

УДК 541.67+547.792.3

ХИМИЯ

В. В. МАКАРСКИЙ, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,  
В. П. ФЕШИН, В. А. ЛОПЫРЕВ, Н. И. БЕРЕСТЕННИКОВ,  
Е. Ф. ШИБАНОВА, Л. И. ВОЛКОВА

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ХЛОР-1,2,4-ТРИАЗОЛА МЕТОДОМ Я. К. Р.**

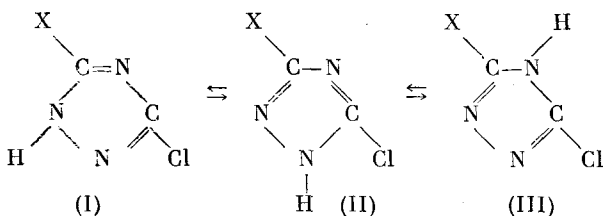
Эзо-галогенпроизводные 1,2,4-триазола стали доступны лишь сравнительно недавно. Тем не менее N-галоген-1,2,4-триазолы уже нашли применение в качестве прекрасных галогенирующих агентов, 3-хлор-1,2,4-триазол рекомендован как стабилизатор полихлоролефинов и т. д. Перспективность практического применения этих соединений побудила нас детально изучить электронное строение C- и N-хлор-1,2,4-триазолов весьма эффективными для этой цели радиоспектроскопическими методами. Кроме того, изучение электронной структуры 1,2,4-триазола и его производных представляет большой интерес для теории химического строения гетероциклических соединений.

Таблица 1

Частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  при 77° К ( $\nu^{77}$ ) 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола (II)

№	X	$\nu^{77}$ , Мгц	c/u	$\nu^{77}_{\text{ср.}}$ , Мгц	№	X	$\nu^{77}$ , Мгц	c/u	$\nu^{77}_{\text{ср.}}$ , Мгц
1	H	37,007	2	37,076	5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	36,375	7	36,375
2	CH <sub>3</sub>	37,111	5	36,871	6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36,800	2	36,800
		36,608	1,5		7	H <sub>2</sub> NCO	37,098	10	37,098
		36,753	1,5		8	CH <sub>3</sub> OOC	37,629	5	37,629
		36,995	1,5		9	Cl	37,322	4	38,347
3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	37,130	1,5	36,777			38,085	18	
		36,777	10			38,203	10		
4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	36,60	1,5	36,60			38,899	10	

В данном сообщении приводятся результаты изучения методом я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола (табл. 1). Для молекул этих соединений в растворе возможны три таутомерные структуры:



В кристаллическом состоянии миграция протона от одного атома азота к другому маловероятна. Поэтому в кристаллической решетке 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазолов, по-видимому, должна находиться преимущественно одна энергетически наиболее выгодная таутомерная форма. Это подтверждается спектрами я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  изученных соединений, которые состоят из одиночных линий или групп линий с небольшим расщеплением (табл. 1).

Частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  атомов хлора, находящихся в  $\alpha$ -положении к атомам азота пиридинового и пиррольного типов, существенно различаются. Так, например, частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  1-метил-4-хлоримидазола ( $\nu^{77} = 35,034$  Мгц) значительно ниже, чем у 1-метил-5-хлоримидазола ( $\nu^{77} = 36,922$  Мгц) (1). Частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  атома хлора, находящегося в положении 4 1- и 2-метил-4,5-дихлордимидазола, также имеют существенно меньшее значение, чем частоты атома хлора в положении 5 (1). Такое различие спектроскопического проявления атомов хлора в положениях 4 и 5 имидазольного кольца объяснено асимметричной структурой с водородными связями между протоном пиррольного атома азота одной молекулы и пиридиновым атомом азота другой (1). Однако возможно и другое, на наш взгляд, более реальное объяснение.

При исследовании соединений, содержащих фрагмент  $\text{Cl} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \text{M}$ , нами

обнаружена следующая закономерность. Если М является атомом, обладающим вакантными  $d$ -орбиталями, то частота я.к.р. атома хлора с указанной группировкой выше, чем в случае соответствующего органического аналога ( $\text{M}=\text{C}$ ). Если же М — атом, обладающий неподеленными парами электронов, то, наоборот, частота я.к.р. оказывается ниже, чем у соответствующего хлорпроизводного с  $\text{M}=\text{C}$  (2, 3). Более глубокий анализ спектров я.к.р. и данных других методов исследования соединений подобного типа привел к выводу, что закономерность в изменении их частот я.к.р. имеет еще более общий характер и связана, прежде всего с электроотрицательностью атома М. Обнаруженной закономерности подчиняются спектры я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  всех хлорпроизводных азотсодержащих гетероциклических соединений (3). Большие различия частот я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  атомов хлора в  $\alpha$ -положении к атомам азота пиридинового и пиррольного типов в хлорпроизводных 1- и 2-метилимидазолов также обусловлены, по-видимому, различной электроотрицательностью этих атомов азота. Подтверждением этому могут служить спектры я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  соединений рядов  $\text{ClCH}_2\text{OR}$  и  $\text{ClCOR}$  (4, 5). Частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  хлорангидридов  $\text{ClCOR}$  значительно ниже, чем у  $\alpha$ -хлорметиловых эфиров  $\text{ClCH}_2\text{OR}$ . В то же время в алифатических соединениях частота я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  атома хлора, связанного с более электроотрицательным  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода выше, чем связанного с менее электроотрицательным  $sp^3$ -гибридизованным углеродным атомом. Наблюдаемое соотношение частот я.к.р. соединений рядов  $\text{ClCH}_2\text{OR}$  и  $\text{ClCOR}$  обусловлено, по-видимому, более высокой электроотрицательностью карбонильного атома кислорода по сравнению с эфирным, что должно понижать частоту я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  хлорангидридов карбоновых кислот в соответствии с закономерностью, о которой говорилось выше.

В 1,2,4-триазольном кольце, как и в имидазольном, присутствуют атомы азота обоих типов — пиррольного и пиридинового. Поэтому величина частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола должна зависеть от того, в  $\alpha$ -положении к какому атому азота находится атом хлора. Следовательно, если в кристаллической решетке 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола присутствуют все три возможные таутомерные структуры молекул (I, II и III), то их спектры должны быть мультиплетными с большим расщеплением линий, что не наблюдается в действительности.

В 1,2,4-триазольном кольце находятся три атома азота, обладающие сравнительно высокой электроотрицательностью, которые повышают ча-

стоту я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола, по сравнению с соответствующими производными хлорбензола. Это согласуется со спектрами я.к.р. других хлорзамещенных азотсодержащих гетероциклических соединений с атомами хлора в  $\alpha$ -положении к атомам азота в кольце, частота я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  которых повышается при увеличении числа атомов азота в цикле (<sup>3</sup>).

Частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  всех 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола значительно выше, чем у других гетероциклических соединений, содержащих атом хлора в гем-положении к атомам азота пиридинового типа, например, у 2-хлорпиримидина ( $\nu_{\text{ср}}^{77} = 34,470$  Мгц) (<sup>6</sup>), производных 4-хлоримидазола (<sup>6</sup>) и т. д. Частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  большинства изученных соединений даже выше, чем у трихлортриазина ( $\nu_{\text{ср}}^{77} = 36,755$  Мгц) (<sup>6</sup>). В то же время, частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола близки частотам я.к.р. атомов хлора, находящихся в  $\alpha$ -положении к атому азота пиррольного типа хлорпроизводных имидазола (<sup>6</sup>). Из сказанного выше можно сделать вывод, что в исследованных нами 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола атом хлора находится в  $\alpha$ -положении к пиррольному атому азота 1,2,4-триазольного кольца, что отвечает

структурам II и III. Спектры п.м.р. (<sup>7</sup>) и рентгеноструктурный анализ (<sup>8, 9</sup>) показывают, что структура 1,2,4-триазола, аналогичная структуре III, при низких температурах отсутствует. Можно полагать, что структура III не характерна и для 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола. Следовательно, энергетически наиболее выгодной таутомерной формой 1,2,4-триазола и его 5-хлор-3-замещенных является структура II. (Структура же 3-нитро-1,2,4-триазола и его производных, согласно результатам изучения их дипольных моментов в диоксане, аналогична структуре I (<sup>10</sup>)).

Спектр я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  3,5-дихлор-1,2,4-триазола мультиплетен. В спектре можно выделить две пары линий: два одиночных сигнала ( $\nu^{77} = 38,899$  и  $38,085$  Мгц) и два дублета с небольшим (несколько гц) расщеплением (в табл. 1 даны средние значения их частот я.к.р.:  $\nu^{77} = 38,203$  и  $37,322$  Мгц). Предполагая для этого соединения структуру II, по аналогии с хлорзамещенными 1 и 2 метилимидазола (<sup>1</sup>), одиночные линии с более высоким значением частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  в его спектре следует приписать атомам хлора в положении 5 1,2,4-триазольного кольца, а два дублета с более низким средним значением частоты я.к.р. — атому хлора в положении 3. Судя по соотношению интенсивностей двух одиночных линий ( $\sim 1:2$ ) и двух дублетов ( $\sim 1:2$ ), в элементарной ячейке кристалла 3,5-дихлор-1,2,4-триазола находятся шесть молекул.

Поскольку кольцо 1,2,4-триазола имеет секстет  $\pi$ -электронов, а его производные обладают ароматическими свойствами, следовало ожидать, что частота я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола будет коррелироваться с константами Гаммета (для производных 1,2,4-триазола наблюдается корреляция между величинами  $\rho K_a$  и  $\sigma_m$  (<sup>11</sup>), а химические сдвиги протонов в положении 5 3-замещенных 1,2,4-триазола и разность между химическими сдвигами этих протонов в 3-замещенных и незамещенном 1,2,4-триазоле коррелируются с константами  $\sigma_p$  (<sup>12</sup>)). Однако частоты я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  изученных соединений в целом не коррелируются с величинами

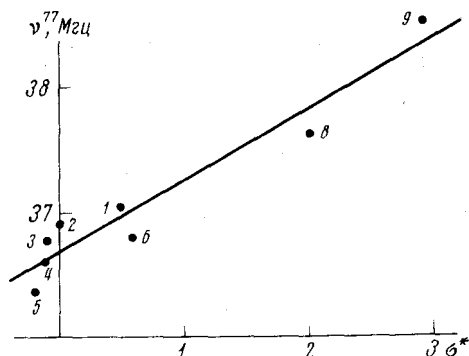


Рис. 1. Корреляция между частотами я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu^{77}$ ) 3-замещенных 5-хлор-1,2,4-триазола и индукционными константами Тафта ( $\sigma^*$ ) заместителей. Номера точек соответствуют нумерации соединений в табл. 1

$\sigma_m$  или  $\sigma_p$ , хотя такая корреляция, возможно, существует для заместителей с положительным значением  $\sigma_m$ . В то же время наблюдается удовлетворительная корреляция между частотами я.к.р.  $^{35}\text{Cl}$  и индукционными константами Тафта заместителей X ( $\nu^{77}=36,684+0,54\sigma^*$ ;  $r=0,97$ ) (см. рис. 1). Возможно, что и здесь для 3-алкил-5-хлор-1,2,4-триазолов существует собственная корреляционная зависимость между величинами  $\nu^{77}$  и  $\sigma^*$ , однако, из-за недостаточного количества экспериментальных данных делать какие-либо определенные выводы о зависимости между величинами  $\nu^{77}$  и  $\sigma$ -константами заместителей X в исследованном ряду производных 5-хлор-1,2,4-триазола преждевременно.

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
10 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов и др., ДАН, т. 179, 102 (1968). <sup>2</sup> М. Г. Воронков, В. П. Фешин и др., ДАН, т. 212, 395 (1973). <sup>3</sup> M. G. Voronkov, V. P. Feshin et al., In: Advances in Nuclear Quadrupole Resonance, v. 2, Pisa, 1974. <sup>4</sup> М. Г. Воронков, В. П. Фешин и др., Изв. АН ЛатвССР, № 2, 35 (1970). <sup>5</sup> М. Г. Воронков, В. П. Фешин и др., ДАН, т. 212, 618 (1973). <sup>6</sup> Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1972. <sup>7</sup> L. T. Creagh, P. Truitt, J. Org. Chem., v. 33, 2956 (1968). <sup>8</sup> H. Deuschl, Ber., Bunsengesel. Phys. Chem., v. 69, 550 (1965). <sup>9</sup> P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, Acta crystallogr., v. 25, 135 (1969). <sup>10</sup> М. С. Певзнер, Е. Я. Федорова и др., Хим. гетероцикл. соед., № 2, 275 (1971). <sup>11</sup> C. F. Kröger, W. Freiberg, Z. Chem., v. 10, 381 (1965). <sup>12</sup> W. Freiberg, C. F. Kröger, R. Radeglia, Tetrahedron Letters, № 16, 2109 (1967).