

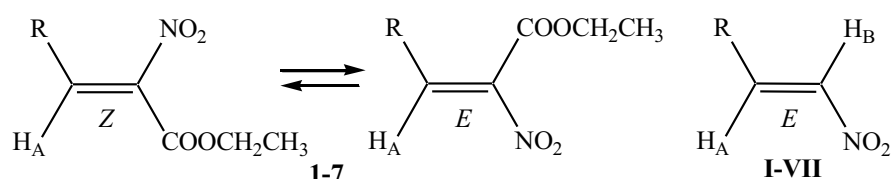
ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ β-АРИЛ(ГЕТЕРИЛ)-α-НИТРОАКРИЛАТОВ

Берестовицкая Д.Б., Байчурина Л.В., Байчурин Р.И.

Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена

kohrgpu@yandex.ru

Детальный анализ спектральных характеристик этил-β-арил(гетерил)-α-нитроакрилатов (**1-7**) с привлечением в качестве модельных соединений соответствующих нитроэтеннов (**I-VII**) позволяет определить их конфигурационную принадлежность и особенности строения. Основным критерием для установления геометрии объектов исследования явилась величина химического сдвига олефинового протона H_A в спектрах ЯМР ¹H. В отличие от нитроэтеннов (**I-VII**), являющихся *E*-изомерами (H_A 7.69-8.08 м.д., ³J_{H_AH_B 13.5-14 Гц), β-арил(гетерил)-α-нитроакрилаты (**1-5, 7**) в CDCl₃ существуют в виде *Z*-форм. Об этом говорит сильнополюное смещение сигнала H_A в их спектрах (7.39-7.70 м.д.) по сравнению с положением таковых в спектрах модельных соединений. Известно, что при *цис*-ориентации H_A по отношению к нитрогруппе значение химического сдвига больше, чем при *транс*-расположении. Так, фурилзамещенный α-нитроакрилат (**6**), существующий в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров (2 : 1), содержит в спектре ЯМР ¹H (CDCl₃) два сигнала протона H_A: 7.32 и 7.84 м.д., принадлежащие *Z*- и *E*-изомерам, соответственно.}



R = Ph (**1, I**), 4-MeOC₆H₄ (**2, II**), 4-Me₂NC₆H₄ (**3, III**), 4-ClC₆H₄ (**4, IV**), 4-O₂NC₆H₄ (**5, V**), 2-фурил (**6, VI**), 2-тиенил (**7, VII**)

Представлялось целесообразным, используя метод спектроскопии ЯМР ¹H, выявить основные факторы, влияющие на устойчивость *Z*-изомеров соединений (**1-5, 7**) и возможность их превращения в *E*-форму.

Оказалось, что наиболее склонным к изомеризации *Z*→*E* в ряду β-арил(гетерил)-α-нитроакрилатов (**1-5, 7**) является представитель (**3**), содержащий в бензольном кольце сильный электронодонорный заместитель (NMe₂). После выдержки индивидуального *Z*-изомера соединения (**3**) в CDCl₃ в течение 2 суток соотношение *Z* : *E* составляет ~1 : 1.1. В более полярных растворителях – метаноле-*d*₄ и ДМСО-*d*₆ соединение (**3**) представляет собой смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении ~1 : 1 уже практически сразу после растворения. α-Нитроакрилат (**5**), содержащий в бензольном кольце сильную электроноакцепторную нитрогруппу, в растворе метанола-*d*₄ представляет собой индивидуальный *Z*-изомер, а при выдержке (18-20°C) во времени он начинает присоединять метанол-*d*₄ (уже через 7 мин фиксируется появление продукта Ad_N).

Таким образом, проведенные исследования позволили наблюдать зависимость изомерных превращений от характера заместителя в β-положении α-нитроакрилата, природы растворителя и длительности выдержки в нем.