

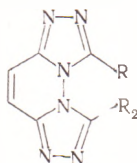
УДК 547.85.29 : 541.636 : 543.422.25

ХИМИЯ

Ю. Н. ШЕЙНКЕР, академик И. Я. ПОСТОВСКИЙ, Б. К. САДЫБАКАСОВ,
Л. Е. ДЕЕВ, И. Б. ЛУНДИНА

О ПРОСТРАНСТВЕННОМ СТРОЕНИИ 3- И 3,6-ЗАМЕЩЕННЫХ БИС-S-ТРИАЗОЛО[4,3-*b*, 3', 4'-*f*]ПИРИДАЗИНОВ

Ранее расчетом по методу МОХ было показано (¹), что в гетерофенантреноидных соединениях бис-S-триазоло[4,3-*b*, 3', 4'-*f*]пиридазинах (I—V) 9, 10-двойная связь, подобно тому, как в фенантрене, до некоторой степени локализована; порядок связи, в зависимости от заместителя, 0,71—0,80, в фенантрене — соответственно 0,77.



I— $R_1=CH_3$, $R_2=H$; II— $R_1=R_2=CH_3$; III— $R_1=C_6H_5$, $R_2=H$; IV— $R_1=C_6H_5$, $R_2=CH_3$; V— $R_1=R_2=C_6H_5$.

С этими данными согласуется легкость окислительной деструкции соединений II, IV, V по этой связи. Удлинение связи 9, 10 и близость заместителей в положениях 3 и 6 позволяют предположить, что из-за пространственных трудностей заместители типа C_6H_5 не могут быть копланарны гетероциклическому скелету и при достаточном объеме заместителей должно наблюдаться искажение валентных углов.

Изучение такого случая пространственных трудностей представляет интерес для стереохимии и, поскольку в отличие от 4,5-замещенных фенантрена соответствующие замещенные бис-S-триазолопиридазина могут быть получены из доступных производных пиридазина (²), нами предпринято исследование пространственного строения соединений I—V с использованием метода п.м.р.

В плоской модели молекулы III ван-дер-ваальсовы радиусы фенильного кольца и атома водорода при C-6 заметно перекрываются*. Перекрывание уменьшается при повороте фенильного кольца вокруг связи C—C и практически исчезает при повороте на угол α , больший 80° . В спектрах п.м.р. этого соединения сигнал протона, связанного с гетероциклическим кольцом, смещен в область сильного поля на величину 1,4 м.д. по сравнению с сигналом аналогичного протона соединения I (табл. 1). Этот факт хорошо согласуется с выводом фенильного кольца из плоскости гетероцикла и экранированием гетероциклического протона фенильным кольцом.

Для определения угла поворота фенильного кольца относительно плоскости гетероцикла из данных п.м.р. нами при помощи таблиц С. Джонсона и Ф. Бови (³) был рассчитан ряд значений вкладов экранирования $\Delta\delta$, вно-

* При оценке расстояний триазольные циклы принимались за правильные пятиугольники со стороной 1,39 Å; межатомное расстояние N—N, отделяющее триазольные циклы друг от друга, считалось равным 1,40 Å, а длина двойной связи в шестичленном цикле — 1,38 Å; ван-дер-ваальсовы радиусы атома водорода и толщина фенильного кольца принимались равными соответственно 1,2 и 3,2 Å (⁴).

симых кольцевыми токами фенильного заместителя, для углов поворота последнего в интервале от 0 до 90°. Сравнение рассчитанных величин вкладов с экспериментальными разностями химических сдвигов гетероциклического протона (H-6) в спектрах соединений I и III показало, что совпадение наблюдается при угле 80° (табл. 1). Как уже указывалось

Таблица 1

Соединение	R ₁ , R ₂	δ	α°	$\Delta\delta^*$	φ°	$\Delta\delta$
I	CH ₃	2,94	0	0,95	0	-2,97
	H	9,83	30	0,42	5	-1,91
II	CH ₃	2,92	45	-0,39	10	-1,36
III	C ₆ H ₅	7,75	60	-1,03	11	-1,25
	H	8,40	70	-1,23	12	-1,13
IV	C ₆ H ₅	7,70	80	-1,40	13	-1,03
	CH ₃	1,65	90	-1,50	14	-0,96
V	C ₆ H ₅	7,20			15	-0,91

* Знак минус перед величинами вкладов в экранирование протонов указывает на смещение сигнала в область сильного поля.

выше, именно при таком повороте ван-дер-ваальсовы радиусы атома водорода и фенильного кольца свободно укладываются на расстоянии, отделившем заместители друг от друга.

В спектрах метил-фенильного производного (соединение IV) сигнал метильной группы также оказывается смещенным в область сильного поля на величину 1,3 м.д. по сравнению с сигналом метильных протонов соединения I и II. Рассмотрение молекулярных моделей соединения IV показывает, что перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов заместителей наблюдается для всех углов поворота фенильного кольца, включая поворот на 90°. Это перекрывание может быть устранено лишь за счет искажения валентных углов. Для упрощения рассмотрения мы допустили, что искажение локализуется только на углах между связями C—C, связывающими заместители с гетероциклом, и связями C—N гетероцикла. Предполагалось также, что искажение этих углов одинаково для обоих заместителей и локализуется в плоскости гетероцикла. При этих допущениях перекрывание устраняется при отклонении каждой из связей C—C от исходного положения * на угол $\varphi \approx 13^\circ$ (при $\alpha = 90^\circ$).

С другой стороны, расчет экранирования фенильным кольцом показывает, что экспериментальное значение вклада в экранирование протонов метильной группы хорошо согласуется с вычисленным при угле отклонения связей C—C от исходного положения равном 10—11° (при $\alpha = 90^\circ$) (см. табл. 1). Как видно, значение угла φ , полученное при использовании данных п.м.р., весьма близко к найденному на основании рассмотрения ван-дер-ваальсовых радиусов.

В дифенильном производном (соединение V) также следует ожидать существенного искажения молекулы из-за стерических препятствий. Рассмотрение и расчет моделей показывает, что перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов фенильных колец должно устраняться при $\alpha = 90^\circ$ и $\varphi = 12,5^\circ$. В спектре п.м.р. этого соединения сигналы фенильных протонов смещены в среднем на 0,5 м.д. в область сильного поля по сравнению с аналогичными сигналами в соединениях III и IV. В наибольшем согласии с этим значением находятся вклады в экранирование, рассчитанные при $\alpha = 90^\circ$ и $\varphi = 12^\circ$ (табл. 2).

* За исходное принималось направление, совпадающее с биссектрисой угла N—C—N.

Т а б л и ц а 2

Φ°	$\Delta\delta$		
	о-протоны	n-протоны	m-протоны
0	-0,53	0,95	0,11
5	-0,59	0,04	-0,19
10	-0,39	-0,31	-0,37
12	-0,40	-0,39	-0,40
15	-0,35	-0,38	-0,38
20	-0,26	-0,35	-0,30

Таким образом, независимое рассмотрение как пространственных моделей так и спектров п.м.р. позволяет прийти к выводу, что в ряду изученных соединений стерические затруднения обуславливают практическую ортогональность фенильных колец и гетероциклического скелета и заметное искажение (для соединений IV и V) валентных углов. Измерения, проведенные в интервале температур от комнатной до 170° С, показали, что существенного изменения формы сигналов и их положения на

спектре не наблюдается, на основании чего можно сделать вывод о сравнительно жесткой структуре молекул исследуемого ряда соединений.

Спектры п.м.р. соединений были получены на спектрометре 4Н-100 («JEOL», Япония) с рабочей частотой 100 Мгц. В качестве растворителя использовался *d*₆-диметилсульфоксид. Эталон — внутренний, гексаметилдисилоксан.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
27 IX 1973

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Лундина, Л. Е. Деев и др., Хим. гетероцикл. соед., № 2, 285 (1973).
² A. Pollak, M. Tisler, Tetrahedron, 22, 2073 (1966). ³ Дж. Эмсли, Дж. Финей
Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 1, М., 1968. ⁴ Справоч-
ник химика, 1, Л., 1971; Methoden der organischen Chemie, 3, Stuttgart, Teil 1, 1955
S. 544.