

4-048

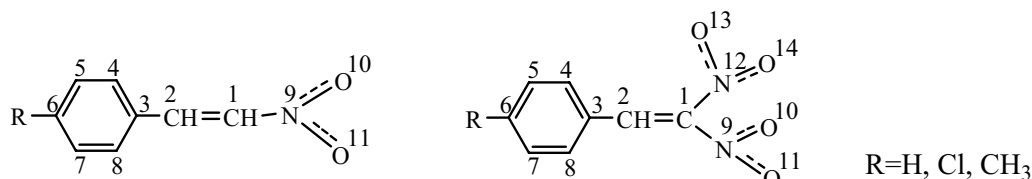
## β,β-ДИНИТРОСТИРОЛЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Трухин Е.В., Паболкова Е.А., Берестовицкая В.М.

Российский государственный педагогический университет им.А.И.Герцена,  
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, e-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

Исследование *гем*-динитростирола представляет несомненный интерес в плане выявления специфики влияния двух нитрогрупп на реакционную способность двойной связи по сравнению с простейшими моонитростиролами.

Нами проведено сопоставление спектральных характеристик 1,1-динитро- и *E*-1-нитро-2-арилэтиленов, а также величин их дипольных моментов и структурных параметров, полученных методом квантово-химических расчетов (программный комплекс Gaussian-98w на теоретическом уровне B3LYP/6-31+G\*)\*.



В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H β,β-динитростирола сигналы олефиновых протонов (7.96-8.03 м.д.) находятся в более слабом поле, чем таковые в моонитростиролах (7.75-7.87 м.д.), что закономерно связано с совместным дезэкранирующим влиянием двух нитрогрупп. Особенности ИК спектров изучаемых соединений являются уширение полос поглощения нитрогрупп, что указывает на их неравноценность, а также типичная для *гем*-замещенных нитроэтиленов с электроноакцепторной функцией раздвинутость антисимметричных и симметричных полос поглощения нитрогруппы: Δν для моонитростирола 185 см<sup>-1</sup>, Δν для динитростирола 233 см<sup>-1</sup>. Сравнение параметров УФ спектров β,β-динитростирола (λ<sub>макс1</sub> 242-245 нм, λ<sub>макс2</sub> 324-342 нм) с таковыми для β-нитростирола (λ<sub>макс1</sub> 228-232 нм, λ<sub>макс2</sub> 311-325 нм,) показывает, что введение второй нитрогруппы в молекулу нитростирола приводит к небольшому батохромному смещению обеих полос поглощения.

Согласно результатам квантово-химических расчетов при переходе от моно- к *гем*-динитростиролам длина связи C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup> практически не изменяется. Исходя из значений торсионных углов C<sup>3</sup>C<sup>2</sup>C<sup>1</sup>N<sup>9</sup>, C<sup>2</sup>C<sup>1</sup>N<sup>9</sup>O<sup>10</sup> и C<sup>2</sup>C<sup>1</sup>N<sup>9</sup>O<sup>11</sup>, арилнитроэтиленовый фрагмент моно- и динитростирола имеет плоскостное строение, однако величины торсионных углов C<sup>2</sup>C<sup>1</sup>N<sup>12</sup>O<sup>13</sup> и C<sup>2</sup>C<sup>1</sup>N<sup>12</sup>O<sup>14</sup> (85.0-86.3° и 92.0-93.3°) свидетельствуют о выведении второй нитрогруппы из плоскости молекулы.

Расчетные и экспериментальные значения дипольных моментов отличаются, но характер изменения сохраняется: при переходе от моно- к динитростиролам их величины закономерно возрастают.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о неравноценном электронном влиянии нитрогрупп *гем*-динитростирола в связи с выведением одной из них из плоскости кратной связи и нарушением копланарности молекул. Вместе с тем, численные значения физико-химических характеристик рассматриваемых субстратов, безусловно, указывают на большую электрофильность углерод-углеродной кратной связи *гем*-динитростирола по сравнению с таковой в модельных моонитростиролах.

Различие в реакционной способности рассматриваемых ди- и моонитростирола наиболее ярко отражается в их взаимодействии со спиртами и 1,3-циклогександионами. Действительно, при растворении *гем*-динитростирола в этаноле алкоксилирование происходит практически мгновенно, тогда как β-нитростирола в этих условиях со спиртами вообще не реагируют. В отличие от моонитростирола *гем*-динитростирола взаимодействуют с дигидрорезорцином и димедоном без катализатора; образующиеся продукты присоединения Ad<sub>N</sub> в присутствии Et<sub>3</sub>N претерпевают внутримолекулярное *O*-алкилирование с отщеплением HNO<sub>2</sub> и образованием тетрагидробензофурановых структур.

\* Квантово-химические расчеты выполнены А.В.Беляевым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.