

УДК 541.143/.144.8+541.17

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОБЕНЗОЛА С ОЛЕФИНАМИ. ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ И АКЦЕПТОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

© 2022 г. С. Д. Плехович<sup>а</sup>, \*, С. В. Зеленцов<sup>а</sup>, Ю. В. Минасян<sup>а</sup>, И. Т. Гримова<sup>а</sup><sup>а</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*E-mail: senypl@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

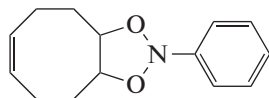
Методом uB3LYP/6-311g++(d,p) в газовой фазе выполнено моделирование реакции нитробензола с этеном в  $T_1$  состоянии. Изучен механизм реакции и определены энергия активации для взаимодействия *o,m,n* – PhNO<sub>2</sub>-R, где R=CH<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, Cl. Установлено, что взаимодействие олефинов с нитрометаном в триплетном состоянии ( $T_1$ ) протекает в три реакции. Выявлено увеличение энергии активации, связанное со стерическим фактором в реакциях присоединения этена к RNO<sub>2</sub>Ph, где R находится *орто*-положениях. Обнаружен факт уменьшения энергии активации в реакциях распада продукта первой стадии присоединения нитросоединений к олефинам – бирадикала, в котором R находится в *орто*-положении, связанной со стерическим фактором.

**Ключевые слова:** квантовая химия, триплетное состояние, олефины, нитросоединения, DFT, окисление, переходное состояние

DOI: 10.31857/S0023119322010107

В 1956 г. Бучи и Айер [1] сообщили о том, что при облучении смеси нитробензола и 2-метил-2-бутена УФ светом образуется несколько продуктов с малыми выходами. Последующее установление их строения показало, что взаимодействие идет именно по этиленовой связи. Эти авторы предположили, что в качестве промежуточных веществ образуется 1,3,2-диоксазолидин.

Известно [2], что HC взаимодействует с олефином с образованием аддукта (**1**). В триплетном состоянии HC представляет собой активную частицу – бирадикал, который, как мы считаем, может взаимодействовать с непредельными углеводородами, в частности, с олефинами, по двойной связи с образованием бирадикального аддукта.

**1**

Доказательства корректности этого предположения приведены в работе [2], где показано, что облучение УФ светом смеси нитробензола и циклогексена при  $-78^\circ\text{C}$  привело к появлению прозрачного раствора, который окрашивался при повышении температуры. В ИК спектре, зарегистри-

рованном в хлороформе при  $-20^\circ\text{C}$  отсутствовало поглощение карбонильной группы. Однако при комнатной температуре данное поглощение было найдено при  $1720\text{ см}^{-1}$ . Описанная в работе [2] совокупность спектральных данных согласуется со строением соединения **1** и с результатами работы [1].

Таким образом, в ходе реакций взаимодействия HC с олефинами, в зависимости от мультиплетности исходных реагентов, возможно получение соединения **1**. Однако дальнейший путь превращения соединения **1** неизвестен. Неизвестно в каком состоянии в синглетном или триплетном протекает реакция. Кроме того, неясна структура переходных состояний изучаемых реакций, а также величины энергий активации всех стадий процессов.

Целью нашей работы явилось квантово-химическое моделирование механизма взаимодействия олефинов с ароматическими HC, с образованием окисей олефинов и определение влияния заместителей акцепторного и донорного типов на реакцию.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для расчета использована программа Gaussian 03 [3]. Расчеты проводились в рамках метода

uB3LYP/6-311g++(d,p) [4, 5]. Поиск геометрического строения переходных состояний проводили при помощи методов TS, QST2 и QST3 [6]. Энергии активации реакций рассчитывались как разности между полными энергиями переходных состояний и полными энергиями исходных соединений с учетом энергий нулевых колебаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно работе [7] триплетном состоянии присоединение НС к олефинам включает следующие реакции: в первой реакции происходит возбуждение НС до состояния  $S_1$ , а затем ИКК его в состояние  $T_1$  согласно схеме 1. Разница энергий между  $S_1$  и  $T_1$  составляет 0.22 эВ [8].

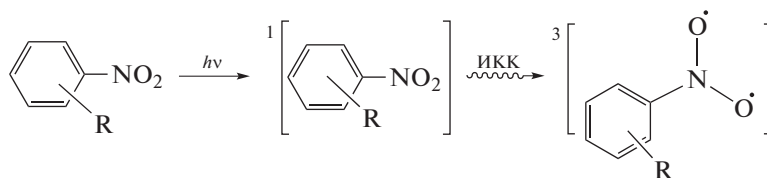


Схема 1.

Следующей реакцией является присоединение триплетного НС по двойной связи олефина

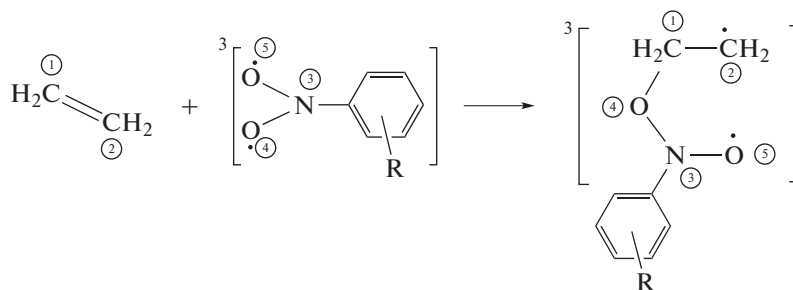


Схема 2.

где R – CH<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, Cl.

В третьей реакции происходит распад получившегося аддукта в окись и нитрозометан, находящийся в триплетном состоянии (схема 3).

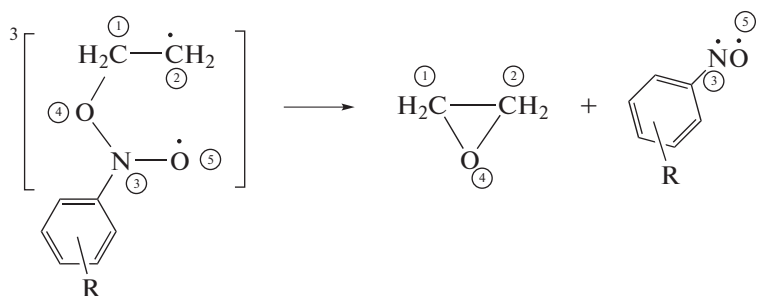


Схема 3.

где, R – CH<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, Cl

*Обсуждение механизма реакции взаимодействия этена с нитросоединениями*

Для всех исследуемых реакций, находящихся в синглетном состоянии, третья реакция преимущественно протекает в сторону образования цик-

лических соединений таких как: *o*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>(Т), *m*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>(Т), *p*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>(Т). Это происходит из-за того, что более выгодным (низким по энергии) являются циклические соединения по сравнению с окисью этилена и нитросодержащими веществами. Для молекул в триплетном состоянии реакция протекает в сторону образования окисей этилена и нитросодержащих веществ.

**Таблица 1.** Энергии активации исследуемых реакций

Реакция окисления	Стадия 1	Стадия 2	$\Delta H_e$ (стадия 1)	$\Delta H_e$ (стадия 2)
$H_2C=CH_2 + o\text{-ClNO}_2Ph$	3.4	12.4	-12.6	-26.6
$H_2C=CH_2 + m\text{-ClNO}_2Ph$	1.9	14.9	-15.7	-20.2
$H_2C=CH_2 + p\text{-ClNO}_2Ph$	2.2	14.9	-15.5	-19.9

**Таблица 2.** Результаты расчета распределения спиновой плотности на молекулах второй реакции

№ атома	Исходные компоненты		Переходное состояние	Продукты реакции
	$C_2H_4(S)$			
	$C_2H_4(S)$	<i>para</i> -PhNO <sub>2</sub> Cl(T)		<i>para</i> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> (T)
(1)C	—		-0.011	-0.030
(2)C	—		0.264	1.005
(3)N	—	0.362	0.368	0.359
(4)O	—	0.720	0.645	0.062
(5)O	—	0.715	0.608	0.419
	$C_2H_4(S)$	<i>meta</i> -PhNO <sub>2</sub> Cl(T)		<i>meta</i> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> (T)
(1)C	—		-0.007	-0.033
(2)C	—		0.210	1.007
(3)N	—	0.356	0.367	0.358
(4)O	—	0.719	0.675	0.068
(5)O	—	0.721	0.637	0.423
	$C_2H_4(S)$	<i>orto</i> -PhNO <sub>2</sub> Cl(T)		<i>orto</i> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> (T)
(1)C	—		-0.057	-0.036
(2)C	—		0.392	1.009
(3)N	—	0.342	0.375	0.350
(4)O	—	0.624	0.565	0.057
(5)O	—	0.762	0.632	0.430

Энергия активации изученных нами реакций представлена в табл. 1. Согласно табл. 1, в реакциях взаимодействия этилена с нитросоединениями прослеживается некоторая закономерность. Максимальное значение величины энергии активации определено для реакции взаимодействия этилена с *o*-ClNO<sub>2</sub>Ph = 3.4 ккал/моль ( $\Delta_r H = -12.6$  ккал/моль). Промежуточное положение занимает величина энергии активации для этилена с *p*-ClNO<sub>2</sub>Ph = 2.2 ккал/моль ( $\Delta_r H = -15.5$  ккал/моль). Минимальное для этилена с *m*-ClNO<sub>2</sub>Ph = 1.9 ккал/моль ( $\Delta_r H = -15.7$  ккал/моль). Снижение энергии активации в данном ряду, по всей видимости, связано с влиянием одного из факторов, а именно энтальпии реакции [7]. Согласно работе [7] для реакций присоединения и отрыва, одним из факторов, влияющих на увеличение энергии активации, является энтальпия реакции, при увеличении которой, происходит и увеличение энергии активации.

Нитросоединение в триплетном состоянии, представляет собой бирадикал со спиновой плотностью локализованной, главным образом, на атомах кислорода. Нитросоединение испытывает 1,2-присоединение по двойной связи олефина с образованием фрагмента *o*-,*m*-,*p*-ClC<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>.

В табл. 2 показано распределение спиновой плотности в исходных веществах, переходном состоянии и конечном продукте для первой реакции, с соединениями: *o*-PhNO<sub>2</sub>Cl, *m*-PhNO<sub>2</sub>Cl, *p*-PhNO<sub>2</sub>Cl.

Исходя из данных, приведенных в табл. 2 видно, что соединения *o*-PhNO<sub>2</sub>Cl, *m*-PhNO<sub>2</sub>Cl, *p*-PhNO<sub>2</sub>Cl представляют собой бирадикал со спиновой плотностью, сосредоточенной на атомах C(2) и O(5). В третьей реакции в результате которой происходит образование окиси этилена в синглетном состоянии и нитрозосоединений в триплетном состоянии при распаде соединений *o*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>, *m*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>, *p*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>. Макси-

**Таблица 3.** Результаты расчета распределения спиновой плотности на молекулах третьей реакции

№ атома	Исходные компоненты	Переходное состояние	Продукты реакции	
	<i>p</i> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> (Т)		Окись этилена (S)	<i>p</i> -PhNOCl(T)
(1)C	-0.030	-0.048	—	—
(2)C	1.005	0.690	—	—
(3)N	0.359	0.705	—	0.877
(4)O	0.419	-0.197	—	—
(5)O	0.062	0.626	—	0.834
	<i>m</i> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> (Т)		Окись этилена (S)	<i>m</i> -PhNOCl(T)
(1)C	-0.033	-0.048	—	—
(2)C	1.007	0.690	—	—
(3)N	0.358	0.702	—	0.883
(4)O	0.068	-0.196	—	—
(5)O	0.423	0.630	—	0.834
	<i>o</i> -C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> (Т)		Окись этилена (S)	<i>o</i> -PhNOCl(T)
(1)C	-0.036	-0.050	—	—
(2)C	1.009	0.715	—	—
(3)N	0.350	0.662	—	0.867
(4)O	0.057	-0.206	—	—
(5)O	0.430	0.651	—	0.829

мальные значения энергии активации (табл. 2) прослеживаются для реакции распада продуктов присоединения этилена с *m*-PhNO<sub>2</sub>Cl и *p*-PhNO<sub>2</sub>Cl 14.9 ккал/моль ( $\Delta_rH = -20.2$  и  $-19.9$  ккал/моль соответственно). Меньшее значение для реакции с *o*-PhNO<sub>2</sub>Cl 12.4 ккал/моль ( $\Delta_rH = -26.6$  ккал/моль). Увеличение энергии активации также согласуется с увеличением энтальпии реакции. Рассмотрим распределение спиновой плотности в третьей реакции (табл. 3). В табл. 3 показано распределение спиновой плотности в исходных веществах, переходном состоянии и конечном продукте для третьей реакции, с соединениями: *o*-PhNO<sub>2</sub>Cl, *m*-PhNO<sub>2</sub>Cl, *p*-PhNO<sub>2</sub>Cl. По данным таблицы можно сделать вывод, что в ходе реакции образуется бирадикал – нитрозосоединение с максимальной спиновой плотностью на атомах N(3) и O(5).

*Влияние акцепторных и донорных заместителей на реакции взаимодействия ароматического нитросоединения с олефином*

На энергию активации оказывает сильное влияние следующие факторы: энтальпия реакции, прочность образующейся связи, различная электроотрицательность атомов реакционного

центра, стерический эффект и другие. Согласно данным табл. 4 для реакций со всеми заместителями во всех положениях наблюдается общая закономерность в реакциях присоединения: с уменьшением энтальпии реакции происходит уменьшение энергии активации. Так, например, для CH<sub>3</sub> наименьшее значение энтальпии реакции  $-14.9$  ккал/моль и энергия активации составляет 2.8 ккал/моль. Кроме того, хорошо видно влияние стерического эффекта, ярко выраженного для реакции присоединения, в которых радикалы находятся в *орто*-положении. Стерический эффект приводит к значительному увеличению энергии активации реакций присоединения. Кроме того, наблюдается и изменение угла атаки нитросоединения до максимального значения по сравнению с *мета*- и *пара*-положениями, а также уменьшение длины связи C—O – для соединений, в которых радикалы находятся в *орто*-положении, что способствует увеличению энергии активации образования такого соединения. Согласно табл. 4, максимальное значение величины энергии активации найдено для реакции этена с *o*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub> и равно 3.7 ккал/моль ( $\Delta_rH = -13.38$  ккал/моль, где  $\Delta_rH$  – энтальпия реакции). Промежуточное значение занимают величины энергии активации для реакции взаимо-

Таблица 4. Геометрия переходного состояния, энергия активации и энтальпия второй реакции

Нитробензол				
$r(\text{C}-\text{O}) = 2.27$ $\varphi_{\text{атак.}} = 97.9$ $\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 2.7$ $\Delta_r H = -15.0$				
R	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	
CH <sub>3</sub>	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.14$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 100.8$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 3.7$ $\Delta_r H = -13.4$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.26$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.78$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 2.8$ $\Delta_r H = -14.9$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.26$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.85$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 3.0$ $\Delta_r H = -14.8$	
CCl <sub>3</sub>	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.16$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 100.42$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 3.0$ $\Delta_r H = -12.7$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.43$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.10$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.7$ $\Delta_r H = -15.9$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.52$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 98.6$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.7$ $\Delta_r H = -15.9$	
CF <sub>3</sub>	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.23$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 98.9$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.8$ $\Delta_r H = -14.6$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.51$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.9$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.4$ $\Delta_r H = -16.1$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.56$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 99.73$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.7$ $E_a = 1.3$ $\Delta_r H = -16.1$	
Cl	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.14$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 100.85$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 3.4$ $\Delta_r H = -12.6$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.38$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.03$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.81$ $E_a = 1.9$ $\Delta_r H = -15.7$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.33$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.25$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 2.2$ $\Delta_r H = -15.5$	

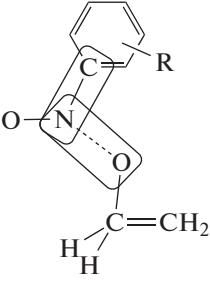
действия этена с *o*-PhNO<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> и *o*-PhNO<sub>2</sub>Cl, равные  $E_a$  (*o*-PhNO<sub>2</sub>Cl) = 3.39 ккал/моль ( $\Delta_r H = -12.57$  ккал/моль),  $E_a$  (*o*-PhNO<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>) = 2.95 ккал/моль ( $\Delta_r H = -12.69$  ккал/моль). Значительное снижение энергии активации наблюдается для реакций *o*-PhNO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> с этеном  $E_a$  (*o*-PhNO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) = 1.8 ккал/моль ( $\Delta_r H = -14.59$  ккал/моль). Увеличение энергии согласуется с увеличением энтальпии реакции.

Для третьей реакции, согласно табл. 5, наблюдается обратная тенденция, заключающаяся в уменьшении энергии активации для соединений, в которых заместители находятся в *орто* положении в бензольном кольце. Это происходит за счет различной электроотрицательности атомов, которая вносит существенный вклад в энергию ак-

тивации в реакциях распада: чем больше разница, тем меньше энергия активации, что и наблюдается для атомов азота и углерода в реакционном центре с заместителями в *орто*-положении  $o-\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.204$  по сравнению с заместителями в *мета*-положении  $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.587$  [9].

Для третьей реакции, согласно табл. 5, минимальное значение энергии активации соответствует распаду бирадикала на окись этилена и нитрозосоединение  $E_a$  (*o*-PhNOCCl<sub>3</sub>) = 12.4 ккал/моль ( $\Delta_r H = -29.9$  ккал/моль), а также на окись этилена и нитрозосоединение  $E_a$  (*o*-PhNOCl) = 12.4 ккал/моль ( $\Delta_r H = -26.2$  ккал/моль). Повышение энергии активации наблюдается для реакции распада на окись этилена и нитрозосоединение  $E_a$  (*o*-PhNO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) = 12.9 ккал/моль ( $\Delta_r H =$

Таблица 5. Геометрия переходного состояния, энергия активации и энтальпия третьей реакции

Нитробензол				
R	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	
	$r(\text{N}-\text{O}) = 2.14$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.082$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.204$ $E_a = 13.5$ $\Delta_r H = -24.0$			
CH <sub>3</sub>	$r(\text{N}-\text{O}) = 2.14$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.082$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.204$ $E_a = 13.5$ $\Delta_r H = -24.0$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.87$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.08$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.587$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.2$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.88$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.07$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.307$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.3$	
CCl <sub>3</sub>	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.299$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.404$ $E_a = 12.4$ $\Delta_r H = -29.9$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.302$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.302$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.3$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.85$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.203$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.095$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.8$	
CF <sub>3</sub>	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.195$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.939$ $E_a = 12.9$ $\Delta_r H = -26.1$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.113$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.548$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.3$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.85$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.141$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.334$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.9$	
Cl	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.87$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.043$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.5$ $E_a = 12.4$ $\Delta_r H = -26.2$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.096$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.575$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.2$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.87$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.876$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.510$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.9$	

= -26.1 ккал/моль). Максимальное значение энергии активации характерно для реакции распада бирадикала, в ходе которой образовалось нитрозосоединение *o*-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub> и равно 13.5 ккал/моль ( $\Delta_r H = -13.38$  ккал/моль, где  $\Delta_r H$  – энтальпия реакции).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие алкенов с ароматическими нитросоединениями в триплетном состоянии протекает в три реакции.

В первой реакции происходит возбуждение НС до состояния  $S_1$ , а затем ИКК его в состояние  $T_1$ .

Во второй реакции происходит взаимодействие ароматических нитросоединений в триплетном ( $T_1$ ) состоянии с этеном с образованием промежуточного продукта-бирадикала.

В третьей реакции – распад продукта второй реакции до нитрозосоединений и окиси этилена.

Определены энергии активации реакции взаимодействия этена с *o,m,p*-ClNO<sub>2</sub>Ph; *o,m,p*-CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Ph; *o,m,p*-CF<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Ph; *o,m,p*-CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Ph. Выявлено увеличение энергии активации, связанное со стерическим фактором в реакциях присоединения этена к RNO<sub>2</sub>Ph, где R находится *орто*-положениях. Обнаружен факт уменьшения энергии активации в реакциях распада продукта первой

реакции — присоединения нитросоединений к олефинам — бирадикала, в котором R находится в орто-положении, связанный со стерическим фактором.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buchi G., Ayer D. E.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. Iss. 3. P. 689.
2. *Charlton J.L., Liao C.C., de Mayo P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. Iss. 10. P. 2463.
3. *Gaussian R.A., Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. et al.* // Gaussian. Inc., Wallingford CT. 2003.
4. *Mahadevan D., Periandy S., Ramalingam S.* // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 64. № 1. P. 86.
5. *Yi J. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 19364.
6. *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.J.* // Comp. Chem. 1996. V. 17. Iss. 1. P. 49.
7. *Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Минасян Ю.В., Дегтяренко А.И.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 457.
8. *Arenas J.F., Otero J.C., Pelaez, J.D., Soto J.* // Chem. Phys. 2003. V. 119. Iss. 8. P. 7814.
9. *Денисов Е.Т.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 166.