

ТРАНСФОРМАЦИЯ 2,2-ДИ(3-НИТРО-4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА В СРЕДЕ ЩЕЛОЧЬ-АМИДНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2024 г. Е. А. Гузов¹, М. Б. Кужин¹, М. П. Баранова¹, В. Н. Казин^{1,*}

¹ Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

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

Поступило в редакцию 9 февраля 2024 г.

После доработки 27 апреля 2024 г.

Принято к печати 7 мая 2024 г.

Выполнен квантово-химический анализ путей превращения 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА, протекающих с участием конкурирующих реагентов. Для каждой реакции смоделированы пространственные структуры и рассчитаны энергетические параметры предреакционного, активированного и постреакционного комплексов. В результате анализа термодинамических параметров реакций предложена наиболее энергетически выгодная схема трансформации 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в 2,2-ди(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтен. Установлены механизмы протекающих реакций.

Ключевые слова: 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан, щелочной гидролиз, ДМФА, анионный комплекс, метод функционала плотности, механизмы реакций дегидрохлорирования и нуклеофильного замещения

DOI: 10.31857/S0044460X24020031, EDN: GVOSYN

ВВЕДЕНИЕ

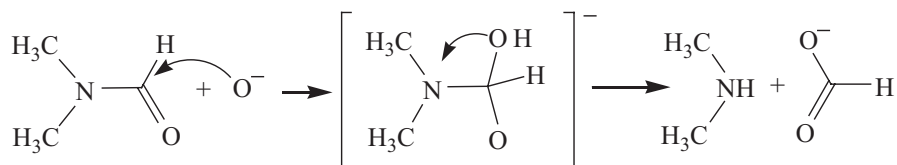
Амидные апротонные растворители являются важнейшими компонентами в современном органическом синтезе, металлоорганической химии и катализе, химической и фармацевтической промышленности. Состав жидкой фазы может изменять растворимость различных компонентов в реакционной смеси, скорости отдельных стадий реакции, оказывая существенное влияние на кинетику и термодинамику процессов, влияя на конверсию и селективность продукта. В последнее десятилетие внимание ученых обращено на объяснение закономерностей участия амидных растворителей в химических процессах, в том числе и в качестве самостоятельных реагентов, что открывает новые способы синтеза или существенно упрощает уже существующие [1–4].

N,N-Диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметил-ацетамид (ДМАА), применяемые в многообразии

химических процессов, не являются абсолютно инертными растворителями и могут взаимодействовать с различными нуклеофильными реагентами. Практическим аспектом изучения процесса щелочного гидролиза амидных растворителей является применение его для введения диметиламиногруппы в молекулы различных субстратов. Образующиеся продукты при щелочном гидролизе амидных растворителей, прежде всего промежуточный анион и диметиламин могут выступать в качестве реагентов в конкурирующих процессах, протекающих наряду с основной реакцией [5–9].

Известно, что хуже всего в реакцию вступают ароматические субстраты, содержащие неактивированный атом галогена, для замещения которого на диметиламиногруппу необходимо присутствие катализатора (соли переходных металлов). Реакция облегчается, с одной стороны, наличием активирующей группы в молекуле субстрата (например,

Схема 1.



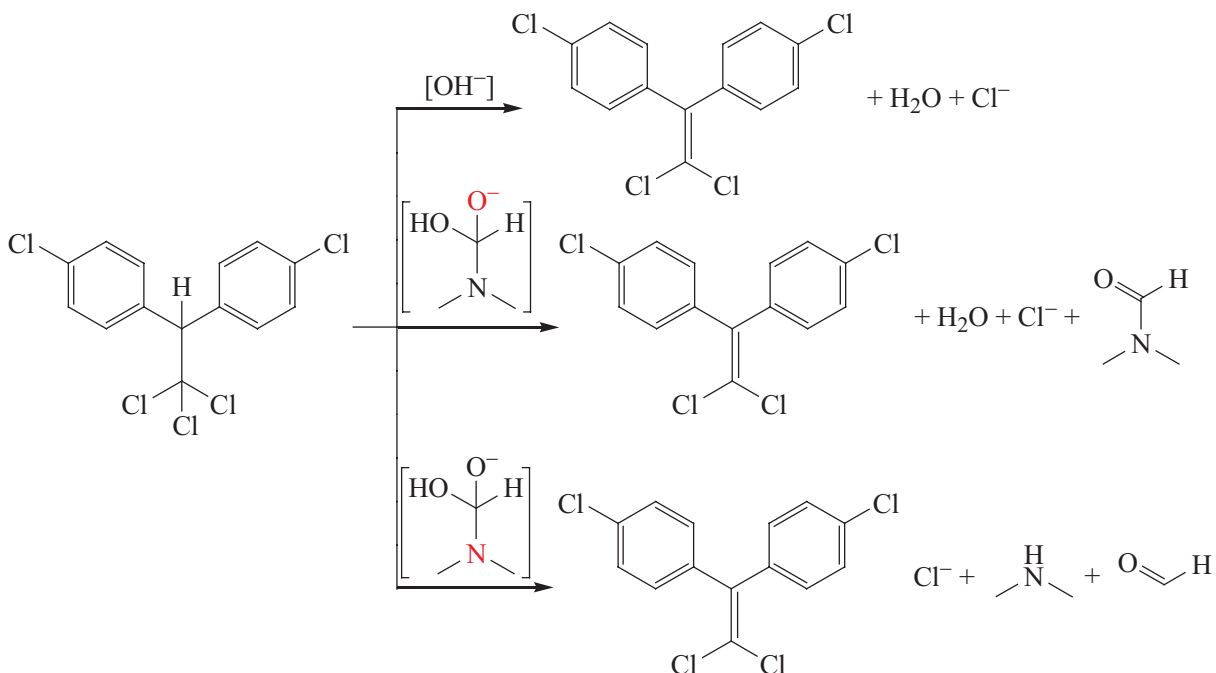
нитрогруппы), с другой – введением в реакцию соединений, катализирующих гидролиз растворителя (щелочи и другие основания, соли переходных металлов).

Авторами работ [10–13] изучены закономерности превращения нитрозамещенных 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтанов и 4,4'-дихлорбензофенонов в системе NaOH–ДМФА. Диметиламин или промежуточный анион являются нуклеофильными реагентами, конкурирующими наряду с анионом OH^- за субстрат. Результат реакций – образование диметиламинозамещенного продукта или смеси его с гидроксизамещенным соединением, соотношение которых зависит от температуры реакции. С повышением температуры доля диметиламиноза-

щенного продукта в смеси возрастает, что можно объяснить увеличением скорости гидролиза ДМФА и, соответственно, концентрации диметиламинного нуклеофила.

В работе [14] проведено моделирование щелочного гидролиза N,N-диметилформамида, который протекает в две стадии (схема 1). Гидроксид-анион, образующийся при диссоциации гидроксида натрия в ДМФА, участвует в реакции щелочного гидролиза растворителя с образованием карбаниона N,N-диметиламинометандиола ($\Delta H = -43.9$ кДж/моль), который протекает безбарьерно. Установлено, что энтальпия активации последующего разложения интермедиата составляет 99.77 кДж/моль, что свидетельствует о стабильности карбаниона, т. е. возможности накоп-

Схема 2.



ливаться в реакционной среде и выступать в качестве реагента ($\Delta H = -105.02$ кДж/моль).

На схеме 2 приведена схема реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с участием конкурирующих реагентов. Результаты квантово-химического анализа термодинамических параметров реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА [14], протекающей с участием конкурирующих реагентов в данной системе – гидроксид-аниона и карбаниона N,N-диметиламинометандиола, представлены в табл. 1.

Квантово-химический анализ термодинамических параметров показал, что энтальпия активации для реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с участием гидроксид-аниона составляет 7.87 кДж/моль. Однако, учитывая стехиометрическое соотношение в реакции [субстрат:NaOH:ДМФА = 1:(4–8):(30–40)], можно предположить, что щелочь полностью расходуется на образование промежуточного аниона.

Карбанион, полученный в ходе щелочного гидролиза ДМФА, является амбидентным реагентом, т. е. имеет два реакционных центра (O- и N-атаки). На основании значений энтальпии активации (табл. 1), можно заключить, что наиболее энергетически выгодным процессом является O-атака. По результатам квантово-химического исследования установлено, что реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом и карбанионом N,N-диметиламинометандиола протекают по механизму бимолекулярного элиминирования (E2).

Таблица 1. Значения энтальпии активации и теплового эффекта реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА.

Реагент	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Гидроксид-анион	7.87	-194.2
Карбанион N,N-диметиламинометандиола (O-атака)	18.37	-173.28
Карбанион N,N-диметиламинометандиола (N-атака)	60.65	-113.42

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом исследования данной работы является 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан, взаимодействие которого с гидроксидами щелочных металлов в среде амидных растворителей (ДМФА, ДМАА) позволяет в одну стадию реализовывать реакцию дегидрохлорирования и нуклеофильное замещение атомов хлора, связанных с углеродами бензольных колец, на N,N-диметиламиногруппы. Реакцию проводят при температуре 40–100°C и мольном соотношении 1,1,1-трихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этан:NaOH (KOH):ДМФА (ДМАА) = 1:(4–10):(20–30). Реализация предложенной схемы синтеза позволяет в течение 1–2.5 ч получать 2,2-ди(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 96–98%.

Однако, проведенные препаративные исследования не дают возможности однозначно определить последовательность протекания реакций. Нуклеофильное замещение атомов хлора на диметиламиногруппы может быть реализовано как для 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, так и для продукта реакции дегидрохлорирования - 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена.

Метод квантово-химического моделирования позволяет рассчитать термодинамические параметры реакций и определить наиболее энергетически выгодную схему трансформации 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в 2,2-ди(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтен.

Цель работы – квантово-химический анализ маршрутов превращения 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА и установление механизмов протекающих реакций.

Учитывая результаты исследований, приведенных в работе [15], для установления энергетически выгодного маршрута превращения 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА выполнено квантово-химическое моделирование следующих превращений: (1) реакция дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (O-атака карбанионом N,N-диметиламинометандиола); (2) нуклеофильное замещение атома хлора в ароматическом кольце на диметиламиновую группу для 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена (N-атака карбанионом N,N-диметиламинометандиола).

Первоначально смоделированы три возможных конформационных состояния молекулы 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (табл. 2). Для каждой конформации выполнены поиск равновесной геометрии и расчет матриц Гесса, в котором отсутствовали мнимые частоты. Отмечено, что конформация **1** является энергетически выгодной и для последующих расчетов выбрана данная пространственная структура.

Следует отметить, что молекула 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана находится в антиперипланарной конформации. Для реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом N,N-диметиламинометандиола (O-атака) смоделированы пространственные структуры и рассчитаны энергетические параметры предреакционного, активированного и постреакционного комплексов (рис. 1).

Получена структура активированного комплекса с одной мнимой частотой (-646.46 см^{-1}). При формировании активированного комплекса **2** наблюдается увеличение длин связей $\text{C}^2\text{--Cl}^4$ с 1.89 до 1.92 Å и $\text{C}^1\text{--H}^6$ с 1.18 до 1.31 Å по отношению к предреакционному комплексу. Отмечено увеличение значения отрицательного заряда на атоме Cl^4 от -0.022 до -0.127 а.е. за счет перераспределения электронной плотности. Пять атомов переходного состояния $\text{O}^7\text{--H}^6\text{--C}^1\text{--C}^2\text{--Cl}^4$ располагаются практически в одной плоскости (172°).

В постреакционном комплексе наблюдается сокращение межатомного расстояния $\text{C}^1\text{--C}^2$ с 1.49 до 1.35 Å и образование кратной связи $\text{C}^1=\text{C}^2$. Одновременное увеличение межатомного расстояния $\text{C}^2\text{--Cl}^4$ с 1.92 до 3.19 Å и $\text{C}^1\text{--H}^6$ с 1.31 до 2.25 Å приводит к отщеплению атома Cl^4 в виде хлорид-аниона и разрыву связи $\text{C}^1\text{--H}^6$, что подтверждает

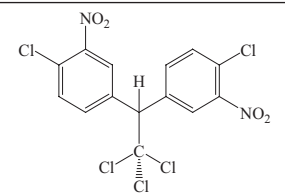
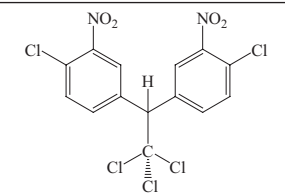
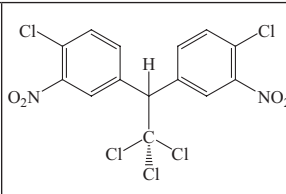
механизм синхронного элиминирования (рис. 1). Отмечено уменьшение расстояния между атомами H^6 и O^7 с 1.32 до 1.02 Å, что приводит к образованию N,N-диметиламинометандиола, который в последствии распадается на воду и N,N-диметилформамид. Энтальпия активации составляет 12.16 кДж/моль, а тепловой эффект равен -141.33 кДж/моль (процесс экзотермический).

При анализе результатов квантово-химического моделирования реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом N,N-диметиламинометандиола отмечен ряд закономерностей, характерных для механизма бимолекулярного элиминирования ($E2\text{H}$): синхронное отщепление атомов хлора и водорода от α - и β -углеродных атомов; одностадийность процесса, которая подтверждается наличием одного максимума на профиле потенциальной энергии; пять атомов переходного состояния расположены практически в одной плоскости.

Наличие электроноакцепторных нитрогрупп в структуре 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана приводит к активации атомов хлора в бензольном кольце. Нами выполнено квантово-химическое моделирование реакции ароматического нуклеофильного замещения атома хлора при взаимодействии 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом диметиламинометандиола (N-атака, схема 3).

На рис. 2 показана динамика изменения межатомного расстояния между реакционными центрами $\text{C}^1\text{--N}^3$ и $\text{C}^1\text{--Cl}^2$ по координате реакции на протяжении всего процесса. При уменьшении межатомного расстояния $\text{C}^1\text{--N}^3$ (сближение реагентов с 3.13 до 2.06 Å) образуется активированный комплекс, при этом хлор-нуклеофуг (Cl^2) незначительно отдалается от

Таблица 2. Конформации 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и полная энергия системы.

Конформация			
	1	2	3
Полная энергия системы, Хартри	-3248.87875	-3248.87856	-3248.87857

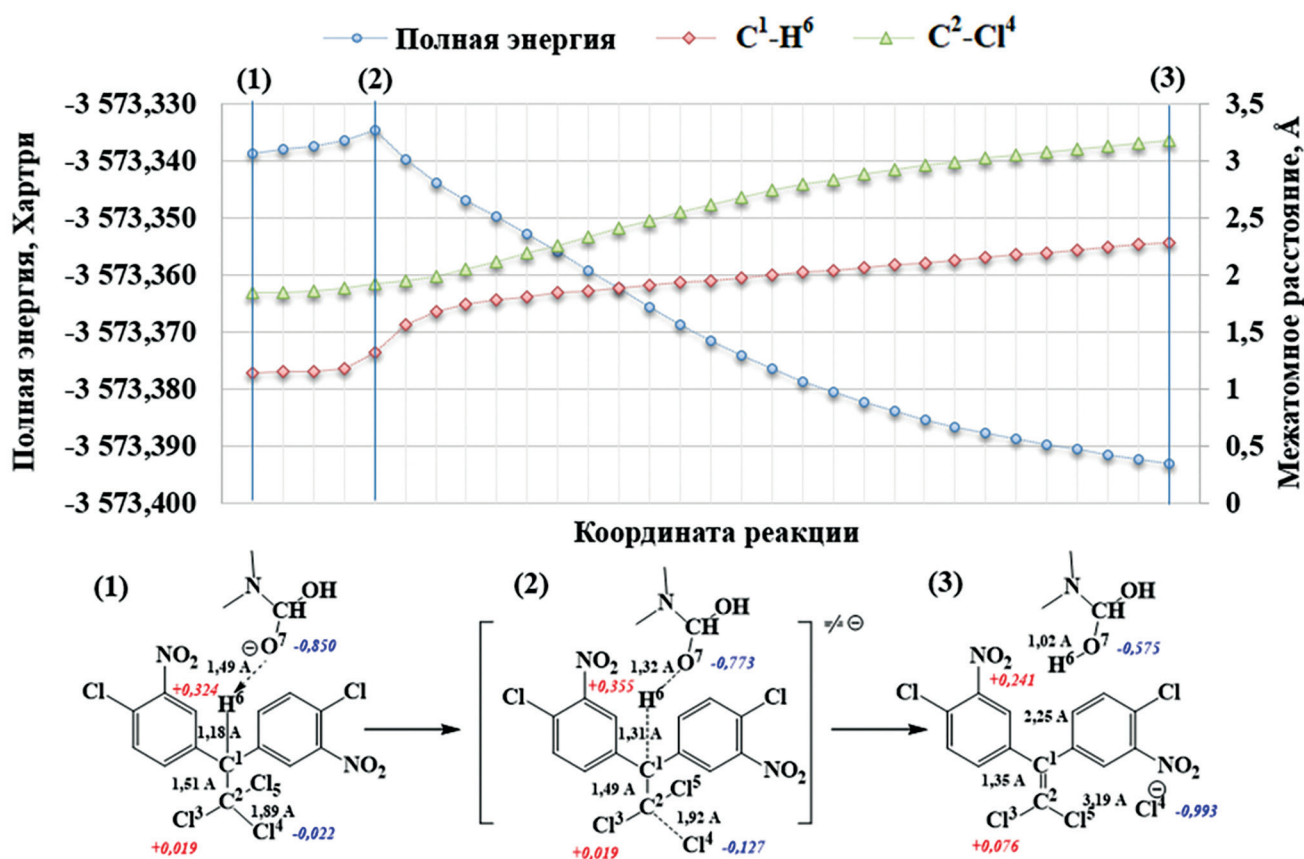
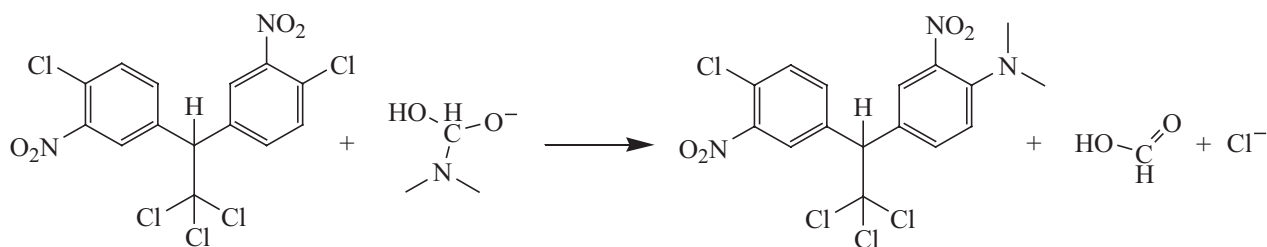


Рис. 1. Энергетический профиль и динамика изменения межатомного расстояния (H⁶-C¹, C²-Cl⁴) реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом диметиламинометандиола (O-атака). Пространственные структуры предреакционного (1), активированного (2) и постреакционного комплексов (3). Заряд на атомах по Малликену (а. е.) дан курсивом.

углеродного атома C¹ (расстояние увеличивается с 1.74 до 1.81 Å). Дальнейшее сокращение расстояния между атомами C¹ и N³ (спуск в долину продуктов) приводит к образованию постреакционного комплекса: диметиламиногруппа карбаниона присоединяется к ароматическому кольцу (длина связи C¹-N³ состав-

ляет 1.35 Å), при этом отщепляется хлорид-анион за счет перераспределения электронной плотности (расстояние между C¹ и Cl² составляет 3.42 Å, заряд по методу Малликена -1.007 а. е.). Расстояние между атомами N³ и C⁴ увеличивается с 1.63 Å до 3.81 Å, при этом образуется муравьиная кислота.

Схема 3.



Смещение пересечения кривых динамики изменения межатомного расстояния при присоединении нуклеофила и отщеплении нуклеофуга по отношению к положению активированного комплекса может быть объяснено незначительным смещением протекания реакции по механизму S_N2 в область смешанного типа (рис. 2).

Энтальпия активации составляет 47.30 кДж/моль, тепловой эффект равен -231.12 кДж/моль (процесс экзотермический).

Результаты квантово-химического моделирования позволяют заключить, что взаимодействие 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана с системой NaOH–ДМФА (N-атака промежуточным анионом) протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2 Ag).

При сравнительном анализе значений энтальпии активации для конкурирующих процессов, а именно, взаимодействия 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом N,N-диметиламинометандиола (-12.16 кДж/моль – дегидрохлорирование по механизму $E2H$) и нуклеофильного замещения атома хлора в ароматическом кольце (-47.30 кДж/моль, механизм S_N2 Ag) установлено, что энергетически выгодным и первичным процессом является образование 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1-дихлорэтана.

Аналогичным образом выполнены квантово-химические расчеты реакции нуклеофильного замещения атома хлора на N,N-диметиламиногруппу в 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1-дихлорэтане (N-атака карбанионом, схема 4). На схеме 5 представлены пространственные структуры предреакционного (а), активированного (б) и постреакционного комплексов.

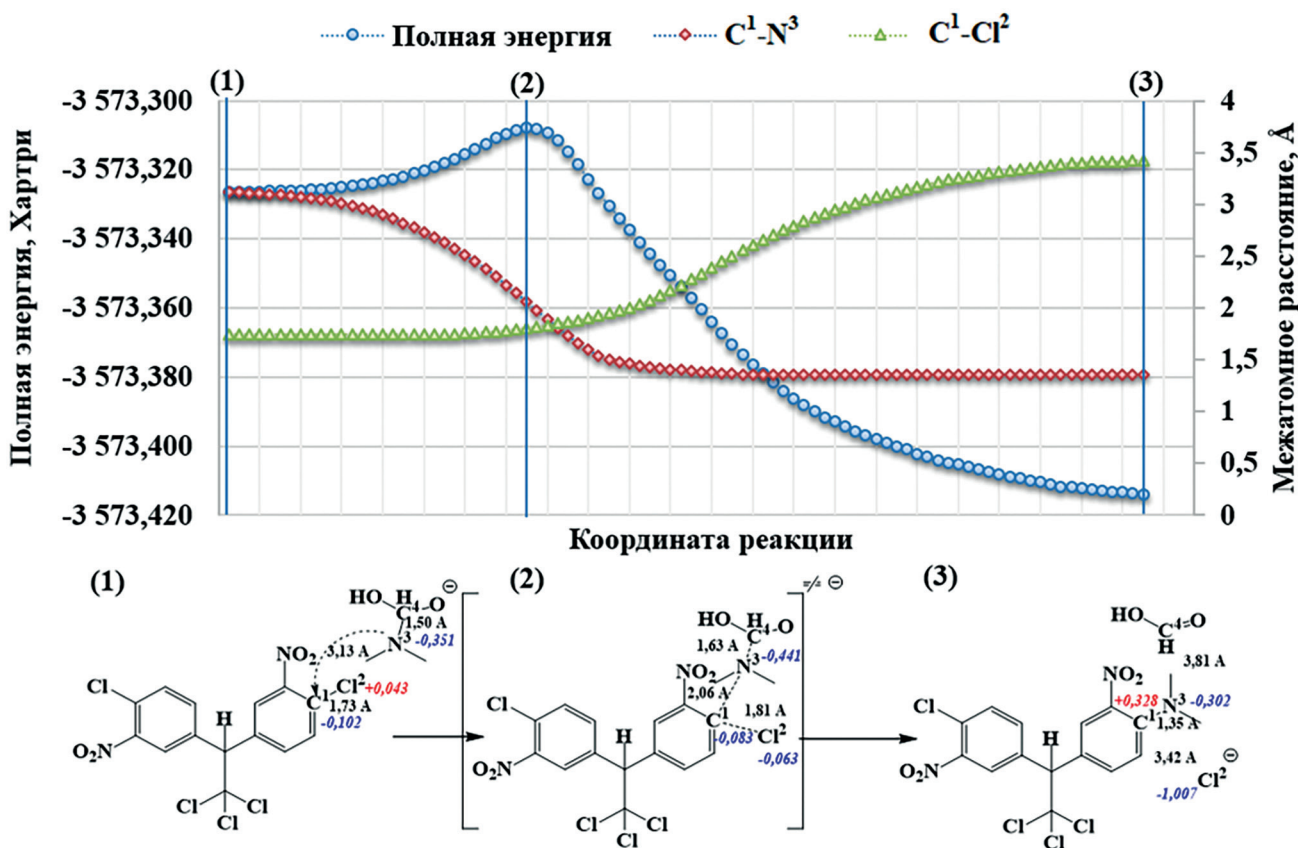
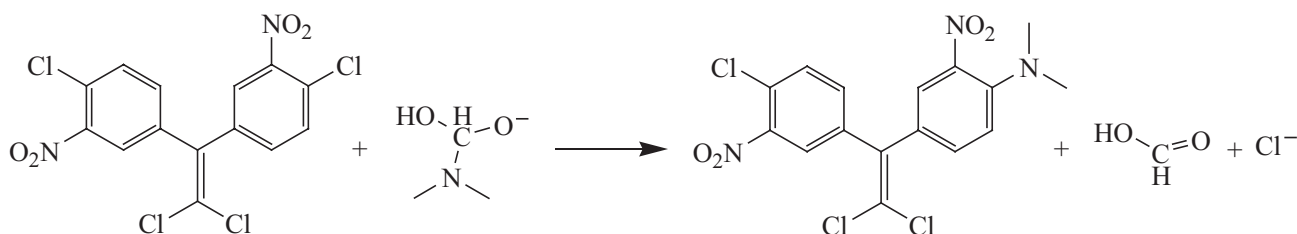


Рис. 2. Энергетические профиль и динамика изменения межатомного расстояния (C^1-N^3 , C^1-Cl^2) реакции нуклеофильного замещения атома хлора при взаимодействии 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом N,N-диметиламинометандиола (N-атака). Пространственные структуры предреакционного (1), активированного (2) и постреакционного комплексов (3). Заряд на атомах по Малликену (а. е.) дан курсивом.

Схема 4.



Профиль потенциальной энергии реакции имеет один максимум. Энтальпия активации составляет 55.51 кДж/моль, а тепловой эффект равен -238.23 кДж/моль. Установлено, что реакция нуклеофильного замещения 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена в среде NaOH–ДМФА протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом кольце (S_N2 Ar).

В табл. 3 приведен сравнительный анализ термодинамических параметров рассматриваемых реакций нуклеофильного ароматического замещения. Обнаружено, что при превращении трихлорэтановой группы в дихлорэтановую в ходе реакции, значение энтальпии активации увеличилось на 8.21 кДж/моль. Это может быть связано с формированием сопряженной системы в структуре 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов и анализа полученных термодинамических параметров определена схема превращения 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-

трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА и установлены механизмы протекающих реакций. Первой стадией является реакция дегидрохлорирования 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом N,N-диметиламинометандиола (O-атака) по механизму синхронного бимолекулярного элиминирования ($E2H$). Далее протекает реакция нуклеофильного замещения хлора в ароматическом кольце на N,N-диметиламиногруппу по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2 Ar), в результате которой образуется 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проведены в программном обеспечении FireFly 8.2 [15] методом DFT в корреляционно-обменном гибридном потенциале (B3LYP) с базисным набором 6-31G++(d,p), в состав которого входят диффузные орбитали, необходимые для правильного описания переходных состояний с участием анионов. Для учета сольватационных эффектов применялась континуальная сольватационная модель PCM-D [16], в которой использовались такие параметры N,N-

Схема 5.

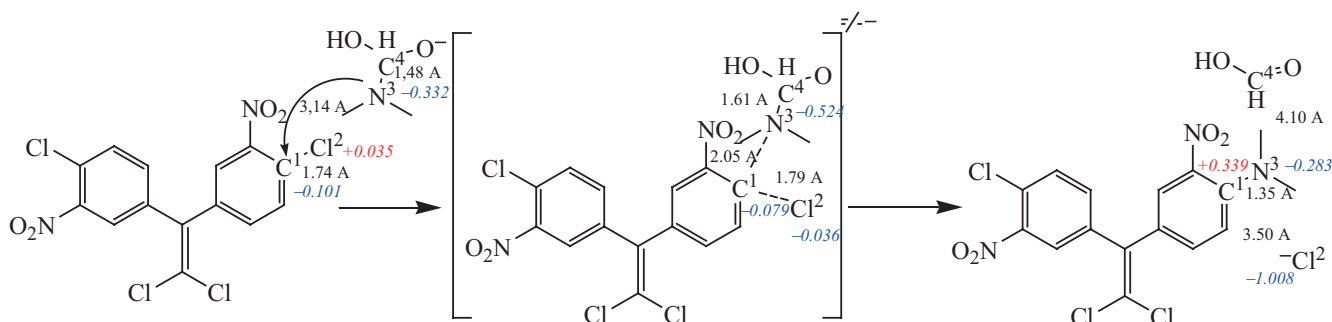


Таблица 3. Значения энтальпии активации и теплового эффекта для конкурирующих превращений, протекающих при взаимодействии 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом N,N-диметиламинометандиола.

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Дегидрохлорирование 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (O-атака)	12.16	-141.33
Ароматическое нуклеофильное замещение в 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтано (N-атака)	47.30	-231.12
Ароматическое нуклеофильное замещение в 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтене (N-атака)	55.51	-238.23

диметилформамида как сольватационный радиус и диэлектрическая проницаемость. Визуализация пространственной структуры молекул выполнена в программном пакете Chemcraft [17].

Поиск равновесной структуры молекулы.

Расчет выполнен с помощью процедуры Optimize. Отсутствие мнимых частот в расчете матриц Гесса свидетельствовало о том, что полученная структура относится к минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Поиск структуры активированного комплекса.

Предварительно сформированная структура каждого активированного комплекса оптимизирована методом Хартри–Фока в минимальном базисном наборе STO процедурой Sadpoint (режим поиска седловой точки) в газофазном приближении. Затем полученная структура уточнялась применением теории функционала плотности (DFT) с корреляционно-обменным гибридным потенциалом (B3LYP) и расширением числа функций базисного набора до 6-31G++(d,p). Корректность полученной структуры активированного комплекса подтверждалась расчетом матриц Гесса, в котором присутствовала только одна мнимая частота.

Поиск структуры предреакционного и постреакционного комплексов. Для получения пространственных структур предреакционного и постреакционного комплексов, значений энтальпии активации, теплового эффекта и энергетического профиля выполнен спуск по внутренней координате реакции с помощью процедуры IRC. При этом использовались ранее полученные структуры активированного комплекса и расчет гессиана. Для пространственной структуры финального шага спуска по внутренней

координате реакции в долину исходных реагентов и продуктов выполнен расчет гессиана в качестве контроля отсутствия мнимых частот и оценки свойств комплекса.

Динамика изменения межатомного расстояния оценивалась на основании результатов спуска по внутренней координате реакции и построения зависимости изменения выбранного параметра на каждый шаг спуска.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке администрации Ярославской области (грант № 4-нп/2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varghese J.J., Mushrif S.H.* // *React. Chem. Eng.* 2019. Vol. 4. N 2. P. 165. doi 10.1039/C8RE00226F.
2. *Solvents as reagents in organic synthesis: Reactions and applications* / Ed. X.-F. Wu. Wiley-VHC, 2017. P. 199. doi 10.1002/9783527805624
3. *Muzart J.* // *Tetrahedron.* 2009. Vol. 65. N 40. P. 8313. doi 10.1016/j.tet.2009.06.091.
4. *Ding S., Jiao N.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. N 37. P. 9226. doi 10.1002/anie.201200859
5. *Pliago J.R., Jr.* // *Chem. Phys.* 2004. Vol. 306. N 1–3. P. 273. doi 10.1016/j.chemphys.2004.07.041
6. *Stanovnik B., Svete J.* // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. N 5. P. 2433. doi 10.1021/cr020093y
7. *Agarwal A., Chauhan P.M.S.* // *Synth. Commun.* 2004. Vol. 34. N 16. P. 2925. doi 10.1081/SCC-200026634
8. *Garcia J., Sorrentino J., Diller E.J., Chapman D., Woydziak Z.R.* // *Synth. Commun.* 2016. Vol. 46. N 5. P. 475. doi 10.1080/00397911.2016.1147051
9. *Ando S., Tsuzaki M., Ishizuka T.* // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85. N 17. P. 11181. doi 10.1021/acs.joc.0c01250

10. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Миرونнов Г.С., Орлова Т.Н. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 382.
11. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Казина Е.Г., Митрофанова Г.П., Гробов А.М. Пат. RU 2522570 (2014).
12. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Плисс Е.М., Казина Е.Г., Тихонов И.В., Митрофанова Г.П. Пат. RU 2522551 (2014) // Б. И. 2014. № 18.
13. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Митрофанова Г.П., Казина Е.Г., Сирик А.В. Пат. RU 2522553 (2014) // Б. И. 2014. № 18.
14. Гузов Е.А., Кужин М.Б., Копыткова М.П., Сибриков С.Г., Казин В.Н. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 3. С. 404; Guzov E.A., Kuzhin M.B., Kopitkova M.P., Sibrikov S.G., Kazin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91 N 3. P. 373. doi 10.1134/S1070363221030051
15. Granovsky A.A. Firefly version 8.2. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
16. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
17. Chemcraft – графическое программное обеспечение для визуализации квантово-химических расчетов. Версия 1.8, сборка 654. <https://www.chemcraftprog.com>

Transformation of 2,2-Di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in the Alkali–Amide Solvent Medium

E. A. Guzov^{a,*}, M. B. Kuzhin^a, M. P. Baranova^a, and V. N. Kazin^{a,*}

P. G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

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

Received February 9, 2024; revised April 27, 2024; accepted May 7, 2024

A quantum chemical analysis of the transformation pathways of 2,2-di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in NaOH–DMF, involving competing reagents, was performed. For each reaction, spatial structures were modeled and the energy parameters of the pre-reaction, activated and post-reaction complexes were calculated. As a result of the analysis of the thermodynamic parameters of the reactions, the most energetically favorable scheme for the transformation of 2,2-di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane into 2,2-di(3-nitro-4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,1-dichloroethene was proposed. The mechanisms of the occurring reactions were established.

Keywords: 2,2-di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane, alkaline hydrolysis of DMF, anionic complex, density functional method, mechanisms of dehydrochlorination and nucleophilic substitution reactions