

Министерство просвещения РСФСР

Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный педагогический институт им. А. И. Герцена

Д. И. АЛЕКСИЕВ

СИНТЕЗ И ХИМИЯ (ДИМЕРИЗАЦИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

2- и 3-НИТРО-1,3-АЛКАДИЕНОВ

(Органическая химия - 02.072)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Л Е Н И Н Г Р А Д

1 9 7 0

Министерство просвещения РСФСР

---

Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный педагогический институт им. А.И.Герцена

Д.И.АЛЕКСИЕВ

СИНТЕЗ И ХИМИЯ (ДИМЕРИЗАЦИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

2- и 3-НИТРО-1,3-АЛКАДИЕНОВ

(Органическая химия - 02.072)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Л Е Н И Н Г Р А Д

1 9 7 0

Работа выполнена на кафедре органической химии Ленинградского ордена Трудового Красного Знамени государственного педагогического института им. А. И. Герцена при консультации зав. кафедрой Заслуженного деятеля наук РСФСР, доктора химических наук, проф. В. В. Перекалина.

Научные руководители:  
профессор И. Младенов (Высший Химико-Технологический институт, г. Бургас, НРБ)  
кандидат химических наук, доцент Э. С. Липина.

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук О. Ф. Гинзбург, ЛТИ им. Ленсовета,  
от. научный сотрудник, кандидат химических наук  
Н. М. Либман, Институт Токсикологии.

Диссертация направлена на внешний отзыв во Всесоюзный Научно-Исследовательский Институт синтетических смол и каучука им. С. В. Лебедева.

Автореферат разослан 21 мая 1970 г.

Защита диссертации состоится 3 декабря 1970 г.  
на заседании Ученого Совета химического факультета Ленинградского ордена Трудового Красного Знамени государственного педагогического института имени А. И. Герцена  
(Ленинград Д-186, наб. р. Мойки, д. 48, корпус 3, 21 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института.

Ученый секретарь Совета

В течение ряда лет коллектив кафедры органической химии Химико-Технологического института г.Бургаса (Народная Республика Болгария) ,руководимый профессором Иваном Младеновым, занимается изучением процесса нитрования аморфных модификации углерода и высокомолекулярных углеводородов:сажи,полиэтилена естественного и синтетического каучука и резины.

Интерес к этой проблеме обуславливался не только ее малой изученностью,но и возможностью использования нитрополимеров для целей практики (создание материалов с новыми свойствами,улучшение параметров уже известных продуктов,утилизация отходов производства).

Немногочисленные предидущие исследования и работы коллектива Ивана Младенова показали возможность применения продуктов нитрования натурального каучука и вулканизатов в качестве быстро высыхающих лаковых композиций и отличных заменителей канифоли в бумажной промышленности.Добавление незначительных количеств продуктов нитрования существенно увеличивает (на 20 %) прочность резины на стирание и разрыв.

Интересным и тесно связанным с рассмотренным выше направлением является имевшая самостоятельное значение проблема синтеза высокомолекулярных нитросоединений полимеризацией нитрозамещенных бутадиена,изопрена и структурных изомеров последнего.Эта проблема может быть решена путем разработки методов синтеза нитромономеров и подбора условий их полимеризации.

Первая часть является предметом исследований кафедры органической химии Ленинградского государственного педагогического института имени А.И.Герцена,возглавляемой профессором В.В.Перекалиным,где проводится систематическое изучение методов

синтеза, строения, химических свойств и областей практического применения нитросоединений.

Вторая часть проблемы—полимеризация нитродиенов—примыкает к исследованиям школы профессора Младенова. Ее успешное решение привело бы к созданию оригинального способа получения нитрополимеров с фиксированным положением нитрогруппы в полимерной цепи и своеобразным "встречным" синтезом по отношению к методу нитрования каучуков.

Если синтез и химические свойства непредельных нитросоединений содержащих нитровинильную группу, изучены весьма обстоятельно, вещества с нитрогруппой, сопряженной с диеновой системой, исследованы значительно скромнее.

Целью настоящей работы явилось

1) разработка по возможности общих методов синтеза 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов.

2) исследование их строения и некоторых химических превращений,

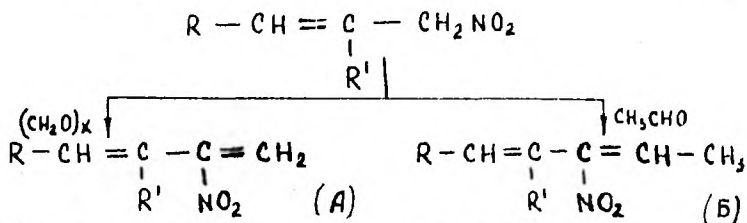
3) изучение местов полимеризации и установления (по крайней мере фрагментного) строения нитрополимеров.

Для установления строения полученных продуктов (мономеров и полимеров) наряду с химическими привлекались методы ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

#### 1. СИНТЕЗ 2- и 3-НИТРО-1,3-АЛКАДИЕНОВ

Как уже отмечалось, целью нашего исследования явилась разработка метода синтеза алкильных замещенных 2- и 3-нитро-1,3-диенов, изучение их строения и путей химических превращений.

Общим методом получения этой группы нитродиенов с незамещенным (А) и замещенным (Б) нитровинильным остатком могла явиться конденсация нитроаллила и его алкильных аналогов с параформом и уксусным альдегидом:



I) Синтез 2-нитро-1,3-алкадиенов с незамещенным нитровинильным остатком

Известные методы синтеза 2-нитро-1,3-алкадиенов обладают рядом недостатков, заключающихся в их специфичности, многостадийности, трудоемкости эксперимента и малых выходах конечного продукта.

Сведения об образовании нитроалкенов при нейтрализации солей жирноароматических нитроспиртов были использованы при синтезе 2-нитро-1,3-алкадиенов из натриевых солей непредельных нитроспиртов. Последние синтезировались конденсацией нитроаллилов с параформом в присутствии эквимолекулярного количества метилата натрия при 0-5° в среде метанол-эфир. Таким образом были получены натриевые соли четырех нитроспиртов (табл. I)

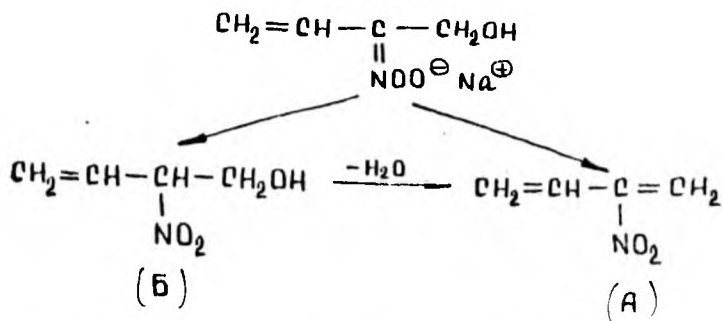
Нейтрализация солей 3-метил-2-нитро-3-бутен-1-ола и 3-метил-2-нитро-3-пентен-1-ола, наряду со спиртами, привела соответственно к 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиену (III) и 3-метил-2-нитро-1,3-пентадиену (IV). Из солей 2-нитро-3-бутен-1-ола и 2-нитро-3-пентен-1-ола были получены димеры 2-нитро-1,3-бутадиена (I<sub>1</sub>) и 2-нитро-1,3-пентадиена (II<sub>1</sub>)

Таблица I

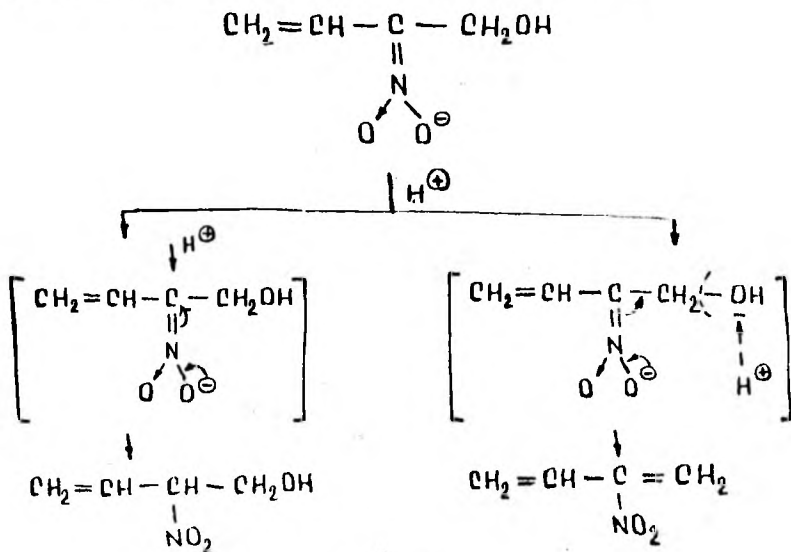
Э.Б.	Полученное соединение	Исходное соединение	Т.пл., Т.кип. °С/мм	$n_D^{20}$	Выход %
I <sub>I</sub>	Димер $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{NOONa}$	50	-	60
II <sub>I</sub>	Димер, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{NOONa}$	86	-	45
III	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{NOONa}$	56-57/13	I,4770	55
IV	$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{NOONa}$	59-60/10	I,4750	48

Оптимальные условия реакции нейтрализации натриевых солей полученных непредельных нитроспиртов заключались в приливании водного раствора соли к I N соляной кислоте при охлаждении до 5 - 10°.

Натриевые соли 2-нитро-3-алкен-1-олов под действием разбавленной соляной кислоты могли превращаться в нитродивины непосредственно (путь А) или через стадию непредельного спирта, отщепляющего далее элементы воды (путь Б)



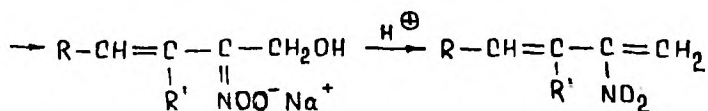
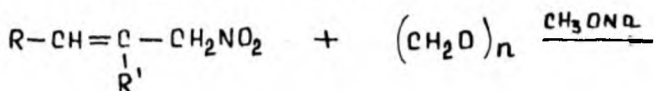
Однако специально полученный 2-нитро-3-бутен-1-ол в условиях синтеза нитродиенов (под действием разбавленной минеральной кислоты при охлаждении) не дегидратировался и возвращался в неизменном виде. Поэтому в силе оставалось предположение о возникновении нитродиенов непосредственно из аниона соли. Этот процесс, по-видимому, можно объяснить следующим образом: протон атакует кислород гидроксильной группы, вызывая ее анионоидный отрыв. Этому процессу способствует смещение электронной плотности от отрицательно заряженного кислородного атома и возникновение сопряженной системы





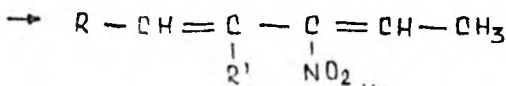
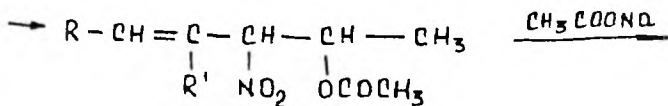
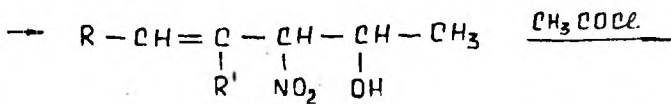
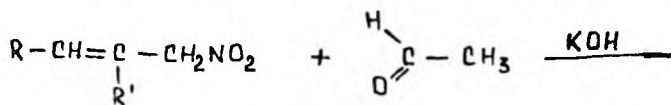
Соотношение скоростей обоих процессов определяет выход продуктов (нитродиенов и нитроспиртов).

Таким образом общий метод синтеза 2-нитро-1,3-алкадиенов- может быть представлен следующим образом:



2) Синтез 3-нитро-1,3-алкадиенов с замещенным нитро-винильным остатком

С целью синтеза неизвестных 3-нитро-1,3-алкадиенов мы воспользовались методом, разработанным на кафедре органической химии ЛПИ имени А.И.Герцена. Конденсацией нитроаллилов с уксусным альдегидом в присутствии катализаторов были получены нитроспирты, которые через стадии ацетилирования и дезацетилирования были превращены в нитродиены. (табл.2),



Нитроаллилы конденсировались с уксусным альдегидом в присутствии каталитического количества едкого кали в среде водного спирта. (Выход нитроспиртов колебался в пределах 30 - 45 %).

Таблица 2.

№	Исходное соединение	Полученное соединение			
		Формула	Т. кип. °С/мм	$n_D^{20}$	Выход в %
У	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3) \\   \\ \text{NO}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	64-65/18	1,4750	70
У1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3) \\   \\ \text{NO}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	67-69/10	1,4770	55
УII	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3) \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{NO}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3) \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{NO}_2 \end{array}$	70-71/10	1,4750	60
УIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3) \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{NO}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{NO}_2 \end{array}$	78-79/10	1,4780	50

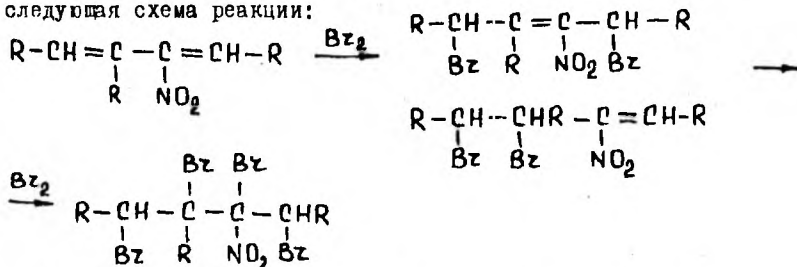
## II. СТРОЕНИЕ 2 И 3-НИТРО-1,3-АЛКАДИЕНОВ

Строение 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов исследовалось химическими методами и методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и дипольных моментов.

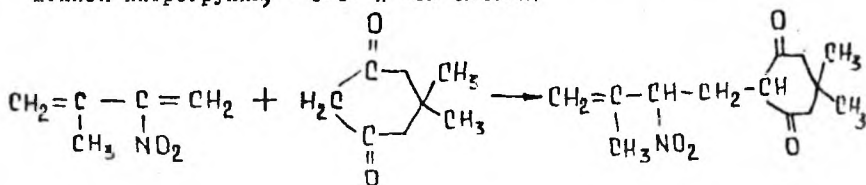
Структура 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов характеризуется наличием бутадиеновой цепи и нитровинильной группировки. Первая обуславливает присоединение двух молекул реагента, например галогена. Вторая придает этим соединениям отчетливо выраженный электрофильный характер и способность к присоединению нуклеофильных реагентов, например псевдокислот.

Бромирование в хлороформе и в уксусной кислоте при нормальных условиях приводит к дибром- и тетра-бромпроизводным. Бромирование 2-нитро-1,3-бутадиена является способом его химического улавливания, т.к. в процессе выделения он димеризуется.

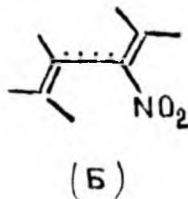
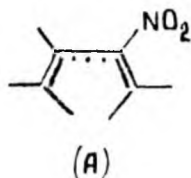
В соответствии с анализом ИК-спектров была предложена следующая схема реакции:



Присутствие нитровинильной группы подтверждается реакцией Михаэля: 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиен с димедоном в присутствии каталитического количества триэтиламина образует аддукт, в ИК-спектре которого присутствуют полосы несопряженной нитрогруппы,  $-\text{C}=\text{C}-$  и  $=\text{CH}-$  связей.



Пространственные эффекты 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов качественно можно оценить построением проекций отдельных молекул с учетом общепринятых значений Ван-дер-Ваальсовских длин связей и валентных углов или анализом моделей Стюарта-Бриглеба. При построении проекций следовало учитывать возможность существования поворотных и геометрических изомеров А и Б, обусловленных характером простой связи диенов, имеющей в некоторой степени природу двойной



а также изомерией, связанной с положением заместителя у двойной связи.

Для 1,3-бутадиена и его алкильных замещенных при нормальных условиях общепринятой считается *S*-транс форма как наиболее выгодная в энергетическом отношении, содержание *S*-цис конформации невелико.

Однако анализ проекций моделей 2-нитро-1,3-бутадиена и 2-нитро-1,3-пентадиена показывает, что *S*-цис конформация менее затруднена, так как степень перекрывания атомов и групп в ней наименьшая.

Проекция моделей 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиена и 3-метил-2-нитро-1,3-пентадиена имеет лишь небольшие различия в площадях перекрывания, а отсюда и в энергиях *S*-цис и *S*-транс конформаций. Поэтому представлялось возможным предположить,

что доля существования  $S$ -цис структуры может быть значительной.

Сравнение расчетных величин дипольных моментов  $S$ -цис ( $\mu = 3,3 D$ ) и  $S$ -транс ( $\mu = 3,7 D$ ) структур 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиена с экспериментально найденной величиной  $\mu = 3,5 D$  указывает на то, что этот нитродиев, а также и 3-метил-2-нитро-1,3-пентадиен в обычных условиях находятся в виде смеси  $S$ -цис и  $S$ -транс структур.

Этот вывод находится в соответствии с данными ЯМР-спектра для 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиена, у которого сигналы от метильной группы ( $\delta = 2,38$  м.д.) и винильных протонов ( $\delta = 5,98$  м.д.,  $\delta = 6,40$  м.д.) представляют собой дублеты, что вероятно связано с наличием конформационного равновесия. Анализ интенсивностей всех сигналов показывает, примерно равное содержание каждой конформации.

Таким образом анализ проекций моделей 2-нитро-1,3-алкадиенов, а также величина дипольного момента и данные ЯМР-спектроскопии для 2-нитро-3-метил-1,3-бутадиена дают основание считать, что доля  $S$ -цис-конформации будет значительной.

Совсем иную картину дают модели 3-нитро-1,3-пентадиена и 2-метил-3-нитро-1,3-гексадиена и остальных представителей 3-нитро-1,3-алкадиенов, молекулы которых еще более перегружены, вследствие присутствия метильной группы в нитровинильном остатке. Поэтому  $S$ -цис-конформация представляется для них маловероятной, и главной остается неплоская  $S$ -транс-структура.

В пользу этих соображений говорит также значение диполь-

ного момента 3-нитро-1,3-пентадиена -  $\mu = 3,67 \text{ D}$ ,  
лучше согласующейся с  $\zeta$ -транс-конформацией.

Исследование 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов методом ИК- и УФ-спектроскопии представило дополнительные сведения об их строении. Сравнение ИК-спектров 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов со спектрами 1-нитро-1,3-алкадиенов (табл.3) указывает на иную цепь сопряжения. Если в спектрах 1-нитро-1,3-алкадиенов наблюдается интенсивно расщепленный дублет полосы колебания системы  $\text{—C=C—C=C—}$  связей в области  $1600 - 1670 \text{ см}^{-1}$ , обусловленный симметричным и асимметричным колебаниями, то в спектрах 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов полоса поглощения в этой области мало интенсивна. По-видимому можно сделать вывод, что сопряжение в 2- и 3-замещенных нитроалкадиенах менее эффективно. Отсутствие диеновой полосы является следствием введения нитрогруппы в  $\beta$ -положение диеновой системы и возможно связано со значительным поворотом вокруг центральной  $\text{C}_2 - \text{C}_3$ -связи в основном состоянии.

Близость спектров нитроалкенов и 2- и 3-нитро-1,3-алкадиенов (аналогичность полос  $\text{—C=C—}$ связи и нитрогруппы) позволяет сделать вывод о преимущественном сопряжении в нитровинильном фрагменте последних, что подтверждается также данными УФ-спектров ( $\lambda_{\text{max}} 217 - 219 \text{ м}\mu$ ,  $\epsilon 12.050 - 12.300$ ).

Величина коэффициента экстинкции позволяет также предположить для 2-нитро-1,3-алкадиенов наличие значительной доли  $\zeta$ -цис-конформации.

Таблица 3.

Характерные полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах 2- и 3-нитро-  
-1,3-дикарбинолов.

№	Соединение	$\text{NO}_2$		Валент- ные ко- лебания >C=O<	Действа- ющие ко- лебания =C=C-
		асимм.	симм.		
II	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}-\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}=\text{CH}_2$	1525	1387	1682	980
III	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	1580	1348	1650	948
IV	$\text{CH}_2=\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}-\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1522	1387	1660	940, 981
V	$\text{CH}_3-\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}-\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1521	1380	1650	970
VI	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}-\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1518	1340	1640	920
VII	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}=\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1517	1340	1640	920, 982
	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}=\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1517	1342	1657	945
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$	1525	1350	1610, 1648	958

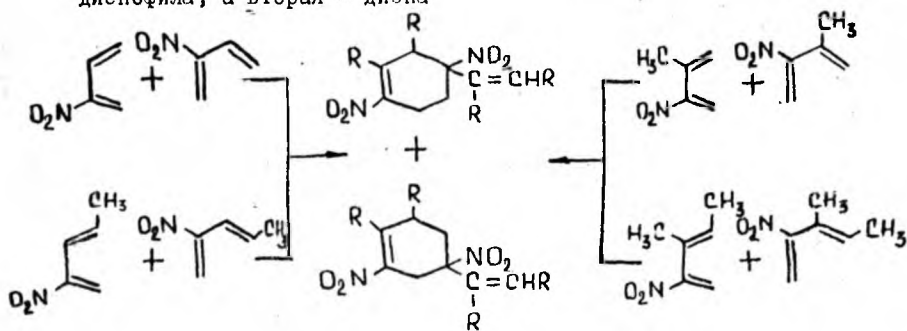
### III. ДИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

#### 2-и 3-НИТРО-1,3-АЛКАДИЕНОВ

Выше было отмечено, что 2-нитро-1,3-бутадиен и 2-нитро-1,3-пентадиен спонтанно димеризуются в процессе их синтеза. Дальнейшее исследование их аналогов показало, что димеризация характерна для 2-нитро-1,3-алкадиенов с незамещенным нитровинильным остатком. Появление заместителя в третьем положении замедляет димеризацию: так например, димер 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиена образуется в течение нескольких дней (6-7). Еще в большей степени снижается скорость димеризации при наличии двух заместителей: димер 3-метил-2-нитро-1,3-пентадиена образуется в заметных количествах спустя 20 дней.

Во всех случаях димеризация 2-нитро-1,3-алкадиенов протекает самопроизвольно при нормальных условиях; щелочи, перекиси и УВ-облучение не оказывают каталитического действия.

По существу эти превращения являются примерами диеновых синтезов, в которых одна из двух молекул диенов выступает в роли диенофила, а вторая - диена



легко димеризуются

R - H, CH<sub>3</sub>

димеризуются труднее

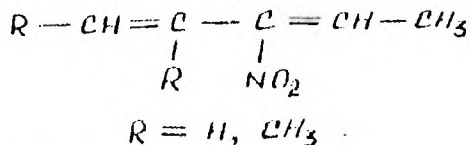


Факт легкого образования димеров оказался несколько необычным, так как известно, что диеновые синтезы с участием 1-нитро-1,3-алкадиенов (в качестве диенов) с типичными диенофилами — малеиновым ангидридом — идут в жестких условиях и с незначительным выходом аддуктов (4 — 5%).

По-видимому, активность 2-нитро-1,3-алкадиенов, содержащих акценторный заместитель в положении 2, в диеновом синтезе и, в частности, способность к димеризации объясняется наличием значительной доли S-чис конформации и их повышенной реакционной способностью как диенофилов за счет нитрогруппы и второй сопряженной этиленовой группировки.

Наряду с димерами были выделены и полимерные продукты, выход которых с накоплением метильных радикалов увеличивается.

Димеризации, типичная для 2-нитро-1,3-алкадиенов, не наблюдалась для нитродиенов с замещенным нитроанилильным остатком:

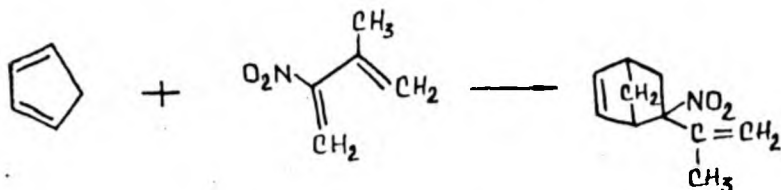


Введение метильного радикала в положение 1 делает димеризацию невозможной, поэтому 3-нитро-1,3-пентадиен (У), 3-нитро-2,4-гексадиен (У1), 2-метил-2-нитро-1,3-пентадиен (УП) и 4-метил-3-нитро-2,4-гексадиен (Уш) не димеризуются.

Для подтверждения высказанных предположения о причинах легкого-

ти димеризации 2-нитро-1,3-алкадиенов было исследовано их поведение в реакциях диенового синтеза с типичными диенами и диенофилами.

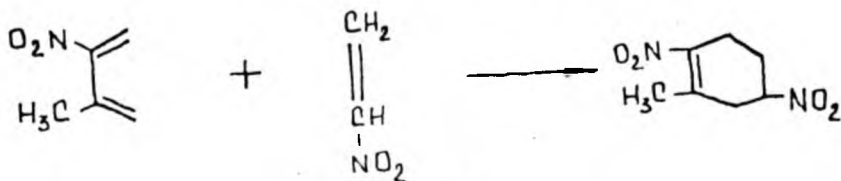
Так, они легко вступают в реакцию с 1,3-циклопентадиеном: например 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиен образует аддукт в течение трех часов при нагревании до 50° (аналогичная реакция с 2-нитроалкенами. приводила к аддукту с сравнительно небольшим выходом лишь при температуре выше 100°):



Таким образом экспериментальные данные находятся в соответствии с предположением о повышенной активности нитродиенов как диенофилов вследствие активирующего влияния этиленового остатка, не сопряженного с нитрогруппой, а также благодаря значительной доли S-цис-конформации диена.

Повышенная активность 2-нитро-1,3-алкадиенов как диенов является второй возможной причиной легкости димеризации последних.

Действительно 3-метил-2-нитро-1,3-пентадиен с нитроэтиленом при нагревании в бензоле образует аддукт, причем в продуктах реакции димер нитродиена не обнаружен.

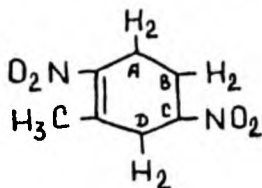


Строение выделенных димеров и аддуктов диенового синтеза было подтверждено определением молекулярных весов, ИК- и ЯМР-спектрами.

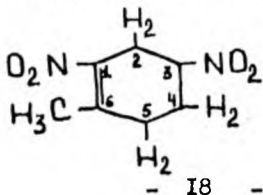
В ИК-спектрах аддуктов диенового синтеза наблюдаются типичные полосы сопряженной и нес сопряженной нитрогрупп, а также полосы валентных колебания  $-C=C-$  и деформационных колебаний  $=CH-$  связей (табл. 4).

Литературные данные, касающиеся димеризации 2-замещенных диенов, говорят о преимущественном образовании 1,4-замещенных циклогексенов.

Анализ спектра ЯМР аддукта 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиена и нитроэтилена подтверждает образование 1,4-динитро-1-циклогексена

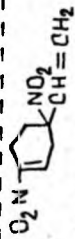
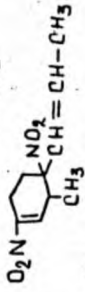
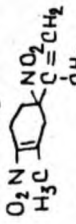
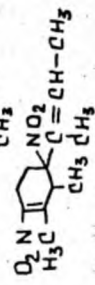

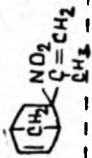


так, как в спектре имеется дублет ( $\delta_A = 5,06$  м.д. и  $\delta_B = 5,00$  м.д.), отнесенный к четырем протонам метиленовых групп, и отсутствуют сигналы в области  $\delta = 7 - 8$  м.д., которые следовало бы отнести к метиленовым протонам при втором углеродном атоме структуры 1,3-динитроциклогексена.

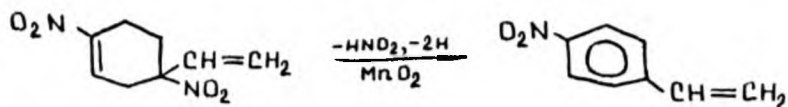


Характерные полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах димеров 2-нитро-1,3-алкадиенов и аддуктов с участием 3-метил-2-нитро-1,3-бутадиена.

Таблица 4.

№ Соединение	$\text{NO}_2$ сопряж.		$\text{NO}_2$ несопряж.		Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$	Деформационные колебания $=\text{CH}$
	асимм.	симм.	асимм.	симм.		
I I 	1528	1340	1545	1360	1640	945
II I 	1529	1348	1545	1370	1648	965
III I 	1519	1338	1548	1373	1650	915
IV I 	1519	1336	1547	1366	1650	—
	1517	1335	1550	1373	1657	—
	—	—	1547	1361	1640	917

Преимущественное образование 1,4-динитроциклогексена подтверждено химическим путем: димер 2-нитро-1,3-бутадиена был подвергнут ароматизации и превращен в нитrostиrol, который был идентифицирован как пара-изомер:



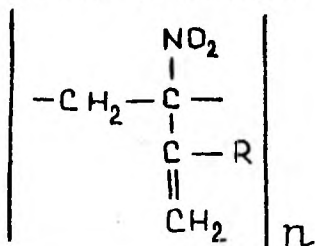
Все нитродienes, имеющие хотя бы одну концевую двойную связь, образуют полимеры, подобно нитроолефинам, в условиях анионной полимеризации (под влиянием каталитических количеств метилата натрия или металлического натрия).

Наиболее энергично полимеризуется простейший 2-нитро-1,3-бутадиен; введение метильной группы, особенно в нитровинильный остаток, замедляет скорость полимеризации, аналогично влияние второй метильной группы. Диены с блокированными обоими винильными группировками полимеризовать не удалось. Нитрополимеры-аморфные продукты со средним молекулярным весом 2000, растворимые в полярных растворителях.

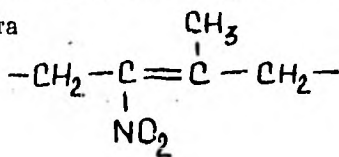
Все полимеры методом молекулярно-весового распределения были разделены на ряд фракций, которые исследовались методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах полимеров присутствуют характерные полосы сопряженной ( $1530 - 1519 \text{ см}^{-1}$ ,  $1347 - 1350 \text{ см}^{-1}$ ) и несопряженной нитрогруппы ( $1560 - 1545 \text{ см}^{-1}$ ,  $1382 - 1367 \text{ см}^{-1}$ ), а также полосы винильной группировки ( $1663 - 1680 \text{ см}^{-1}$ ,  $945 - 890 \text{ см}^{-1}$ ). Близость ИК-спектров всех полимеров говорит об однотипности их строения.

На основании ИК-, а также ЯМР-спектров можно заключить, что для полимерной цепи наиболее характерен образовавшийся в результате преимущественной 1,2-полимеризации фрагмент нитроэтана



В ЯМР-спектре присутствует достаточно интенсивный сигнал ( $\delta = 5,80$  м.д.), типичный для винильных протонов. С увеличением молекулярного веса наблюдается заметный рост сигнала от протонов метиленовой группы ( $\delta = 3,40$  м.д.), что говорит о присутствии в полимерной цепи фрагмента



как следствие 1,4-полимеризации.

### В В В О Д Н

1. Разработан общий метод синтеза 2-нитро-1,3-алкадиенов, заключающийся в конденсации нитриевых солей нитроаллилов с параформом и последующей дегидратации в процессе нейтрализации солей образовавшихся нитроспиртов.
2. На основании анализа ИК- и УФ-спектров высказано предположение о преобладающем сопряжении в нитровинильном остатке нитродиена.
3. Исследование спектров ЯМР, дипольных моментов и масштабных моделей 2-нитро-1,3-алкадиенов показало присутствие значительной доли S-цис формы в конформационном равновесии.

4. Наличие  $S$ -цис формы у 2-нитро-1,3-алкадиенов и активирующий эффект винильной группы объясняют их способность димеризоваться и активность как диенов и, в особенности, как диенофилов в обычных реакциях диенового синтеза.
5. Результаты ароматизации димеров показали, что основными продуктами димеризации 2-нитро-1,3-алкадиенов являются 1,4-динитро-1-циклогексены.
6. 2- и 3-нитро-1,3-алкадиены в условиях анионной полимеризации образуют полимеры (средний молекулярный вес 2000), возникшие в результате преобладающего 1,2-присоединения по нитровинильному остатку.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Д.И.Алексиев, Э.С.Липина, XXI Герценовские чтения, тезисы докладов, Ленинград, 1968 г., стр.48.
2. Д.И.Алексиев, В.В.Перекалин, Э.С.Липина, XXII Герценовские чтения, тезисы докладов, Ленинград, 1970 г., стр.68.