

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 <sup>(1)</sup>) и корреляция найденных данных с результатами исследования химических превращений названных соединений <sup>(2)</sup> 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 | $P_{\infty}$ | $P_E$ | $P_A$ | $\mu$ |
|---|---|------------|--------------|-------|-------|-------|
| 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 <sup>(3)</sup>.

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  $\mu$  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  $\mu$  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  $180^\circ$ ).

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

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