

Ю. А. Стреленко, Т. И. Годовикова, Е. Л. Игнатьева<sup>а</sup>

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР <sup>14</sup>N И <sup>15</sup>N  
2-МЕТИЛ-4,5-ДИНИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛА И  
ЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИЛ-4(5)-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-  
ОКСИДОВ**

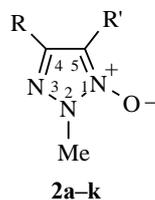
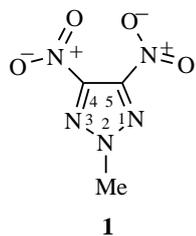
Анализ данных спектроскопии ЯМР <sup>14</sup>N и <sup>15</sup>N 2-метил-4,5-динитро-1,2,3-триазола и замещенных 2-метил-4(5)-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов показал возможность их применения для подтверждения структур изученных соединений.

**Ключевые слова:** 2-метил-4(5)-нитро-1,2,3-триазол-1-оксиды, нитрогруппа, N-оксидный фрагмент, триазольное кольцо, спектроскопия ЯМР, химические сдвиги сигналов <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N.

В природной смеси содержание изотопов азота <sup>14</sup>N составляет более 99%. Его чувствительность в спектроскопии ЯМР чуть ниже, чем у изотопа <sup>15</sup>N, но высокое природное содержание сполна компенсирует этот недостаток. Другой важной особенностью ядер <sup>14</sup>N является то, что они имеют спин, равный единице ( $J = 1$ ) и, следовательно, в отличие от ядер со спином  $J = 1/2$  (<sup>15</sup>N, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F и др.), обладают квадрупольным моментом. Взаимодействие ядерного квадрупольного момента <sup>14</sup>N с электронным окружением является самым эффективным механизмом ядерной релаксации. Из-за быстрой релаксации сигналы в спектрах ЯМР <sup>14</sup>N, как правило, сильно уширены ( $\Delta\nu_{1/2}$  – ширина сигнала на полувысоте достигает 1000 Гц и более) [1]. Эффективность квадрупольной релаксации в первую очередь зависит от симметрии электронного окружения (градиента электрического поля): чем выше симметрия, тем меньше градиент и тем меньше ширина сигнала атома <sup>14</sup>N [2, 3].

Таким образом, в спектроскопии ЯМР <sup>14</sup>N помимо химического сдвига имеется еще один параметр – ширина сигнала (время релаксации), который позволяет правильно относить сигналы в спектре и проливает свет на распределение зарядов в изучаемых молекулах. Настоящая работа посвящена выяснению основных закономерностей в изменении химических сдвигов и времени релаксации ядер <sup>14</sup>N гетероцикла и нитрогрупп в 2-метил-4,5-динитро-1,2,3-триазоле (**1**) и замещенных 2-метил-4(5)-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидах **2а–к**. Полученные данные спектроскопии ЯМР <sup>14</sup>N соединений **1** и **2а–к** представлены в таблице. При их анализе, в первую очередь, следует отметить, что в спектре ЯМР <sup>14</sup>N триазола **1** наблюдается только один узкий сигнал нитрогрупп, что однозначно свидетельствует о симметрии молекулы и нахождении метильной группы у второго атома азота гетероцикла. Симметрия молекулы подтверждается также совпадением сигналов атомов азота в положениях 1 и 3 в спектре ЯМР <sup>15</sup>N и сигналов атомов углерода в положениях 4 и 5 в спектре ЯМР <sup>13</sup>C.

Химические сдвиги (ХС) атомов  $^{14}\text{N}$  ( $\delta$ , м. д.) и ширина ( $\Delta\nu_{1/2}$ , Гц) сигналов в спектрах ЯМР  $^{14}\text{N}$  соединений **1** и **2a-k**

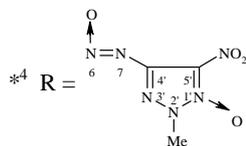


Соединение	Заместители R и R'	Атомы азота гетероцикла		Нитрогруппа (положение в цикле)	
		ХС $^{14}\text{N}^*$	$\Delta\nu_{1/2}$	ХС $^{14}\text{N}$	$\Delta\nu_{1/2}$
<b>1**</b>	4-NO <sub>2</sub>	N <sub>(2)</sub> -149.1	350	(4) -32.93	11
	5-NO <sub>2</sub>			(5) -32.93	11
<b>2a***</b>	4-NO <sub>2</sub>	N <sub>(1)</sub> -78.3	135	(4) -34.33	14
	5-NO <sub>2</sub>			(5) -40.18	7
<b>2b</b>	4-NH <sub>2</sub>	N <sub>(1)</sub> -83.9	120	(5) -30.42	37
	5-NO <sub>2</sub>				
<b>2c</b>	4-NO <sub>2</sub>	N <sub>(1)</sub> -97	>300	(4) -25.33	30
	5-NH <sub>2</sub>				
<b>2d</b>	4-NHCH <sub>3</sub>	N <sub>(1)</sub> -85	>300	(5) -30.73	25
	5-NO <sub>2</sub>				
<b>2e</b>	4-NO <sub>2</sub>	N <sub>(1)</sub> -95	400	(4) -25.6	45
	5-NHCH <sub>3</sub>	N <sub>(2)</sub> -150	500		
<b>2f</b>	4-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N <sub>(1)</sub> -83.7	120	(5) -30.55	20
	5-NO <sub>2</sub>				
<b>2g</b>	4-NO <sub>2</sub>	N <sub>(1)</sub> -100	350	(4) -25.44	37
	5-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N <sub>(2)</sub> -155	600		
<b>2h</b>	4-OCH <sub>3</sub>	N <sub>(1)</sub> -80.3	110	(5) -34.07	14
	5-NO <sub>2</sub>				
<b>2i</b>	4-NO <sub>2</sub>	N <sub>(1)</sub> -83	150	(4) -29.02	23
	5-OCH <sub>3</sub>				
<b>2j***</b>	4-NO	N <sub>(1)</sub> -78.5	100	(5) -37.49	7
	5-NO <sub>2</sub>				
<b>2k*<sup>4</sup></b>	4-R	N <sub>(1)</sub> и N <sub>(1')</sub> -80	>300	(5) -39.33	9
	5-NO <sub>2</sub>			(5') -34.69	20

\* Для указанных атомов N сигнал не наблюдается.

\*\* Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 143.57 (C<sub>(4)</sub>, C<sub>(5)</sub>), 44.53 м. д. (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ : -48.84 (N<sub>(1)</sub>, N<sub>(3)</sub>), -139.04 м. д. (N<sub>(2)</sub>).

\*\*\* В смеси с соединением **2a**. Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ : -75.10 (N<sub>(1)</sub>), -142.85 (N<sub>(2)</sub>), -97.07 м. д. (N<sub>(3)</sub>);  $^3J_{\text{N}(1)\text{CH}_3} = 1.92$ ,  $^2J_{\text{N}(2)\text{CH}_3} = 2.36$ ,  $^3J_{\text{N}(3)\text{CH}_3} = 2.30$  Гц.



Для  $^{14}\text{N}_{(6)}$  ХС - 67.65 м. д.,  $\Delta\nu = 40$  Гц.

Ранее для пиридинов, S-триазинов, алкил- и фенилпиразинов, их оксипроизводных [4, 5], а также для фуразанов [6] было показано, что введение в молекулу этих азотсодержащих гетероциклов N-оксидного фрагмента

приводит к перераспределению электронной плотности в кольце, что проявляется в сильнополюсном сдвиге сигналов соседних с N-оксидной группой атомов  $^{13}\text{C}$ . Увеличение  $\pi$ -электронной плотности на последних подтверждено квантово-механическими расчетами. Значение сильнополюсного сдвига составляет приблизительно 100 м. д. на один электрон [5]. Можно было предположить, что аналогичные закономерности будут проявляться также в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  1,2,3-триазол-1-оксидов **2a–к**.

Действительно, наличие N-оксидного фрагмента приводит к сильнополюсному сдвигу в спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  сигнала соседнего с ним атома  $\text{N}_{(2)}$  на 3.8 м. д. (ср. в таблице данные ЯМР  $^{15}\text{N}$  соединений **1** и **2a**), т. е.  $\pi$ -электронная плотность повышается не только на соседних атомах углерода, но и на соседних атомах азота. Таким образом, отмеченное явление носит более общий характер.

Гораздо большее сильнополюсное изменение химического сдвига происходит у сигнала атома  $\text{N}_{(3)}$  (от –48 до –97 м. д., см. таблицу, соединения **1** и **2a**), что является принципиальным отличием передачи влияния N-оксидного атома кислорода через две связи по цепи  $\text{O} \leftarrow \text{N} - \text{C} - \text{C}$  в N-оксидах пиридинов и пирозинов от передачи по цепи  $\text{O} \leftarrow \text{N} - \text{N} - \text{N}$  в N-оксидах 1,2,3-триазола. В случае углеродной цепи эффект не только уменьшается в 3–4 раза, но изменяется и его знак: наблюдается слабополюсный сдвиг сигнала атома  $^{13}\text{C}$ , отдаленного на две связи от N-оксидного фрагмента в пиридин-N-оксиде [5].

Влияние N-оксидного атома кислорода в 4,5-динитрозамещенном N-оксиде **2a** передается на нитрогруппы в положениях 4 и 5, причем приблизительно вдвое больший эффект наблюдается у ближайшей к фрагменту  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  группы 5- $\text{NO}_2$ . Сигналы атомов  $^{14}\text{N}$  обеих нитрогрупп сдвигаются в сильное поле и одновременно становятся более узкими, причем в большей степени – сигналы группы 5- $\text{NO}_2$ . Отнесение сигналов нитрогрупп в соединении **2a** сделано по аналогии с нитрофуросанами [7] и подтверждается анализом данных таблицы.

Обращает на себя внимание параллелизм изменений химического сдвига сигналов ядер  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп и их ширины (см. рис. 1) независимо от того, в каком из положений (4 или 5) находится нитрогруппа, что прослеживается для всех оксидов **2**, изученных в настоящей работе. Из этого факта следует, что смещение сигналов нитрогрупп в сильное поле и уменьшение их ширины вызываются одной причиной – увеличением электронной плотности на несущем нитрогруппу атоме углерода. При этом происходит выравнивание асимметрии электронного окружения ядер  $^{14}\text{N}$  нитрогруппы и уменьшение ширины ее сигнала.

Сравнение данных ЯМР  $^{14}\text{N}$  для соединений **1** и **2a** показывает, что N-оксидный атом кислорода вызывает сильнополюсный сдвиг сигналов атомов  $^{14}\text{N}$  нитрогруппы в положении 4 на 1.4, а в положении 5 на 7.3 м. д. Можно предположить, что вклады N-оксидного кислорода в химические сдвиги сигналов нитрогрупп в указанных положениях не зависят от наличия и природы других заместителей R, т. е. вклады заместителей R и N-оксидного атома кислорода можно суммировать. Ранее такое свойство аддитивности вкладов заместителей было продемонстрировано в спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  [8] и  $^{13}\text{C}$  [9] для алканов и замещенных бензолов.

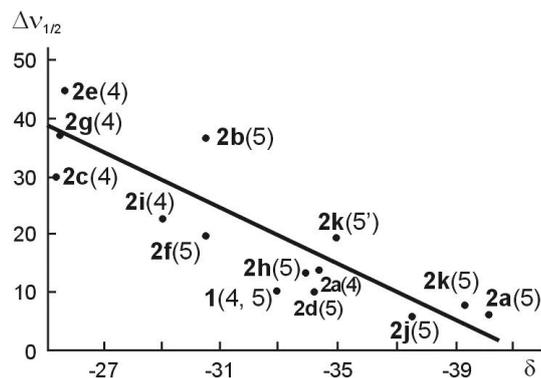


Рис. 1. Корреляция химических сдвигов ( $\delta$ , м. д.) и ширины ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) сигналов атомов  $^{14}\text{N}$  групп  $\text{NO}_2$  для соединения **1** и **2a–k** (в скобках указано положение нитрогруппы)

Для проверки высказанного предположения необходимо было бы сравнить химические сдвиги сигналов нитрогрупп замещенных 2-метил-4(5)-нитротриазолов и соответствующих N-оксидных производных, как это было сделано в случае соединений **1** и **2a**. Такое сравнение будет проведено в дальнейшем после получения данных ЯМР  $^{14}\text{N}$  для замещенных 2-метил-4(5)-нитротриазолов. Однако уже при сравнении пар изомеров с одинаковыми заместителями R (**2b,c**; **2d,e**; **2f,g**; **2h,i**) обращает на себя внимание тот факт, что разность значений химических сдвигов атомов  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп в положениях 4 и 5 составляет приблизительно 5 м. д., как и для нитрогрупп в положениях 4 и 5 в соединении **2a**. Это свидетельствует о том, что независимо от природы заместителей R влияние N-оксидного атома кислорода на химические сдвиги нитрогрупп остается постоянным, т. е. вклады заместителей R и N-оксидного атома кислорода аддитивны.

Если отложить на графике по оси абсцисс химические сдвиги  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп 5-нитроизомеров, а по оси ординат – 4-нитроизомеров, то точки ложатся на прямую  $\delta(4\text{-NO}_2) = \delta(5\text{-NO}_2) + B$  (рис. 2). Пересечение этой прямой с осью ординат (B) дает значение 5.4 м. д., т. е. усредненную

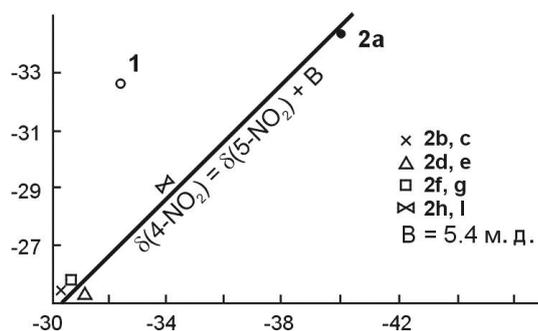


Рис. 2. Корреляция химических сдвигов ( $\delta$ , м. д.) сигналов атомов  $^{14}\text{N}$  4- и 5-нитрогрупп для пар изомеров **2b,c**, **2d,e**, **2f,g**, и **2h,i**

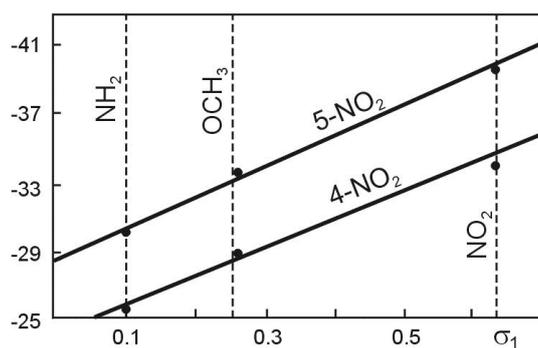
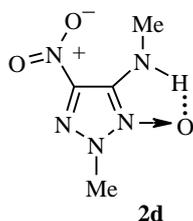


Рис. 3. Корреляция химических сдвигов сигналов атомов  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп с индуктивными константами заместителей ( $\sigma_1$ ) для соединений **2a,b,c,h,i**

разность вкладов N-оксидного атома кислорода в химические сдвиги сигналов  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп в положении 5 и 4. Значения вкладов заместителей R можно будет получить в дальнейшем из данных для незамещенных 2-метил-4(5)-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов.

Тесное расположение на графике точек, относящихся к аминопроизводным, свидетельствует об отсутствии влияния заместителей в аминогруппе на распределение электронной плотности в молекуле.

Нами была также замечена корреляция химических сдвигов нитрогрупп с известными индуктивными константами заместителей [10]. На рис. 3 показано, что в изученных соединениях влияние заместителя передается по индуктивному механизму. Несмотря на минимальное число точек, отложенных на графике, можно предположить, что химические сдвиги атомов  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп в незамещенных нитропроизводных будут находиться около  $-24$  для 4-нитроизомера и  $-29$  м. д. для 5-нитроизомера. В случае заместителей  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_3$  в положении 5 цикла (соединения **2c,e,g**) наблюдается заметный сдвиг сигнала атома  $^{14}\text{N}$  оксидной группы в сильное поле на 10–20 м. д. и увеличение его ширины по сравнению с аналогичным сигналом соответствующих 4-изомеров (соединения **2b,d,f**). Можно предположить, что это связано с образованием внутримолекулярной водородной связи, как показано для соединения **2d**:



Полное подтверждение такого предположения можно будет получить в дальнейшем на основании спектров диалкиламинопроизводных, для которых образование подобной водородной связи исключается.

Выявленные в настоящей работе основные закономерности позволяют однозначно относить сигналы атомов  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  при анализе соответствующих спектров ЯМР изомерных 4- и 5-нитрозамещенных триазолоксидов.

Однако они не всегда позволяют определить положение нитрогруппы (4 или 5) в этих соединениях. Например, на основании только данных ЯМР  $^{14}\text{N}$  нельзя с полной уверенностью сказать, в каком положении находятся нитрогруппы по отношению к N-оксидному фрагменту в соединении **2к** (таблица). Однозначный ответ может дать спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  и, конечно, рентгеноструктурный анализ. Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность применения метода спектроскопии ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  для подтверждения структуры замещенных 2-метил-4(5)-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре AM-300 Bruker на частотах 21.67 ( $^{14}\text{N}$ ), 30.42 ( $^{15}\text{N}$ ), 75.47 МГц ( $^{13}\text{C}$ ), растворитель ацетон- $d_6$ . Измерения проводили при комнатной температуре. Химические сдвиги  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  приведены в  $\delta$ -шкале относительно нитрометана в качестве внешнего стандарта. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  получены в условиях широкополосного подавления ССВ с протонами. Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  получены с помощью стандартных импульсных последовательностей INVGATE и INEPT. Методики синтеза исследованных замещенных 2-метил-4(5)-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов описаны ранее [11–14].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Witanovski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **7**, 117 (1977).
2. J. W. Akitt, W. S. McDonald, *J. Magn. Reson.*, **58**, 401 (1984).
3. J. Magon, *Chem. Britain*, 654 (1985).
4. M. Matsuo, S. Matsumoto, T. Kurihara, Y. Akita, T. Watanabe, A. Ohta, *Org. Magn. Reson.*, **13**, 172 (1980).
5. F. A. L. Anet, I. Yavari, *J. Org. Chem.*, **41**, 3589 (1976).
6. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, *Химия фуросанов. Структура и синтез*, Наука, Москва, 1981.
7. О. А. Ракитин, В. А. Огурцов, Ю. А. Стреленко, Т. И. Годовикова, Л. И. Хмельницкий, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1020 (1990).
8. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Мир, Москва, **1**, 1968; **2**, 1969.
9. D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 499 (1979).
10. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976.
11. Т. И. Годовикова, С. Р. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнат'ева, М. В. Поворин, V. S. Kuz'min, L. I. Khmel'nitskii, *Mendeleev Commun.*, 194 (1995).
12. Т. И. Годовикова, С. П. Голова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнат'ева, М. В. Поворин, Л. И. Хмельницкий, *ХГС*, 675 (1996).
13. Т. И. Годовикова, Е. Л. Игнат'ева, С. П. Голова, В. С. Кузьмин, Л. И. Хмельницкий, *ЖОрХ*, **33**, 1209 (1997).
14. Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнат'ева, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 1356 (1999).

*Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913, Россия  
e-mail: ogv@casr.ioc.ac.ru*

*Поступило в редакцию 16.12.99  
После переработки 29.09.2000*

<sup>a</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 124432, Россия*