic parameters of the processes proceeding with the participation of competing reagents such as the hydroxide anion and the intermediate anion of the DMF alkaline hydrolysis process in the system was carried out. The most probable dehydrochlorinating reagent and the reaction mechanism were proposed.

Keywords: 2,2-diaryl-1,1,1-trichloroethanes, density functional theory, alkaline hydrolysis of DMF, hydroxide anion, anionic complex, dehydrochlorination mechanism