

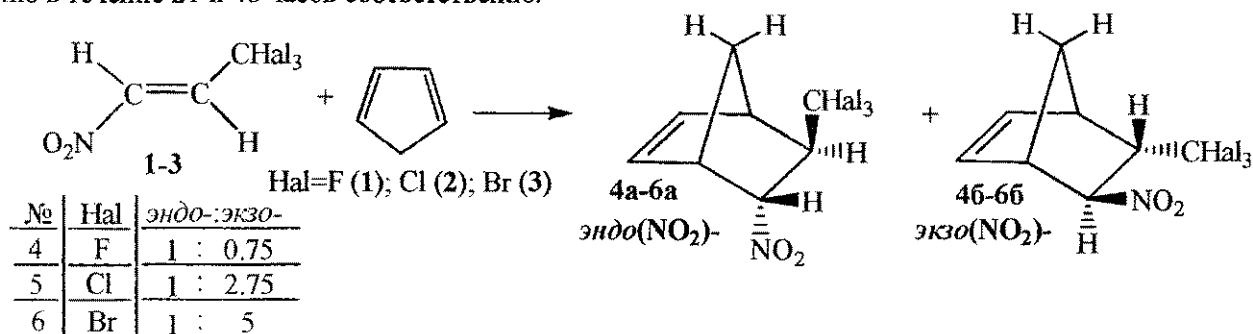
1-НИТРО-2-ТРИГАЛОГЕН(ФТОР-, ХЛОР-, БРОМ-) МЕТИЛЭТЕНЫ В РЕАКЦИИ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

Е.К. Слободчикова¹, Н.А. Анисимова¹, А.А. Кужаева², Р.И. Байчури¹

¹Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена, Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48. e-mail: kohrgri@yandex.ru

²Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2

В развитие предыдущих исследований [1] в настоящей работе поставлена задача провести сравнительную оценку (на качественном уровне) влияния природы галогена (F, Cl, Br) в 1-нитро-2-тригалогенметилэтенах (1-3) на их активность в реакциях с цикlopентадиеном. Наблюдение за ходом реакции осуществляли методом спектроскопии ЯМР ¹H (спектрометр Jeol ECX400A). Взаимодействие с участием всех нитроалкенов протекало в CDCl₃ при комнатной температуре и завершалось образованием только замещенных норборненов в виде смесей *эндо*(NO₂)- и *экзо*(NO₂)-диастереомеров. Оказалось, что различие в реакционной способности изучаемых нитроалкенов можно наблюдать визуально: трифторметилнитроалкен (1), являясь самым реакционноспособным, взаимодействует с цикlopентадиеном моментально, а трихлор- и трибромметилнитроалкены (2,3) в указанных условиях полностью вступают в реакцию в течение 21 и 48 часов соответственно.



Необходимо отметить, что в образующейся смеси диастереомеров существенно увеличивается доля *экзо*(NO₂)-норборненов при замене атома фтора в CHal₃-группе на Cl и Br.

Проведенное исследование убедительно иллюстрирует повышение активности в реакциях диенового синтеза 1-нитро-2-тригалоген(Br, Cl, F)метилэтенa при переходе от CBr₃- к CCl₃- и далее к CF₃-содержащим субстратам, что представляется закономерным в соответствии с уменьшением стерического влияния этих объемных заместителей (эффективные ван-дер-ваальсовы радиусы для Br, Cl и F равны 1.95 Å, 1.80 Å и 1.35 Å, соответственно [2]) и ростом их электроноакцепторного воздействия (-I-эффект).

Строение полученных норборненов охарактеризовано методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа.

[1] Слободчикова Е.К., Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 1402.

[2] Полинг А. Общая химия. М.: Мир. 1974. С. 180.