

Пространственное и электронное строение N-замещенных бромнитростиролов

Берестовицкая В.М., Ишмаева Э.А., Верещагина Я.А., Яркова Э.Г., Макаренко С.В.,

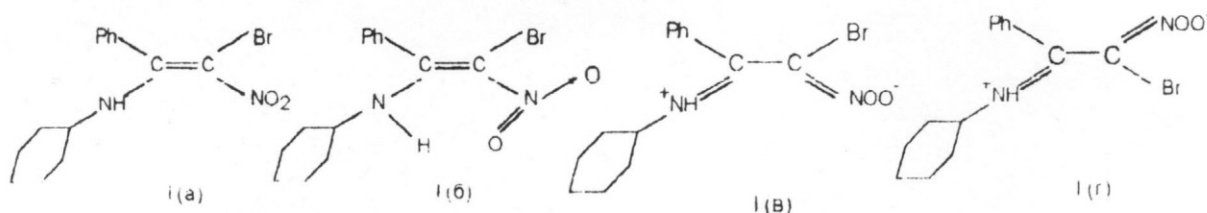
Трухин Е.В., Павлова И.В., Фаттахова Г.Р.

Казанский государственный университет, Казань

Российский государственный педагогический университет, Санкт-Петербург

Методами ПМР, ИК спектроскопии и дипольных моментов (ДМ) изучено строение впервые синтезированных 1-бром-1-нитро-2-циклогексиламино-2-фенилэтена (I) и 1-бром-1-нитро-2-пиперидино-2-фенилэтена (II). Спектры ПМР фиксируют стереоднородность соединений в растворах CDCl_3 , оба соединения имеют E-структуру (δ Ph-C 7.26 м.д., δ NH 11.05 м.д. соединение I); (δ CH_2 1.68; 3.15 м.д., δ Ph 7.60 м.д. соединение II). Присутствие в ИК спектрах нитроэтанов (I-II) интенсивных полос поглощения, принадлежащих сопряженной системе кратных связей и ионизированной нитрогруппе, свидетельствует о высокой поляризации этих молекул, то есть об определенном вкладе в их строение таутомерных биполярных форм. Это подтверждается исследованием полярности нитроэтанов - они обладают большими экспериментальными ДМ (6.6-7.0 Д) и значительной экзальтацией экспериментальных и вычисленных значений. Так, для циклогексиламинонитроэтена (I) $\mu_{\text{эксп}}$ 7.04 Д (в C_6H_6), 7.70 Д (в диоксане), $\mu_{\text{выч}}$ 4.51 Д (E-изомер), $\Delta\mu=2.5-3.2$ Д; для пиперидинового производного (II) $\mu_{\text{эксп}}$ 6.60 Д (в C_6H_6), 7.09 Д (в диоксане), $\mu_{\text{выч}}$ 2.70 Д (E-изомер), $\Delta\mu=3.9-4.3$ Д.

Соединение (I) по данным ИК спектров в твердой фазе существует в 3 формах: (а) ν_{NH} 3400, $\nu_{\text{ас NO}_2}$ 1568, $\nu_{\text{с NO}_2}$ 1320, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1676 cm^{-1} ; (б) ν_{NH} 3200, $\nu_{\text{ас NO}_2}$ 1562, $\nu_{\text{с NO}_2}$ 1350 cm^{-1} ; (в) ν_{NH} 2370, ν_{NOO^-} 1412, 1210, 1124 cm^{-1} . В форме (б) осуществляется внутримолекулярная водородная связь, которая сохраняется в растворах CHCl_3 и C_6H_6 даже при очень низких концентрациях (~ 0.005 м/л). В растворе CHCl_3 остаются формы (б) и (в) и, по-видимому, присутствует форма (г) ν_{NOO^-} 1376, 1072, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1510 cm^{-1} .



ИК спектры пиперидинового производного (II) в твердой фазе (вазелиновое масло) и в растворе CHCl_3 и C_6H_6 идентичны. Наличие интенсивных полос (ν_{NOO^-} 1418, 1208, 1120 cm^{-1}) свидетельствует о существовании этого соединения в форме (в).



Не исключено, что мы видим в ИК спектрах и форму (а): $\nu_{\text{ас NO}_2}$ 1512, $\nu_{\text{с NO}_2}$ 1294 cm^{-1} при практически плоском расположении бензольного кольца, двойной связи и группы NO_2 , что способствует сопряжению в этой молекуле (это подтверждает и большая величина $\Delta\mu$).

Казанская группа авторов благодарит программу по поддержке ведущих научных школ (грант N 00-15-97424) и программу "Университеты России - фундаментальные исследования"