

нитронилнитроксильного фрагмента и ароматического цикла составляет 66°.

Литература

1. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* (Ed. R. G. Hicks) John Wiley and Sons, Chichester, 2010.
2. O. N. Chupakhin, I. A. Utepova, M. V. Varaksin, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko. *J. Org. Chem.*, **2009**, 74 (7), 2870-2872.
3. Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко. *Успехи химии.*, **2009**, 78 (11), 1051-1093.

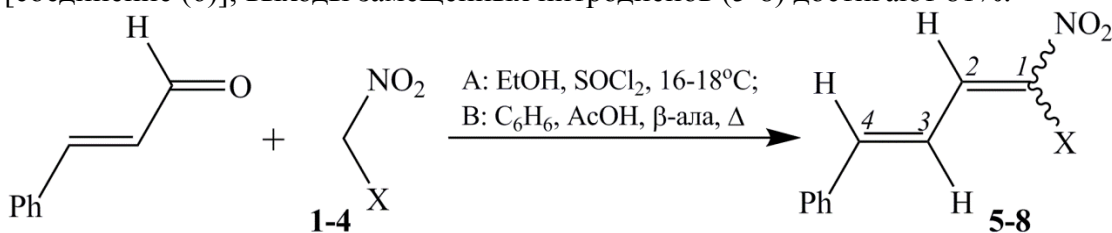
Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проект V.44-19. комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № П.2П «Интеграция и развитие» на 2016 год).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕМИНАЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ 1-НИТРО-4-ФЕНИЛ-1,3-БУТАДИЕНОВ

Байчурин Р.И., Ализада Л.М., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
kohrgpu@yandex.ru

Ранее на кафедре органической химии РГПУ им. А.И. Герцена был разработан одностадийный метод синтеза гем-замещенных нитроэтенонитроэтиленов реакцией ароматических (гетероциклических) альдегидов с нитросодержащими СН-кислотами. Интерес к подобным соединениям связан с их высокой реакционной способностью и возможностью конструирования на основе этих нитроалкенов разнообразных линейных и циклических структур с практически полезными свойствами [1]. Однако, сведения о получении геминально активированных нитродиенов до настоящего времени весьма ограничены [2, 3]. Нами осуществлена конденсация коричневого альдегида с нитроуксусным эфиром (1), нитроацетонитрилом (2), нитроацетоном (3) и нитроацетофеноном (4) в присутствии кислотных агентов в условиях А или В [соединения (5, 7, 8)] либо без катализатора [соединение (6)]; выходы замещенных нитродиенов (5-8) достигают 81%.



Следует отметить, что нитродиен (5), содержащий этоксикарбонильную группу, был синтезирован ранее конденсацией коричневого альдегида с нитроуксусным эфиром в смеси CCl₄ и ТГФ в присутствии избытка хлорида титана и N-метилморфолина [2]; к сожалению, конкретная методика его получения отсутствует. Остальные замещенные 1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиены (6-8) синтезированы нами впервые.

Строение соединений (5-8) охарактеризовано методами ИК и ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} спектроскопии с привлечением гомо- и гетероядерных экспериментов (¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C HMBSC). Так, величина КССВ между протонами H₃ и H₄ 15.32-15.37 Гц в спектрах ЯМР ¹H всех нитродиенов свидетельствует о транс-расположении этих протонов. Сравнение положения сигналов протонов H₂ замещенных нитродиенов (5-8) и модельного 1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена позволило сделать вывод о

Z-конфигурации участка цепи C1=C2 в молекулах соединений (5, 7) и о E-конфигурации в структурах (6, 8). Для всего ряда соединений на основании выявления кросс-пиков в спектрах 1H-1H NOESY между протонами H2 и H4 установлена s-транс-конформация диеновой системы.

Таким образом, нами разработан препаративно удобный одностадийный метод синтеза производных 1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена, содержащих у атома углерода, связанного с нитрофункцией, сложноэфирную, нитрильную, ацетильную или бензоильную группы.

Список литературы

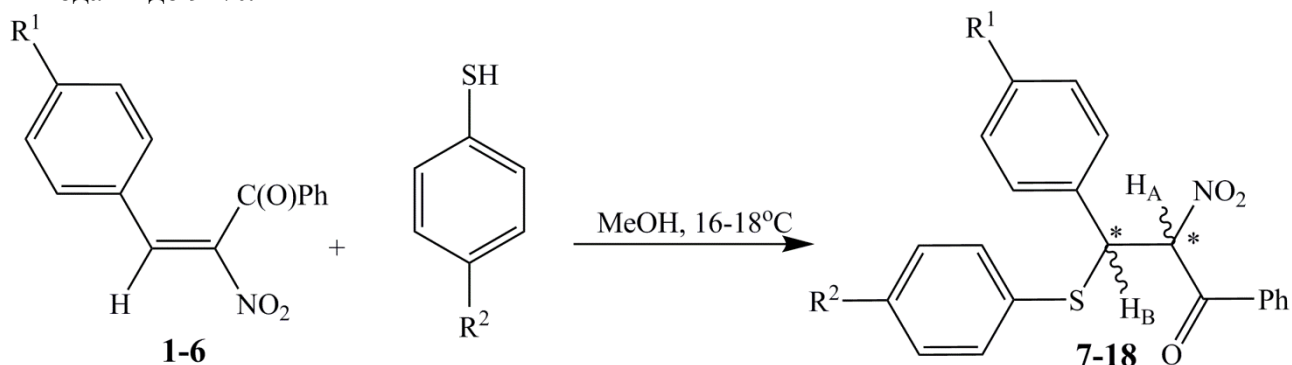
1. Берестовицкая В.М., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И. Сопряженные нитроэтенны, геминально активированные сложноэфирной, циано- и ацильной группами. Монография. СПб: Астерион, 2014. 232 с.
2. Lehnert W. // Synthesis. 1976. N12. P. 827.
3. Foucaud A., Razorilalana-Rabearivony C., Loukakou E., Person H. // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. N 21. P. 3639.

НИТРОХАЛКОНЫ В РЕАКЦИЯХ С S-НУКЛЕОФИЛАМИ

Байчурин Р.И., Берестов И.В., Абоскалова Н.И., Трухин Е.В.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
kohrgpu@yandex.ru

Халконы (1,3-диарилпропен-1-оны) являются препаративно доступными веществами, склонными к реакциям нуклеофильного присоединения [1]. В частности, широко изучено их взаимодействие с ароматическими тиолами. Полученные на основе синтезированных S-аддуктов сульфоны показали высокую антимикробную и противогрибковую активность [2]. Нами исследованы реакции халконов (1-6), содержащих в гем-положении к бензоильной группе нитрофункцию (α -нитрохалконы), с представителями ароматических тиолов – 4-метил- и 4-хлортиофенолами. Реакции протекают в мягких условиях – в метаноле без катализатора при комнатной температуре и завершаются образованием S-аддуктов (7-18) с выходами до 92%.



$\text{R}^1 = \text{H}$ (**1**), OMe (**2**), NMe_2 (**3**), Cl (**4**), Br (**5**), NO_2 (**6**);

$\text{R}^1 = \text{H}$: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**7**), Cl (**8**); $\text{R}^1 = \text{OMe}$: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**9**), Cl (**10**); $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**11**), Cl (**12**);

$\text{R}^1 = \text{Cl}$: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**13**), Cl (**14**); $\text{R}^1 = \text{Br}$: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**15**), Cl (**16**); $\text{R}^1 = \text{NO}_2$: $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**17**), Cl (**18**)

Следует отметить, что ранее структурноподобные S-аддукты были получены в результате взаимодействия близких аналогов изучаемых α -нитрохалконов – α -нитроакрилатов с арилтиолами [3].

Впервые синтезированные 3-арил-3-арилсульфанил-2-нитро-1-фенилпропан-1-оны (7-18) представляют собой твердые вещества с четкими температурами плавления. Их строение доказано совокупностью методов ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии с привлечением