

УДК 541.67

ХИМИЯ

Л. М. ЕЛАГИН, В. Н. ВАСИЛЬЕВА, Э. С. ЛИПИНА,
Л. А. ЧЕТКИНА, В. В. ПЕРЕКАЛИН

**СТРОЕНИЕ 1,4-ДИНИТРО-1,3-БУТАДИЕНОВ ПО ДАННЫМ
ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ**

(Представлено академиком О. А. Реутовым 10 VI 1971)

Исследование методом дипольных моментов с привлечением данных рентгеноструктурного анализа строения (конфигурации и распределения электронных плотностей) 1,4-динитро-1,3-бутадиенов (их общий синтез найден двумя из нас ⁽¹⁾) и корреляция найденных данных с результатами исследования химических превращений названных соединений ⁽²⁾ позволило оценить влияние двух концевых нитрогрупп на стабильность бутадиеновой системы. Дипольные моменты измерялись в бензоле при 25°.

Таблица 1

Соединение	Структурная формула	Т. пл., °С	P_{∞}	P_E	P_A	μ
I. 1,4-Динитро-1,3-бутадиен	$\text{NO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHNO}_2$	147	55,0	36,7	7,8	0,71
II. 1,4-Динитро-2,3-диметил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	45—46	145,6	48,5	10,0	2,05
IIIa. 1,4-Динитро-2-метил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	34—35	96,6	43,2	9,0	1,46
IIIб. 1,4-Динитро-2-метил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Жидкость	285,1	42,2	9,0	3,71
IVa. 1,4-Динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NO}_2\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	151—152	143,4	83,9	15,8	1,42
IVб. 1,4-Динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NO}_2\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	174—175	662,7	87,1	15,8	5,16
Va. 1,4-Динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NO}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CNO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	223—225	100,8	88,0	15,8	0
Vб. 1,4-Динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиен	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NO}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CNO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	154—155	695,7	87,0	15,8	5,34

Результаты измерений приведены в табл. 1. Электронная поляризация (P_E) принята равной молекулярной рефракции MR_D . Атомная поляризация (P_A) оценивалась по аддитивному правилу ⁽³⁾.

Дипольный момент (в дебаях) вычислялся по формуле

$$\mu = 0,22\sqrt{P_{\infty} - P_E - P_A}$$

Все исследованные соединения были синтезированы по методикам, описанным ранее (1), и тщательно очищены до постоянных температур плавления.

В замещенных бутадиенах на поворотную изомерию относительно одинарной С—С-связи накладывается геометрическая по этиленовой связи. Поэтому для *S*-транс-1,4-динитро-1,3-бутадиена теоретически можно ожидать существование трех геометрических изомеров (двух с симметричным расположением нитрогрупп и одного с несимметричным),



при учете поворотной изомерии число плоских изомеров увеличивается вдвое.

Такое количество возможных изомеров затрудняет однозначное отнесение экспериментальных величин μ к определенной конфигурации молекулы. Однако анализ данных по дипольным моментам позволяет получить определенные сведения о строении 1,4-динитро-1,3-бутадиенов.

За исключением 1,4-динитро-1,3-бутадиена, все исследованные 2,3-, 1,4-алкил и арилзамещенные динитродиены стерически сильно перегруженные соединения, в которых реальная конфигурация молекулы является результатом компромисса между энергией сопряжения и возрастанием отталкивания между тесно сближенными атомами при плоскостном расположении молекул. Анализ экспериментальных данных (табл. 1) показывает, что одни из выделенных изомеров (IIIб, IVб, Vб) имеют значительные моменты, что хорошо согласуется с реализацией в этом случае несимметричной цис-транс-конфигурации.

В 1,4-динитро-2-метил-1,3-бутадиене (IIIб) и 1,4-динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиене (Vб) в цис-транс-конфигурации стерические препятствия плоскостному расположению молекулы могут быть сняты соответствующими поворотами нитрогрупп в первом случае и нитрогруппы и плоскости фенильных колец во втором. В 1,4-динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиене (IVб) для снятия стерических препятствий, кроме указанных поворотов нитрогруппы и плоскости фенильных колец, необходим еще поворот по центральной связи $C_2—C_3$.

Анализ масштабных моделей соединений IIIб и Vб показал, что стерические препятствия для плоскостного расположения цис-транс-конфигурации несколько меньше, чем для любых других плоских конфигураций молекулы. Несмотря на большую стерическую перегруженность, соединение IVб имеет эту конфигурацию, вследствие энергетической выгоды сопряжения нитрогруппы с заместителем во фрагменте транс-нитростирола.

Дипольные моменты вторых изомеров (IIIа, IVа) практически одинаковы, что свидетельствует о близости их пространственного строения. Экспериментальная величина μ хорошо согласуется с симметричной *S*-цис-конфигурацией, имеющей транс-транс-строение.

Небольшой дипольный момент в этой конфигурации обусловлен нерегулярностью нитро-винильной группы (4) (сложение векторов двух нитро-винильных групп под тупым углом, несколько меньшим 180°).

Плоская *S*-цис-конфигурация соединения IVа подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Параметры ячейки имеют значения $a = b = 15,42 \text{ \AA}$, $c = 11,94 \text{ \AA}$, $v = 2839 \text{ \AA}^3$, число молекул 8, плотность рассчитана 1,39, измерена 1,42, пространственная группа D_{2h}^{19} . Симметрия D_{2h}^{19} при наличии дипольного момента ($1,42 D$) согласуется с плоской *S*-цис-конфигурацией молекулы в кристаллическом состоянии; в растворе,

по-видимому, устанавливается равновесие между *S*-цис- и транс-изомерами.

Следует заметить, что в стерически сильно перегруженных молекулах (2, 3-замещенных диенах) неплоская *S*-цис-конфигурация может оказаться более устойчивой, чем *S*-транс. В случае 1,4-дифенил-1,4-динитро-1,3-бутадиена (Va, б) диеновая система имеет плоскостное строение и *S*-транс-форма будет определяющей. Имеющиеся данные (нулевой дипольный момент соединения Va) позволяет приписать ему транс-транс-конфигурацию.

Показано, что 1,4-динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиен (IVa), вследствие наличия нитрогрупп в положении 1,4 и значительных стерических эффектов, создаваемых фенильными ядрами в положении 2,3, имеет *S*-цис-строение.

Для транс-транс построенных 2-, 2,3-алкилзамещенных диенов в соответствии с найденными величинами дипольных моментов преобладает неплоская *S*-транс-форма.

Ленинградский педагогический институт им. А. И. Герцена
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
14 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ДАН, **163**, 894 (1965).
² Э. С. Липина, З. Ф. Павлова и др., Журн. орг. хим., **4**, 1123 (1970). ³ В. Г. Васильев, Кандидатская диссертация, М., 1940. ⁴ В. Н. Васильева, В. В. Перекалин, В. Г. Васильев, ЖОХ, **31**, 2175 (1971).