

УДК 541.67+547.772

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ДВУМЯ СОСЕДНИМИ  
АТОМАМИ АЗОТА

II.\* ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПИРАЗОЛА

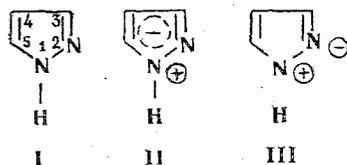
С. А. Гиллер, И. Б. Мажейка, И. И. Грандберг

Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, Рига.  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 15 X 1964

Определен дипольный момент пиразола, оказавшийся хорошо совпадающим с векториально вычисленным. На основе векторного расчета определен угол, образуемый дипольным моментом молекулы со связью N—H, равный  $118^{\circ} 15'$ .

В предыдущем сообщении<sup>1</sup> рассмотрены дипольные моменты производных пиридазина. В этой работе они сопоставлены с моментами пятичленных гетероциклов, также содержащих два соседних атома азота, основным представителем которых является пиразол. Дипольный момент пиразола был измерен методом гетеродинных биений и сопоставлен с имеющимися в литературе данными. Было установлено также его направление.



По аналогии с имидазолом и его производными<sup>2</sup> можно ожидать наличия заметной поляризуемости и изменения направления момента и у пиразольного цикла под влиянием поляризующего заместителя.

Вследствие этого расчет направления дипольного момента пиразола (I), исходя из экспериментально найденных моментов молекулы самого пиразола и какого-либо его производного, при известном значении момента заместителя не представлялся возможным.

Поэтому мы сопоставили экспериментально найденную величину дипольного момента с векторно рассчитанной и на основании этого установили направление суммарного дипольного момента молекулы.

При расчете приняты следующие допущения.

1. Атом азота в положении I, образующий две эндоциклические и одну экзоциклическую  $\sigma$ -связи, подобно атому азота в пирроле, поставляет в ароматический секстет цикла свою неподеленную пару электронов и имеет дробный положительный заряд. Дипольный момент, завися-

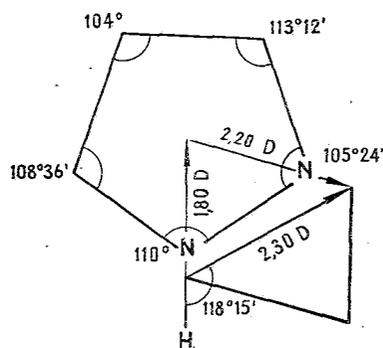
\* Сообщение I см.<sup>1</sup>

ший от наличия атома азота в положении 1, принимался равным моменту пиррола ( $1,80 D$ ), с направлением от азота к центру цикла.

2. Атом азота в положении 2, образующий две эндоциклические  $\sigma$ -связи, поставляет в ароматический секстет молекулы свой третий валентный электрон. Неподделенная пара электронов в ароматическом секстете не участвует. Таким образом, атом азота 2 в I, подобно азоту в пиридине и пиридазине, имеет дробный отрицательный заряд. Дипольный момент, зависящий от атома азота 2, принимался равным моменту пиридина ( $2,20 D$ ) с направлением от центра цикла к атому азота.

3. Молекула I, в соответствии с данными рентгенографического исследования<sup>3</sup>, рассматривалась как плоский пятиугольник со средними значениями углов, указанными на рисунке.

4. В отличие от<sup>3</sup> связь N—H принималась копланарной с кольцом, поскольку расположение водородного атома рентгенографически нельзя точно установить, а более надежные в этом отношении электронографические данные доказывают копланарность цикла с N-метильной группой у производных пиррола и тетразола<sup>4, 5</sup>.



Валентные углы и распределение векторов составляющих дипольного момента пиррола.

Проведенный таким образом расчет дипольного момента молекулы пиррола приводит к величине  $2,38 D$ , а угол, образуемый дипольным моментом со связью N—H, составляет  $118^\circ 15'$ .

По литературным данным, дипольный момент I в бензоле при  $20^\circ$  равен  $1,46 D^6$ , при  $25^\circ$   $1,57 D^7$ , в диоксане при  $20^\circ$   $2,19 D^6$ .

Найденный нами экспериментально дипольный момент I при  $25^\circ$  в бензоле составляет  $2,06 D$ , в диоксане —  $2,33 D$ . Столь низкое значение дипольного момента исключает предположенное Хюккелем для I строение биполярного иона II или III<sup>6, 8</sup>, в чем также сомневались и авторы работы<sup>7</sup>. Дипольный момент в бензоле несколько понижен по сравнению с диоксаном, по-видимому, из-за некоторой ассоциации молекул за счет водородных связей.

Полученная нами экспериментальная величина дипольного момента I в бензоле заметно превышает приведенную в литературе<sup>6-8</sup>. Причиной этого может быть ассоциация молекул I за счет водородных связей с образованием циклических димеров и тримеров. Такая ассоциация сильно зависит от концентрации, что доказано инфракрасной спектроскопией<sup>9</sup> и криоскопическими определениями молекулярного веса<sup>6</sup>. В более концентрированных растворах ( $f=0,044-0,066^7$  или  $f=0,092-0,11^6$ ) подобная ассоциация может понижать найденную величину дипольного момента. Мы работали при концентрациях  $f=0,0026-0,0057$ . Кроме того, было повторено одно из измерений при концентрации, близкой к указанной в<sup>7</sup>, и были получены сходные результаты.

Найденная нами величина дипольного момента I в диоксане совпадает в пределах ошибки опыта с векториально вычисленной. Близкое совпадение, возможно, является в определенной степени случайным, так как при расчете допущены следующие упрощения:

1) момент, зависящий от атома азота 2, принят равным моменту пиридина, несмотря на то, что в шестичленном цикле должно существовать другое распределение зарядов на атомах углерода и азота, опреде-

ляющее величину дипольного момента. Кроме того, в молекуле пиридина валентный угол у атома азота равен  $117^{\circ} 10'$ , а соответствующий угол у атома азота 2 в молекуле I равен  $105,4^{\circ} 3'$ . Сильно влиять на величину дипольного момента это не должно, так как изменение валентного угла несколько изменит в основном  $\sigma$ -момент, составляющий меньшую часть общего момента, согласно расчетам по методу молекулярных орбит<sup>11</sup>;

2) не учтено взаимное влияние обоих атомов азота;

3) не учтено неравномерное распределение электронной плотности на атомах углерода, поскольку дробный положительный заряд на углероде 4 является меньшим, чем на остальных двух атомах углерода. На это указывает относительная реакционная способность названного атома при электрофильных атаках<sup>12-14</sup>.

Данные определения дипольного момента пиразола при  $25^{\circ}$

Растворитель	$f$ , мол. доли	$\epsilon$	$d$	$P_{\text{общ}}$ , см <sup>3</sup>	$MR$ , см <sup>3</sup>	$P_{\text{ор}}$ , см <sup>3</sup>	$\mu$ , D
Диоксан . . . . .	0,005599	2,2762	1,0245	132,83	18,98	113,85	2,33
	0,005525	2,2715	1,0244				
	0,003719	2,2617	—				
	0,002787	2,2580	1,0247				
	0	2,2352	1,0243				
Бензол . . . . .	0,005651	2,3037	0,8746	107,09	18,98	88,11	2,06
	0,004496	2,2964	0,8740				
	0,003142	2,2912	0,8739				
	0,002664	2,2876	—				
	0	2,2740	0,8735				
	0,051571	2,4223	0,8803				
0,05400	2,4456	0,8816	63,42				

Несмотря на указанные упрощения, вычисленная величина дипольного момента пиразола хорошо совпадает с экспериментально найденной. Важно отметить, что полученная расчетом величина угла дипольного момента относительно связи N—H  $118^{\circ} 15'$  хорошо совпадает со значением этого угла  $116^{\circ} 30'$ , вытекающим из расчетов по методу молекулярных орбит<sup>15</sup>.

Таким образом, указанным в настоящей работе путем удалось с достаточной в первом приближении степенью точности вычислить величину и направление дипольного момента пиразола.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений и очистка бензола аналогична описанным<sup>1</sup>.

Диоксан очищался от примеси ацетала кипячением с 1*N* соляной кислотой, с обратным холодильником в течение 7 часов при одновременном пропускании через него воздуха. После этого удалялись перекиси встряхиванием с хлористым оловом. Затем диоксан обрабатывался KOH, и водный слой отделялся. После сушки над едким кали диоксан перегонялся, дважды частично вымораживался, сушился над натрием и дважды перегонялся над последним. Очищенный диоксан хранился над натрием в темноте.

Пиразол синтезирован по методу Джонса<sup>16</sup> и очищен двухкратной возгонкой в вакууме (т. пл.  $70^{\circ}$ ).

Общая поляризация рассчитывалась по методу Гедерстранда. Сумма электронной и атомной поляризации принималась равной  $MR_D$ .

Авторы выражают глубокую благодарность д-ру хим. наук М. Е. Вольпину и канд. хим. наук Г. Н. Карцеву за ценные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Мажейка, Л. Авота, Г. Соколов, С. Гиллер, *ЖОХ*, 1964, **34**, 3380.
2. О. А. Осипов, А. М. Симонов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, *ЖФХ*, 1962, **36**, 1466.
3. H. W. W. Ehrlich, *Acta Cryst.*, 1960, **13**, 946.
4. Л. В. Вилков, П. А. Акишин, В. М. Преснякова, *ЖСХ*, 1962, **3**, 5.
5. J. H. Bryden, *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 874.
6. W. Hückel, J. Datow, E. Simmersbach, *Z. phys. Chem.*, 1940, **186 A**, 129.
7. K. A. Jensen, A. Friediger, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd.*, 1943, **20**, № 20.
8. W. Hückel, W. Jahnentz, *Ber.*, 1941, **74**, 652.
9. D. M. W. Anderson, J. L. Duncan, F. J. C. Rosotti, *J. Chem. Soc.*, 1961, 140.
10. J. R. de la Vega, H. F. Hamека, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3504.
11. A. J. Owen, *Tetrahedron*, 1961, **14**, 237.
12. Гетероциклические соединения, т. 5, ИЛ, М., 1961.
13. И. И. Грандберг, Л. И. Горбачева, А. Н. Кост, *ЖОХ*, 1963, **33**, 511.
14. И. И. Грандберг, Л. И. Горбачева, А. Н. Кост, Д. В. Сибирякова-Федотова, *ЖОХ*, 1963, **33**, 515.
15. R. D. Brown, M. L. Hefferman, *Austr. J. Chem.*, 1960, **13**, 49.
16. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3997.

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

##### II. DIPOLE MOMENT OF PYRAZOLE

S. Hiller, I. Mažeika, I. Grandberg

Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences,  
Latvian SSR, Riga

M. V. Lomonosov Moscow State University

Received October 10, 1964

The dipole moment of pyrazole has been determined in benzene (2,06 D) and in dioxane (2,33 D) at 25°. Vectorial calculation of the magnitude and direction of dipole moment are given. Good correlation has been found between experimental results, recorded vectorial data and those obtained by molecular orbital method.