

УДК 541.67+547.77

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ДВУМЯ СОСЕДНИМИ АТОМАМИ АЗОТА

### III\*. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛ-, АРИЛ- И НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

С. А. Гиллер, И. Б. Мажейка, И. И. Грандберг

Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*Поступило 15 X 1964*

Измерены дипольные моменты двенадцати алкил- и арилпроизводных пиразола. Установлено, что величины их дипольных моментов в основном определяются пиразольным кольцом. Фенильная группа по отношению к пиразольному ядру является слабым донором электронов. Установлено, что под влиянием сильных электроноакцепторных заместителей, например нитрогруппы, электронное облако пиразольного цикла сильно поляризуется по направлению к электроноакцептору.

В предыдущем сообщении<sup>1</sup> описаны результаты измерения дипольного момента пиразола (I) и на основании валентного состояния атомов азота в молекуле I и рентгенографических измерений ее геометрии<sup>2</sup> векторно рассчитан угол, образуемый суммарным вектором дипольного момента со связью N—H ( $118^\circ 15'$ ).

В настоящей работе нами измерены дипольные моменты ряда производных пиразола с целью выяснения взаимного влияния заместителей и пиразольного кольца.

Для оценки полярности заместителей в различных положениях пиразольного цикла мы векторно рассчитали их дипольные моменты из значений дипольных моментов пиразола и соответствующих его производных, пользуясь вышеуказанным направлением суммарного вектора дипольного момента I и средними значениями валентных углов этой молекулы, указанных в работе<sup>2</sup>:  $\angle 1 = 110^\circ$ ;  $\angle 2 = 105,4^\circ$ ;  $\angle 3 = 113,2^\circ$ ;  $\angle 4 = 104^\circ$ ;  $\angle 5 = 108,6^\circ$ .

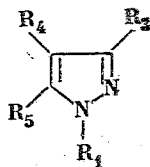


Значения дипольных моментов алкил- и арилзамещенных пиразолов свидетельствуют о том, что в этих соединениях, как и в производных имидазола<sup>3</sup>, величина дипольного момента в основном определяется моментом самого пиразольного цикла.

\* Сообщение II см.<sup>1</sup>.

Таблица I

## Дипольные моменты производных пиразола



Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	$\mu, D$
I	H	H	H	H	2,06 <sup>1</sup>
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	2,00
III	CH <sub>3</sub>	H	H	H	2,28
IV	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (H)	H	H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	2,26
V	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	2,30
VI	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,45
VII	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,30
VIII	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2,31
IX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,47
X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,48
XI	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	4,40
XII	H	CH <sub>3</sub> (Cl)	NO <sub>2</sub>	Cl(CH <sub>3</sub> )	5,92
XIII	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl	2,97

Введение фенильной группы в положение 1 в пределах ошибки опыта не меняет дипольного момента 1-фенилпиразола (II) по сравнению с I, хотя заметно уменьшает основность II по сравнению с I<sup>4</sup>. Уменьшение основности, очевидно, является следствием удлинения цепи сопряжения и, следовательно, делокализации неподеленной электронной пары атома азота 2 по обоим циклам. Возможно, что при этом происходит определенное перемещение электронной плотности в сторону фенильного цикла, что должно вызывать в известной мере уменьшение дипольного момента II по сравнению с I. Однако такое снижение дипольного момента экспериментально не установлено (вследствие некоторой ассоциации молекул I оно может остаться незамеченным).

Введение в положение 1 метильной группы несколько увеличивает дипольный момент соединения III по сравнению с I. Это увеличение можно объяснить электронодонорным действием метильной группы и частично нарушением водородных связей, существующих между молекулами I. Векторное вычисление дает для момента метильной группы в соединении III величину 0,41 D, что близко к моменту метильной группы в толуоле, т. е. 0,37 D.

Фенильная группа в положении 3 (5) влияет на величину дипольного момента заметнее, чем в положении 1. Как известно, вследствие быстрого обмена протоном между обоими атомами азота нельзя отличить друг от друга 3- или 5-замещенные пиразолы, не замещенные у атома азота. Если у атома азота в положении 1 находится какой-либо заместитель, подобный обмен невозможен и можно выделить 1,3- и 1,5-дизамещенные пиразолы. Из величин дипольных моментов 1-метил-3-фенилпиразола (V) и 1-метил-5-фенилпиразола (VI) следует, что фенильная группа влияет на величину дипольного момента из положения 5 и практически не влияет из положения 3 (дипольный момент V практически не отличается от момента III). Векторно рассчитанная величина дипольного момента фенильной группы в VI составляет 0,18 D, причем момент обращен от фенильного кольца к пиразольному. Очевидно, соседний положительно заряженный атом азота (в положении 1) в некоторой

Таблица 2

Данные определения дипольных моментов производных пиразола

Соединение	f, мол. доли	$\varepsilon$	d	$P_{общ},$ см <sup>3</sup>	$MR,$ см <sup>3</sup>	$P_{ор},$ см <sup>2</sup>	$\mu, D$
II	0,000000	2,2740	0,8735	127,17	44,12	83,05	2,00
	0,001063	2,2807	0,8743				
	0,001692	2,2849	0,8749				
	0,005603	2,3057	0,8757				
	0,008048	2,3202	0,8760				
III	0,001844	2,2875	—	131,58	23,44	108,14	2,28
	0,002128	2,2895	0,8736				
	0,003506	2,2999	0,8737				
	0,003728	2,3009	0,8738				
	0,004733	2,3082	0,8740				
IV	0,001858	2,2864	0,8746	151,47	44,86	106,61	2,26
	0,002893	2,2911					
	0,003881	2,2968					
	0,004945	2,2999					
V	0,001260	2,2838	0,8740	158,15	47,94	110,21	2,30
	0,002348	2,2927	0,8743				
	0,003011	2,2968	0,8746				
VI	0,001255	2,2849	0,8740	172,64	47,94	124,70	2,45
	0,002492	2,2963	0,8744				
	0,004005	2,3082	0,8744				
VII	0,000902	2,2797	0,8743	176,57	66,82	109,75	2,30
	0,000997	2,2833	0,8741				
	0,001269	2,2844	0,8746				
	0,001555	2,2870	0,8746				
VIII	0,002758	2,2903	0,8739	139,54	28,10	111,44	2,31
	0,003423	2,2913	0,8738				
	0,004989	2,2966	0,8743				
	0,006702	2,3015	0,8744				
IX	0,001860	2,2922	0,8748	218,18	90,93	127,25	2,47
	0,002168	2,2942	0,8751				
	0,002444	2,2962	0,8759				
X	0,000709	2,2802	0,8742	195,13	67,60	127,53	2,48
	0,001326	2,2864					
	0,002429	2,2961					
	0,002873	2,2997					
XI	0,000514	2,2884	—	451,45	48,40	403,05	4,40
	0,000690	2,2926	—				
	0,000792	2,3003	0,8740				
	0,000899	2,2993	0,8743				
	0,004159	2,3880	0,8766				
XII	0,000738	2,3107	0,8744	762,81	34,11	728,70	5,92
	0,000993	2,3215	0,8747				
	0,001141	2,3291	0,8748				
	0,001159	2,3246					
XIII	0,001737	2,2900	0,8736	155,51	32,83	122,68	2,43
	0,002452	2,2936	0,8742				
	0,003298	2,2967	0,8750				
	0,004816	2,3127	0,8776				

мере оттягивает подвижное  $\pi$ -электронное облако фенильного кольца, хотя обычно фенильная группа является слабым акцептором электронов.

Введение в молекулу **IV** второй фенильной группы в положение 3 не меняет дипольного момента (см. соединение **VII**).

На величину дипольного момента ядра пиразола фенильные и метильные группы в положениях 3 и 5 влияют аналогично (см. соединения **VII** и **VIII**), хотя по данным<sup>4, 5</sup>, фенильные группы в **VII** являются электроноакцепторами, а метильные в **VIII** — электронодонорами.

Введение третьей фенильной группы в положение 1 вызывает некоторое увеличение дипольного момента 1,3,5-трифенилпиразола (**IX**) по сравнению с 3,5-дифенилпиразолом. Из построения модели Стюарта—Бриглеба для молекулы **IX** видно, что в этом случае имеет место нарушение копланарности фенильных колец в положениях 1 и 5 вследствие их большого объема.

Такое же нарушение копланарности наблюдается у 1,5-дифенил-3-метилпиразола (**X**). И здесь замещение фенильной группы в положении 3 на метильную не вызывает изменения дипольного момента **X** по сравнению с 1,3,5-трифенилпиразолом.

Векторно рассчитанный дипольный момент 1-*n*-нитрофенилпиразола (**XI**) — дипольный момент *n*-нитрофенильного заместителя принят равным 3,95 *D* — равен 2,36 *D*. Экспериментальное значение дипольного момента 4,40 *D*.

Столь большая разница между рассчитанным и найденным дипольным моментом свидетельствует об очень большой поляризуемости пиразольного цикла под влиянием сильного электроноакцептора. Такая сильная поляризуемость наблюдалась также у имидазольного цикла под влиянием *n*-нитрофенильного заместителя<sup>6</sup>. В молекуле **XI** поляризация пиразольного цикла настолько сильна, что центр отрицательных зарядов передвинут в сторону нитрофенильного заместителя и дипольный момент пиразольного цикла меняет направление в сторону нитрогруппы.



Большое значение дипольного момента наблюдается также у 3(5)-хлор-4-нитро-5(3)-метилпиразола (**XII**). Очевидно, у этого соединения также имеется сильная поляризация с перемещением электронной плотности к нитрогруппе, т. е. при переходе от **XI** к **XII** происходит изменение направления дипольного момента пиразольного цикла.

В молекуле 1-*n*-нитрофенил-3-метил-4-нитро-5-хлорпиразола (**XIII**), содержащей две расположенные друг против друга нитрогруппы, подобная поляризация уменьшена и поэтому дипольный момент **XIII** значительно меньше.

Все измерения проводились в бензольных растворах при 25°. Методика эксперимента и очистки бензола описана ранее<sup>7</sup>.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Гиллер, И. Б. Мажейка, И. И. Грандберг, ХГС, 1965, № 1, 103.
2. W. W. Ehrlich, Acta Cryst., 1960, 13, 946.
3. В. И. Минкин, О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, А. М. Симонов, ЖФХ, 1962, 36, 470.
4. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 1962, 32, 1556.
5. И. И. Грандберг, ЖОХ, 1963, 33, 504.
6. О. А. Осипов, А. М. Симонов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, ЖФХ, 1962, 36, 1466.
7. И. Мажейка, Л. Авота, Г. Соколов, С. Гиллер, ЖОХ, 1964, 34, 3380.

DISTRIBUTION OF ELECTRON DENSITY IN HETEROCYCLIC SYSTEMS  
WITH TWO VICINAL NITROGEN ATOMS

III. DIPOLE MOMENTS OF SOME ALKYL-, ARYL- AND NITRO-DERIVATIVES  
OF PYRAZOLE

S. A. Hiller, I. B. Mažeika, I. I. Grandberg

Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences, Latvian SSR, Riga  
M. V. Lomonosov Moscow State University

Received October 15, 1964

Dipole moment measurements of twelve alkyl- and aryl-pyrazoles have been made in benzene solutions at 25°.

It was found that in the alkyl- and aryl-derivatives of pyrazole the magnitude of dipole moments is mainly determined by the pyrazole cycle.

The phenyl group is a weak electron donor in respect to the pyrazole ring. Under the effect of strong electron acceptor substituents, e. g., the nitro group, the electronic cloud of the pyrazole cycle is heavily polarized in the direction of the electron acceptor.