

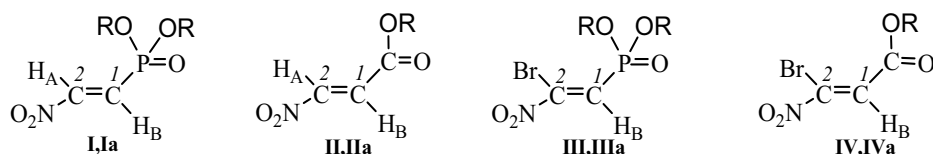
## 1-06

 **$\beta$ -НИТРОЭТЕНИЛФОСФОНАТЫ И -КАРБОКСИЛАТЫ: СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ*****Анисимова Н.А.<sup>1</sup>, Берестовицкая В.М.<sup>1</sup>, Беляков А.В.<sup>2</sup>, Пузык М.В.<sup>1</sup>***<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт 198013, г. Санкт-Петербург, Загородный пр., 49

$\beta$ -Нитроэтиленфосфонаты и -карбоксилаты как структуры с электродефицитной кратной связью и легко модифицируемыми заместителями относятся к числу перспективных диено- и дипольрофилов. Получаемые на их основе карбо- и гетероциклы являются, по существу, нитропредшественниками  $\beta$ -аминокарбоновых и  $\beta$ -аминофосфоновых кислот, а также представляют самостоятельный интерес как потенциально биологически активные вещества.

Нами проведена сравнительная оценка строения и реакционной способности структурноподобных  $\beta$ -нитроэтиленфосфоната (I) и -карбоксилата (II), а также их *гем*-бромзамещенных аналогов (III,IV) на основе анализа их спектральных характеристик, изучения кинетики реакций с цикlopentadiеном и квантово-химических расчетов (использован программный комплекс Gaussian-98w на теоретическом уровне B3LYP/6-31+G\*).

Показано, что сравниваемые попарно (I,II), (III,IV) нитро- и галогеннитроэтилены структурно и конфигурационно идентичны; первая пара имеет *E*-, а вторая *Z*-конфигурацию. Анализ структурных параметров, полученных в результате квантово-химических расчетов, показал, что, ближайшие аналоги изучаемых объектов – (Ia-IIIa) копланарны, а в молекуле вещества (IVa) сложноэфирная группа выведена из плоскости кратной связи.

R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (I,III), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II,IV), CH<sub>3</sub> (Ia-IVa)

На основании кинетических исследований реакции нитроалкенов (I-IV) с цикlopentadiеном (метод УФ спектроскопии) определены константы скоростей, значения энергии активации ( $E_a$ ), энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) (табл.1).

**Таблица 1.** Константы скоростей реакции исследуемых объектов I-IV с цикlopentadiеном

№ соед.	Константы скорости, с <sup>-1</sup>				$E_a$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль
	+16°C	+18°C	+26°C	+28°C			
<b>Нитроалкены</b>							
<b>I</b>	5.05·10 <sup>-2</sup>	5.17·10 <sup>-2</sup>	6.10·10 <sup>-2</sup>	6.50·10 <sup>-2</sup>	15.55	13.56	-222.30
<b>II</b>	2.87·10 <sup>-2</sup>	3.81·10 <sup>-2</sup>	4.39·10 <sup>-2</sup>	5.18·10 <sup>-2</sup>	29.50	27.09	-179.52
<b>Гем-бромнитроалкены</b>							
	+18°C	+20°C	+28°C	+30°C			
<b>III</b>	0.79·10 <sup>-2</sup>	1.24·10 <sup>-2</sup>	1.88·10 <sup>-2</sup>	1.92·10 <sup>-2</sup>	50.17	47.76	-120.23
<b>IV</b>	3.25·10 <sup>-3</sup>	3.81·10 <sup>-3</sup>	3.99·10 <sup>-3</sup>	4.36·10 <sup>-3</sup>			

Сравнительная оценка полученных данных указывает на большую активность  $\beta$ -нитроакрилата (II) по сравнению с  $\beta$ -нитроэтиленфосфонатом (I) (в~1.4 раза) и меньшую реакционную способность изучаемых бромсодержащих нитроалкенов (III,IV) по сравнению с (I,II), что связано, по-видимому, с меньшей доступностью реакционных центров в молекулах первых, обусловленную *цис*-ориентацией объемного атома брома и фосфонатной (или карбоксилатной) функций.