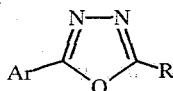


И. С. Поддубный, Л. И. Беленький, М. И. Стручкова,
М. М. Краюшкин

СПЕКТРЫ ЯМР ^1H И ^{13}C
2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Описаны и интерпретированы спектры ЯМР ^1H и ^{13}C 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, имеющих в качестве заместителей алифатические, ароматические и гетероароматические остатки. На основе спектров ЯМР ^{13}C проведена оценка электронного эффекта 1,3,4-оксадиазольной группы как заместителя в бензольном кольце.

В литературе имеются лишь разрозненные сведения о спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов [1—8], причем ни в одной из известных нам работ не проводится полного отнесения сигналов. На основе разработанного нами синтеза 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов из трихлорметиларенов и ацилгидразинов [9] получен большой набор соединений этого ряда, у которых один из заместителей арил, а второй (R) — алкил (Ia—в), арил (IIa—т) или гетарил (IIIa—o).



I—III

Ia—в R = Me, а Ar = Ph, б Ar = 2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, в Ar = 2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$; IIa—д Ar = Ph, а R = Ph, б R = 2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, в R = 2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, г R = 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, д R = 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, е R = 3- BrC_6H_4 , ж R = 2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, з R = 2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, и—м Ar = 2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, и R = 2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, к R = 2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, л R = 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, м R = 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; н—п Ar = 2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, н R = 2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, о R = 2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, п R = 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, р R = 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, с, т Ar = 2,3,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$, с R = 3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, т R = 2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; IIIa—г Ar = Ph, а R = 4,5-дибром-2-фурил, б R = 2-тиенил, в R = 3-пиридил, г R = 4-пиридил, д Ar = 3- BrC_6H_4 , R = 4-пиридил, е—и Ar = 2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, е R = 4,5-дибром-2-фурил, ж R = 2-тиенил, з R = 3-пиридил, и R = 4-пиридил, к—н Ar = 2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, к R = 4,5-дибром-2-фурил, л R = 2-тиенил, м R = 3-пиридил, н R = 4-пиридил, о Ar = 2,3,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$, R = пиридил

В настоящей работе анализируются спектры ЯМР ^1H и ^{13}C как полученных нами оксадиазолов (в том числе впервые синтезированных соединений IIб,в, IIе—т и IIIа,д—o), так и описанные в литературе спектры. Спектральные характеристики синтезированных нами соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Рассмотрение спектров ПМР показывает, что 1,3,4-оксадиазольный цикл как заместитель в бензольном кольце является акцептором, проявляющим $-i$, $-m$ -эффект и напоминаящим в этом отношении ацильные группы. Параметры спектра ПМР 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола IIa практически идентичны данным, приведенным в литературе [8]. Следует отметить необычное уширение сигналов протонов 2'-H, 5'-H и 6'-H пиридинового кольца в оксадиазоле IIIз (раствор в CDCl_3), которое, по-видимому, нельзя объяснить ни квадрупольным взаимодействием атома азота с протонами, ни возможным вращением пиридинового цикла относительно связи C—C, соединяющей пиридиновый и оксадиазольный циклы, поскольку такое

уширение не наблюдается в спектрах соединений IIIв,г,и,м,н, содержащих 3- и 4-пиридинные фрагменты. Вероятно, это уширение обусловлено межмолекулярными взаимодействиями, на что, в частности, косвенно указывает его отсутствие при замене дейтерохлороформа на ДМСО-D₆.

Отнесение сигналов для нитрофенил-, гидроксифенил- и 3-бромфенилзамещенных оксадиазолов проводилось с использованием известных из литературы [10, 11] инкрементов различных заместителей для замещенных бензолов по формуле

$$\delta_{H_j} = 7,26 + \sum_{j=1}^n \Delta\delta_j \quad (1)$$

где 7,26 — химический сдвиг протонов незамещенного бензола в CDCl₃ или CCl₄ (м. д.), а $\Delta\delta_j$ — инкремент соответствующего заместителя (м. д.). При этом в качестве модельного соединения для вычисления инкрементов оксадиазольного цикла был выбран 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол IIа. В результате для 1,3,4-оксадиазольного цикла получены следующие инкременты (м. д.):

$$\Delta\delta_o = 8,13 - 7,26 = 0,87$$

$$\Delta\delta_m, \sim \Delta\delta_p = 7,53 - 7,26 = 0,27$$

Наилучшее соответствие вычисленных по аддитивной схеме химических сдвигов протонов дизамещенных бензолов наблюдается для *m*- и *n*-замещенных. Практическое совпадение химических сдвигов протонов в *m*- и *n*-положениях бензольных колец дифенилоксадиазола IIа и 2-фенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов IIб—з и IIIа—г можно объяснить тем, что преобладающее значение имеет индуктивный эффект 1,3,4-оксадиазольного цикла, а роль эффекта сопряжения невелика. Последнее обстоятельство связано, вероятно, с некопланарностью молекул диарилоксадиазолов IIа—з и 2-арил-5-гетарилоксадиазолов IIIа—г. Например, для свободной молекулы соединения IIа методом электронографии найдено, что двугранные углы между плоскостью оксадиазольного цикла и плоскостями бензольных колец равны $45 \pm 6^\circ$ [12]. Можно полагать, что увеличение этих углов при введении заместителей в *o*-положения бензольных колец уже не изменяет существенно вклад индуктивного эффекта.

Рассмотрение полученных нами спектров ЯМР ¹³C соединений I—III показывает, что химические сдвиги углеродных атомов бензольного цикла в 5-R-2-фенил-1,3,4-оксадиазолах испытывают сравнительно небольшие изменения (большой частью в пределах 0,1...0,6 м. д.) при переходе от R = Me (Iа) или Ph (IIа) к R = гетарил (IIIа—г) или ди-, три- и тетразамещенный фенил (IIб—з). При этом наибольшие изменения наблюдаются для *ипсо*- и *n*-атомов [до 1 м. д. в случае *p*-C₆H₅-5-(4-нитрофенил)-2-фенил-1,3,4-оксадиазола]. Такая же зависимость наблюдается не только для фенила, но и для других заместителей, если рассматривать их как «стандартный» фрагмент в ряду соединений, где изменяется заместитель только в одном положении оксадиазольного цикла. И в этих случаях наиболее заметны изменения химических сдвигов *n*- и *ипсо*-углеродных атомов «стандартного» заместителя [до 1,2 м. д. для *n*-атомов 2-(2,4,5-триметилфенил)-5-R-1,3,4-оксадиазолов при переходе от R = Me к R = 4-O₂NC₆H₄]. Рассматриваемая закономерность позволяет, с одной стороны, говорить о том, что взаимное электронное влияние заместителей в положениях 2 и 5 оксадиазольного цикла невелико и нивелируется последним, являющимся как бы «буферной» ароматической системой со своим собственным ярко выраженным электроноакцепторным эффектом. Кроме того, эта закономерность подтверждает сделанный выше вывод о преобладающей роли индуктивного эффекта оксадиазольного цикла,

Спектры ЯМР ^1H 2-Аг-5-*R*-замещенных оксадиазолов I—III

Соединение	Химические сдвиги, м. д., КССВ (<i>J</i> , Гц)			
	Ag^{+2}			R^{+3}
	2-Н (Ме)/6-Н	3-Н (Ме)/5-Н (Ме)	4-Н (Ме)	
1	2	3	4	5
Ia	Ph: 8,00 м	7,47 м	7,47 м	Ме: 2,50 с
Iб	2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$: (2,60)/7,67 с	7,08 с/ (2,28)	(2,28)	Ме: 2,60 с
Iв	2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$: (2,82)/7,75 д	7,11 с/ 7,08 д	(2,34)	Ме: 2,56 с
IIa	Ph: 8,13 м	7,53 м	7,53 м	Ph: 8,13 м, 7,53 м
IIб	Ph: 8,15 м	7,57 м	7,57 м	2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$: 3'-Н — 7,16 д. д, 4'-Н — 7,47 д. д. д, 5'-Н — 7,05 д. д. д, 6'-Н — 7,87 д. д, ОН — 10,20 с
IIв	Ph: 8,08 м	7,55 м	7,55 м	2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 3'-Н — 8,12 м, 4'-Н и 5'-Н — 7,80 м, 6'-Н — 8,07 м
IIг	Ph: 8,13 м	7,54 м	7,54 м	3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 2'-Н — 8,90 д. д, 4'-Н — 8,48 д. д. д, 5'-Н — 7,74 т, 6'-Н — 8,38 д. д. д
IIд	Ph: 8,16 м	7,57 м	7,57 м	4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 2'-Н, 6'-Н — 8,41 м, 3'-Н и 5'-Н — 8,34 м
IIe	Ph: 8,13 м	7,55 м	7,55 м	3- BrC_6H_4 : 2'-Н — 8,27 д. д, 4'-Н — 7,67 д. д. д, 5'-Н — 7,41 т, 6'-Н — 8,08 д. д. д ($J_{24} = 1,9$, $J_{26} = 1,7$, $J_{45} = -J_{56} = 8,0$, $J_{46} = 1,1$)
IIж	Ph: 8,13 м	7,54 м	7,54 м	2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$: 3'-Н — 7,18 с, 5'-Н — 7,16 д, 6'-Н — 7,93 д ($J_{56} = 8,0$), 2'-Ме — 2,74 с, 4'-Ме — 2,40 с
IIз	Ph: 8,16 м	7,56 м	7,56 м	2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$: 3'-Н — 7,14 с, 6'-Н — 7,82 с, 2'-Ме — 2,71 с, 4'-Ме — 2,33 с, 5'-Ме — 2,31 с
IIIи	2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$: (2,74)/7,92 д	7,18 уш. с, 7,16 уш. д	(2,40)	2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 3'-Н — 7,13 д. д, 4'-Н — 7,44 д. д. д, 5'-Н — 7,03 д. д. д, 6'-Н — 7,82 д. д ОН — 10,25 с
IIIк	2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$: (2,68)/7,83 д	7,17 уш. с/ 7,15 д	(2,39)	2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 3'-Н — 8,11 д. д, 4'-Н и 5'-Н — 7,77 м, 6'-Н — 8,02 д. д
IIIл	2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$: (2,71)/7,91 д	7,17 уш. с /7,15 д	(2,39)	3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 2'-Н — 8,87 д. д, 4'-Н — 8,46 д. д. д, 5'-Н — 7,74 т, 6'-Н — 8,37 д. д. д
IIIм	2,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$: (2,76)/7,95 д	7,21 уш. с/ 7,19 д	(2,42)	4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 2'-Н, 6'-Н — 8,32 м, 3'-Н и 5'-Н — 8,40 м
IIIн	2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$: (2,68)/7,77 с	7,10 с/ (2,28)	(2,31)	2- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$: 3'-Н — 7,13 д. д, 4'-Н — 7,44 д. д. д, 5'-Н — 7,03 д. д. д, 6'-Н — 7,82 д. д, ОН — 10,26 с
IIIо	2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$: (2,63)/7,73 с	7,13 с/ (2,30)	(2,30)	2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 3'-Н — 8,11 д. д, 4'-Н, 5'-Н — 7,77 м, 6'-Н — 8,02 д. д
IIIп	2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$: (2,71)/7,82 с	7,16 с/ (2,33)	(2,36)	3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 2'-Н — 8,94 д. д, 4'-Н — 8,51 д. д. д, 5'-Н — 7,77 т, 6'-Н — 8,41 д. д. д
IIIр	2,4,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$: (2,72)/7,82 с	7,16 с/ (2,33)	(2,35)	4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 2'-Н, 6'-Н — 8,33 м, 3'-Н и 5'-Н — 8,41 м

1	2	3	4	5
Пс	2,3,4,5-Ме ₄ С ₆ Н: (2,68)/7,63 с	(2,36)/ (2,33)	(2,42)	3-О ₂ NC ₆ H ₄ : 2'-Н — 8,97 д. д, 4'-Н — 8,54 д. д. д, 5'-Н — 7,79 г, 6'-Н — 8,44 д. д. д
Пг	2,3,4,5-Ме ₄ С ₆ Н: (2,64)/7,58 с	(2,31)/ (2,29)	(2,37)	2-НОС ₆ H ₄ : 3'-Н — 7,16 д. д, 4'-Н — 7,46 д. д. д, 5'-Н — 7,03 д. д. д, 6'-Н — 7,82 д. д, ОН — 10,26 с
Ша	Ph: 8,10 м	7,54 м	7,54 м	4,5-Br ₂ -2-С ₄ НО: 3'-Н — 7,26 с
Шб	Ph: 8,16 м	7,56 м	7,56 м	2-С ₄ H ₃ S: 3'-Н — 7,83 д. д, 4'-Н — 7,19 д. д, 5'-Н — 7,57 д. д
Шв	Ph: 8,14 м	7,55 м	7,55 м	3-С ₅ H ₄ N: 2-Н' — 9,36 д, 4'-Н — 8,43 д. д. д, 5'-Н — 7,49 д. д, 6'-Н — 8,78 д. д
Пг	Ph: 8,12 м	7,54 м	7,54 м	4-С ₅ H ₄ N: 2'-Н и 6'-Н — 8,82 м, 3'-Н и 5'-Н — 7,97 м
Пд	3-BrС ₆ H ₄ : 8,30 д. д/8,11 д. д. д	— / 7,45 г	7,73 д. д. д	4-С ₅ H ₄ N: 2'-Н, 6'-Н — 8,87 м, 3'-Н и 5'-Н — 8,00 м
				($J_{24} = 1,9$, $J_{26} = 1,7$, $J_{46} = 1,1$, $J_{45} =$ $=J_{56} = 8,0$)
Ше	2,4-Ме ₂ С ₆ H ₃ : (2,71)/7,88 д	7,17 с/ 7,15 д	(2,40)	4,5-Br ₂ -2-С ₄ НО: 3'-Н — 7,23 с
Шж	2,4-Ме ₂ С ₆ H ₃ : (2,71)/7,88 д	7,16 с/ 7,14 д	(2,38)	2-С ₄ H ₃ S: 3'-Н — 7,81 д, 4'-Н — 7,14 д. д, 5'-Н — 7,56 д
Шз	2,4-Ме ₂ С ₆ H ₃ : (2,72)/7,91 д	7,17 уш. с/7,15 д	(2,39)	3-С ₅ H ₄ N: 2-Н' — 9,35 уш. , 4'-Н — 8,42 д, 5'-Н — 7,49 уш. д. д, 6'-Н — 8,78 д. д ($J_{45} = 8,0$, $J_{56} = 4,9$)
Шз* ³	2,4-Ме ₂ С ₆ H ₃ : (2,65)/7,94 д	7,26 уш. с/ 7,23 д	(2,36)	3-С ₅ H ₄ N: 2-Н' — 9,26 с, 4'-Н — 8,43 д. д, 5'-Н — 7,64 уш. д. д, 6'-Н — 8,80 уш. ($J_{45} = 8,0$, $J_{56} =$ $=4,9$)
Ши	2,4-Ме ₂ С ₆ H ₃ : (2,71)/7,91 д	7,16 с/ 7,14 д	(2,38)	4-С ₅ H ₄ N: 2'-Н, 6'-Н — 8,81 м, 3'-Н, 5'-Н — 7,96 м
Шк	2,4,5-Ме ₃ С ₆ H ₂ : (2,65)/7,73 с	7,10 с/ (2,28)	(2,28)	4,5-Br ₂ -2-С ₄ НО: 3'-Н — 7,21 с
Шл	2,4,5-Ме ₃ С ₆ H ₂ : (2,67)/7,75 с	7,09 с/ (2,28)	(2,30)	2-С ₄ H ₃ S: 3'-Н — 7,80 д. д, 4'-Н — 7,17 д. д, 5'-Н — 7,54 д. д
Шм	2,4,5-Ме ₃ С ₆ H ₂ : (2,69)/7,70 с	7,13 с/ (2,30)	(2,32)	3-С ₅ H ₄ N: 2-Н' — 9,35 д, 4'-Н — 8,43 д. д. д, 5'-Н — 7,49 д. д, 6'-Н — 8,78 д. д
Шн	2,4,5-Ме ₃ С ₆ H ₂ : (2,68)/7,79 с 7,13 с/(2,30)	7,13 с/ (2,30)	(2,32)	4-С ₅ H ₄ N: 2'-Н и 6'-Н — 8,82 м, 3'-Н и 5'-Н — 7,97 м
Шо	2,3,4,5-Ме ₄ С ₆ Н: (2,66)/7,60 с	(2,34)/ (2,31)	(2,38)	4-С ₅ H ₄ N: 2'-Н и 6'-Н — 8,86 м, 3'-Н и 5'-Н — 8,01 м

* Во всех случаях сигналы заместителей Ме и ОН имеют вид синглетов.

*² Для соединений Ив, Пя—м, Пд—и $J_{56} = 8,0$.

*³ Для соединений Иб, и, н, т $J_{34} = 8,4$, $J_{35} = 1,1$, $J_{45} = 7,2$, $J_{56} = 7,8$, $J_{46} = 1,8$ Гц; для соединений Пг, л, п, с $J_{24} = 1,8$, $J_{45} = J_{56} = 8,0$, $J_{26} = 2,2$, $J_{46} = 1,0$ Гц; для соединений Иб, з, л $J_{34} = 3,8$, $J_{45} = 5,0$, $J_{35} = 1,1$ Гц; для соединений Пк, о $J_{34} = 7,1$, $J_{56} = 7,3$, $J_{46} = 1,9$, $J_{35} = 2,0$ Гц; для соединений Шв, м — $J_{45} = 8,0$, $J_{56} = 4,9$, $J_{46} = 1,7$, $J_{24} = 2,2$ Гц.

*⁴ Спектр снят в ДМСО-D₆.

которая обусловлена некопланарностью молекул обсуждаемых соединений. С другой стороны, незначительный разброс величин химических сдвигов углеродных атомов «стандартных» заместителей позволяет достаточно легко относить сигналы в спектрах ЯМР ¹³С для серии однотипных замещенных оксадиазолов, если проведено отнесение хотя бы для одного представителя этой серии.

При интерпретации спектров ЯМР ^{13}C , как в случае спектров ЯМР ^1H , в качестве модельного соединения нами был выбран 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол IIa; учитывались также инкременты заместителей для замещенных бензолов [11, 13] в CDCl_3 или CCl_4 . Химические сдвиги атомов углерода пиридина, согласно данным работы [11], принимались равными: 150,6 (C(2)), 124,5 (C(3)) и 136,4 м. д. (C(4)). При расчете химических сдвигов углеродных атомов бензольных колец пользовались формулой:

$$\delta_{\text{C}_j} = 128,5 + \sum_{j=1}^n \Delta\delta_j \quad (2)$$

где 128,5 — химический сдвиг атомов углерода бензола в CDCl_3 или CCl_4 (м. д.); $\Delta\delta_j$ — инкремент заместителя для монозамещенного бензола (м. д.).

Вычисленные инкременты 5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ильного фрагмента как заместителя в бензольном кольце, которые использовались нами и для других 5-R-1,3,4-оксадиазол-2-илов, составляют для C(1), C(2) и C(6), C(3) и C(5), C(4) соответственно: $\Delta\delta_1 = -4,8$, $\Delta\delta_0 = -1,8$, $\Delta\delta_m = 0,4$, $\Delta\delta_p = 3,0$ м. д. При этом идентификация сигналов *ипсо*-атома (четвертичного) и *п*-атома углерода не вызывала затруднений, а отнесение сигналов *м*- и *о*-атомов было проведено путем сопоставления химических сдвигов модельного соединения с характеристиками 2-(4,5-дибромфурил)-5-фенил- и 2-тиенил-5-фенил-1,3,4-оксадиазолов IIIa и IIIб, для интерпретации спектров которых была использована методика гетероядерного двойного резонанса. Правильность сделанного отнесения косвенно подтверждается хорошим соответствием вычисленных по аддитивной схеме (уравнение 2) величин химических сдвигов для 2-(3-бромфенил)-5-фенил- и 5-(3-бромфенил)-2-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазолов IIIе и IIIд с экспериментальными значениями. Для иллюстрации ниже с экспериментальными данными сопоставлены величины химических сдвигов 3-бромфенильного фрагмента соединения IIIд, рассчитанные с использованием инкрементов (м. д.), известных для монозамещенных бензолов [13] (для Вг $\Delta\delta_1 = -5,8$, $\Delta\delta_0 = 3,2$, $\Delta\delta_m = 1,6$, $\Delta\delta_p = -1,6$) и полученных нами (см. выше) для 1,3,4-оксадиазольного заместителя:

$$\begin{aligned} \delta\text{C}(1) &= 128,5 + 1,6 - 4,8 = 125,3 \quad (\text{эксп. } \delta\text{C}(1) = 125,1 \text{ м. д.}) \\ \delta\text{C}(2) &= 128,5 + 3,2 - 1,8 = 129,9 \quad (\text{эксп. } \delta\text{C}(2) = 129,8 \text{ м. д.}) \\ \delta\text{C}(3) &= 128,5 - 5,8 + 0,4 = 123,1 \quad (\text{эксп. } \delta\text{C}(3) = 123,2 \text{ м. д.}) \\ \delta\text{C}(4) &= 128,5 + 3,2 + 3,0 = 134,7 \quad (\text{эксп. } \delta\text{C}(4) = 135,1 \text{ м. д.}) \\ \delta\text{C}(5) &= 128,5 + 1,6 + 0,4 = 130,5 \quad (\text{эксп. } \delta\text{C}(5) = 130,7 \text{ м. д.}) \\ \delta\text{C}(6) &= 128,5 - 1,6 - 1,8 = 125,1 \quad (\text{эксп. } \delta\text{C}(6) = 125,6 \text{ м. д.}) \end{aligned}$$

Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено при расчете химических сдвигов для пиридиновых, а также моно- и дизамещенных бензольных ядер (за исключением 2-гидроксифенильного фрагмента). Результаты расчетов для 2,4-диметил-, 2,4,5-триметил- и 2,3,4,5-тетраметилфенильных фрагментов не всегда однозначно соответствуют эксперименту. В этих случаях отнесение сигналов осуществлялось с использованием методики гетероядерного двойного резонанса и косвенно подтверждается сопоставлением полученных нами характеристик с литературными данными [2—6, 8]. Так, спектр ЯМР ^{13}C 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола IIa полностью отвечает приведенному в работе [8], а спектры 2-(2,4-диметилфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола IIж и его 2,4,5-триметилзамещенного гомолога IIм хорошо согласуются со спектрами 2-(2,4,6-триметилфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола и 2,5-бис(2,4,6-триметилфенил)-1,3,4-оксадиазола [5].

Значительные трудности возникают при попытках отнесения сигналов ^{13}C оксадиазольного цикла, которые, как правило, мало различаются между собой. Такие отнесения сделаны нами лишь для соединений IIIa и IIIб с

учетом известных данных, относящихся к симметричным 2,5-ди(2-фурил)- и 2,5-ди(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазолам [8].

Полученные нами результаты позволяют количественно оценить эффект 5-R-1,3,4-оксадиазол-2-ильных фрагментов как заместителей в бензольном кольце, пользуясь известной линейной корреляцией между электрофильными константами σ_p^+ заместителей и химическими сдвигами ν -углеродных атомов в монозамещенных бензолах [14]. Поскольку данные работы [14] получены для химических сдвигов в CCl_4 и на сравнительно ограниченном материале (11 соединений), мы использовали величины $\Delta\delta_p$ для 28 монозамещенных бензолов в $CDCl_3$ из обзора [13], которые сопоставлены нами с константами σ_p^+ соответствующих заместителей, взятыми из работы [15] (отсутствующая в ней величина для группы СНО заимствована из монографии [16]). Полученная с использованием метода наименьших квадратов линейная зависимость (коэффициент корреляции 0,960) дает возможность легко оценить по данным таблицы 2 значения констант σ_p^+ , пользуясь аналитическим выражением указанной зависимости:

$$\sigma_p^+ = \frac{\Delta\delta_p + 1,08}{8,51} \quad (3)$$

Величины σ_p^+ для изученных нами заместителей колеблются в сравнительно узком интервале: от 0,45 для 5-(2,4,5-триметилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ила (соединение Пз) до 0,57 для соединений Пг (R = =3-нитрофенил) и Пг (R = 4-пиридил). За пределы этого интервала выходят рассчитанные по литературным данным [2, 3] значения σ_p^+ таких заместителей, как 5-циано-1,3,4-оксадиазол-2-ил (0,67), 5-метокси-1,3,4-оксадиазол-2-ил (0,43) и 5-метилтио-1,3,4-оксадиазол-2-ил (0,42). Приведенные величины подтверждают тот отмечавшийся выше факт, что в соединениях типа I—III оксадиазолильный фрагмент как бы нивелирует влияние заместителя в положении 5 на фенил в положении 2. Трансмиссионную способность оксадиазолильного цикла можно оценить, сопоставив имеющиеся данные по химическим сдвигам $\Delta\delta_{C_p}$ 5-R-2-фенил-1,3,4-оксадиазолов (Ia, IIa, б, г—е, IIIб—г из настоящей работы и 5-метокси-, 5-метилтио- и 5-циано-1,3,4-оксадиазолов из статей [2, 3]) с величинами $\Delta\delta_{C_p}$ для соответствующих R-замещенных бензолов, которые были заимствованы нами из обзора [13] (для R = Me, MeO, MeS, CN, Ph) и статей [17] (R = 2-тиенил), [18] (R = 3-пиридил, 4-пиридил), [19] (R = =3-BrC₆H₄), [20] (R = 3-O₂NC₆H₄), [21] (R = 4-O₂NC₆H₄) и [22] (R = =2-НОС₆H₄). Соответствующие точки довольно хорошо ($r = 0,973$) ложатся на прямую, описываемую уравнением

$$\Delta\delta_{C_p}(OD) = 0,30 \cdot \Delta\delta_{C_p}(PhX) + 3,58 \quad (4)$$

Наклон этой прямой показывает, что при передаче через оксадиазолильный цикл эффект заместителя ослабляется примерно в 3 раза, а величина свободного члена соответствует $\Delta\delta_{C_p}$ 2-фенил-1,3,4-оксадиазола (R = H) и составляет 3,58 м. д. Последняя величина позволяет оценить по уравнению 3 значение σ_p^+ 1,3,4-оксадиазол-2-ила как 0,55, что существенно больше, чем значение σ_p^+ 2-оксазолила (0,33) [23] и, тем более, 2-фурила (-0,02), которое рассчитано нами по данным для спектра ЯМР ¹³C 2-фенилфурана из обзора [13]. Приведенные оценки показывают, как при замене в фурановом кольце фрагмента СН на «пиридиновый» атом азота заместитель превращается в акцепторный, а при замене второго фрагмента электроноакцепторная способность еще более возрастает.

Что касается ослабления эффекта заместителя при передаче его через оксадиазолильный цикл, то указанная выше величина отнюдь не свидетельствует о низкой трансмиссионной способности этого цикла. Проведенная нами обработка данных для 14 производных бифенила и 14 соответствующих монозамещенных бензола [21] привела к линейной ($r = 0,968$) зависимости

Спектры ЯМР ^{13}C 2-Аг-5-Р-замещенных оксадиазолов I—III

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.					
	Аг				R	Оксадиазол C(2) C(5)
	C(1)	C(2)/C(6)	C(3)/C(5)	C(4)		
1	2	3	4	5	6	7
Ia	Ph: 123,8	126,8	128,9	131,3	Me: 11,0	164,2, 164,9
Iб	2,4,5-Me ₃ C ₆ H ₄ : 120,3, 134,3/129,7, 133,0/135,4 2-, 4-, 5-Me: 19,1, 19,6, 21,3			140,0	Me: 11,0	162,8, 165,3
IIa	Ph: 123,7	126,7	128,9	131,5	Ph: 123,7, 126,7, 128,9, 131,5	164,3
IIб	Ph: 123,2	127,0	129,2	132,1	2-HOC ₆ H ₄ : 1'-C 108,1, 2'-C 157,7, 3'-C 117,6, 4'-C 133,7, 5'-C 119,9, 6'-C 126,5	164,2, 163,2
IIв	Ph: 123,3	127,1	129,1	132,1	2-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 118,5, 2'-C 148,3, 3'-C 124,6, 4'-C 132,5, 5'-C 133,1, 6'-C 131,6	161,2, 165,7
IIг	Ph: 123,4	127,1	129,3	132,3	3-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 125,6, 2'-C 121,7, 3'-C 148,7, 4'-C 126,2, 5'-C 130,5, 6'-C 132,5	162,6, 165,3
IIд	Ph: 122,6	127,2	129,3	132,4	4-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 129,5, 2'- и 6'-C 127,8, 3'- и 5'-C 124,5, 4'-C 149,6	163,0, 165,7
IIe	Ph 123,6	127,0	129,1	131,9	3-BrC ₆ H ₄ : 1'-C 125,7, 2'-C 129,7, 3'-C 123,1, 4'-C 134,6, 5'-C 130,7, 6'-C 125,4	163,2, 165,0
IIж	Ph 124,0	126,7	128,9	131,4	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ : 1'-C 120,1, 2'-C 138,1, 3'-C 132,4, 4'-C 141,5, 5'-C 126,8, 6'-C 128,8, 2'-, 4'-Me: 21,9, 21,2	164,9, 163,7
IIз	Ph: 124,0	126,7	128,9	131,3	2,4,5-Me ₃ C ₆ H ₂ : 1'-C 120,2, 2'-C 134,3, 3'-C 133,0, 4'-C 140,2, 5'-C 135,4, 6'-C 129,6, 2'-, 4'-, 5'-Me: 19,0, 19,5, 21,4	165,0, 163,7
IIIa	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ : 119,3 2-, 4-Me: 21,4, 22,2	138,4/ 128,8	132,6/ 127,0	142,1	2-HOC ₆ H ₄ : 1'-C 108,1, 2'-C 157,6, 3'-C 117,5, 4'-C 133,4, 5'-C 119,8, 6'-C 126,5	163,4, 163,3
IIIб	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ : 119,5 2-, 4-Me: 21,4, 22,1	138,5/129,0	132,7/ 127,1	142,2	3-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 125,7, 2'-C 121,6, 3'-C 148,6, 4'-C 125,9, 5'-C 130,4, 6'-C 132,3	161,9, 165,6
IIIв	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ : 119,7 2-, 4-Me: 21,4, 22,1	138,7/129,2	132,9/ 127,2	142,5	4-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 129,5, 2'-C 127,9, 3'- и 5'-C 124,5, 4'-C 149,5	162,3, 166,1
IIIг	2,4,5-Me ₃ C ₆ H ₄ : 119,3 2-, 4-, 5-Me: 21,8	134,6/129,7	133,4/ 135,7	140,0	2-HOC ₆ H ₄ : 1'-C 108,1, 2'-C 157,5, 3'-C 117,4, 4'-C 133,5, 5'-C 119,8, 6'-C 126,4	163,5, 163,2

1	2	3	4	5	6	7
IIIп	2,4,5- Me ₃ C ₆ H ₄ : 119,8 2-, 4-, 5-Me:	134,9/ 129,9 19,1, 19,7, 21,5	133,3/ 135,9	141,0	3-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 125,8, 2'-C 121,6, 3'-C 148,7, 4'-C 125,9,9, 5'-C 130,4, 6'-C 132,4	161,9 165,8
IIIр	2,4,5- Me ₃ C ₆ H ₄ : 119,8 2-, 4-, 5-Me:	134,9/ 130,1 19,3, 19,9, 21,6	133,5/ 136,1	141,3	4-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 129,8, 2'- и 6'-C 127,9, 3'- и 5'-C 124,6, 4'-C 149,9	162,3, 165,1
IIIс	2,3,4,5-Me ₄ C ₆ H: 120,1 2-,3-,4-, 5-Me:	134,4/ 128,1 16,6, 16,7, 17,9, 20,8	137,1 134,4	139,6	3-O ₂ NC ₆ H ₄ : 1'-C 125,9, 2'-C 121,7, 3'-C 148,7, 4'-C 126,0, 5'-C 130,4, 6'-C 132,5	162,2, 166,5
IIIг	2,3,4,5-Me ₄ C ₆ H: 119,8 2-, 3-, 4-, 5-Me:	134,3/ 127,9 16,4, 16,6, 17,8, 20,7	136,9/ 134,3	139,5	2-HOC ₆ H ₄ : 1'-C 108,2, 2'-C 157,6, 3'-C 117,5, 4'-C 133,4, 5'-C 119,8, 6'-C 126,5	164,2, 163,5
IIIа	Ph: 123,1	127,2	129,2	132,3	4,5-Br ₂ -2-C ₄ H ₂ O: 2'-C 127,5, 3'-C 118,2, 4'-C 104,4, 5'-C 141,3	164,4, 155,8
IIIб	Ph: 123,6	126,8	129,0	131,7	2-C ₄ H ₃ S: 2'-C 125,1, 3'-C 129,7, 4'-C 128,1, 5'-C 130,1	163,9, 160,7
IIIв	Ph: 123,3	126,9	129,1	132,0	3-C ₅ H ₄ N: 2'-C 147,7, 3'-C 120,3, 4'-C 134,0, 5'-C 123,7, 6'-C 152,3	164,9, 162,4
IIIг	Ph: 123,2	127,0	129,1	132,1	4-C ₅ H ₄ N: α -C 150,8, β -C 120,1, γ -C 130,8	165,3, 162,6
IIIд	3-BrC ₆ H ₄ : 125,1	129,8/ 125,6	123,2/ 130,7	135,1	4-C ₅ H ₄ N: α -C 150,9, β -C 120,2, γ -C 132,5	164,0, 163,0
IIIз	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ : 119,5 2- и 4-Me:	138,2/128,7 21,2, 21,9	132,4/ 126,8	141,8	3-C ₅ H ₄ N: 2'-C 147,6, 3'- 120,3, 4'-C 133,7, 5'-C 123,6, 6'-C 152,0	165,1, 161,5
IIIи	2,4-Me ₂ O ₆ H ₃ : 119,5, 2- и 4-Me:	138,5/129,0 21,4, 22,0	132,6/ 127,0	142,2	4-C ₅ H ₄ N: α -C 150,8, β -C 120,2, γ -C 131,1	165,8, 162,0
IIIм	2,4,5-Me ₃ C ₆ H ₄ : 119,6 2-, 4-, 5-Me:	134,3/129,5 18,9, 19,4, 21,3	133,0/ 135,4	140,4	3-C ₅ H ₄ N: 2'-C 147,5, 3'-C 120,3, 4'-C 133,7, 5'-C 123,5, 6'-C 151,9	165,2, 161,4
IIIн	2,4,5-Me ₃ C ₆ H ₄ : 119,6 2-, 4-, 5-Me:	134,5/129,7 19,0, 19,6, 21,4	133,1/ 135,7	140,8	4-C ₅ H ₄ N: α -C 150,7, β -C 120,1, γ -C 131,0	165,8, 161,9

* C₂
2 C₍₅₎

$$\Delta\delta_{\text{Cp}}(\text{Ph}-\text{Ar}) = 0,15 \cdot \Delta\delta_{\text{Cp}}(\text{PhX}) + 0,57 \quad (5)$$

Выражение (5) показывает, что в производных бифенила эффект заместителя ослаблен вдвое больше, чем при передаче через оксадиазольный фрагмент. Отметим при этом, что, согласно данным электронографии [24], некопланарность системы бифенила характеризуется практически теми же величинами, что и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола: двугранный угол между двумя бензольными циклами для бифенила и ряда его замещенных со свободными *o*-положениями близок к 45°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений I—III измерены в импульсном режиме с Фурье-преобразованием на спектрометрах фирмы Bruker WM-250 (250 МГц по ^1H) и AM-300 (300 МГц по ^{13}C , 75,5 МГц по ^{13}C). В качестве растворителя использовали CDCl_3 (δ 7,27 и δ 77,1 соответственно для ^1H и ^{13}C). Стабилизация условий резонанса осуществлялась по сигналам ^2H растворителя. Объем памяти ЭВМ 16 К. Длительность импульса 3 мкс (45°) при измерении спектров ЯМР ^{13}C и 1 мкс (15°) — спектров ^1H . Различие между сигналами СН₃, СН и Счетв получено при использовании стандартной программы JMOD HX. АО для редактирования спектра. При отнесении сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C соединений Пв,т, Ша,б,з,н использована методика гетероядерного двойного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milcent R., Barbier G. // J. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 20. — P. 77.
2. Aranda G., Dessolin M., Golfier M., Guillerez M.-G. // Org. Magn. Reson. — 1982. — Vol. 18. — P. 159.
3. Terui Y., Yamakawa M., Honma T., Tada Y., Tori K. // Heterocycles. — 1982. — Vol. 19. — P. 222.
4. Saalfrank R. W., Weiss B., Peters K., von Schnering H. G. // Chem. Ber. — 1985. — Bd 118. — S. 4028.
5. Feygelman V. M., Walker J. K., Katritzky A. R., Dega-Szafran Z. // Chem. Scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 241.
6. Walker J. K., Katritzky A. R., Dega-Szafran Z. // Chem. Scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 246.
7. Girges M. M., Hanna M. A., Berghot M., Rasala D. // Chem. Papers. — 1992. — Vol. 46. — P. 272.
8. Tashtoush H., Al-Talib M., Oden N. // Ann. — 1992. — N 3. — P. 291.
9. Поддубный И. С., Бельский Л. И., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1994. — № 5 — С. 686
10. Beeby J., Sternhell S., Hoffman-Ostenhof T. // Anal. Chem. — 1973. — Vol. 45. — P. 1571.
11. Ионин Б. И., Еришов Б. А., Кольцов А. Н. // ЯМР спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1983. — С. 167, 170, 171.
12. Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. // Высокомолекулярное соединение. — 1983. — Т. 25Б. — С. 38.
13. Ewing D. F. // Org. Magn. Reson. — 1979. — Vol. 12. — P. 499.
14. Nelson G. L., Levy G. C., Cargioli J. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 3088.
15. Swain C. G., Lupton E. C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 4328.
16. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975. — С. 118.
17. Del Mazza D., Reinecke M. G., Smith W. B. // Magn. Res. Chem. — 1989. — Vol. 27. — P. 187.
18. Шкурко О. П., Барам С. Г., Мамаев В. П. // ХГС. — 1983. — № 1. — С. 66.
19. Sovocool G. W., Wilson N. K. // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 4032.
20. Барам С. Г., Шкурко О. П., Мамаев В. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983. — № 2. — С. 294.
21. Schulman E. M., Christensen K. A., Grant D. M., Walling C. // J. Org. Chem. — 1974. — Vol. 39. — P. 2686.
22. Lotjonen S., Ayras P. // Finn. Chem. Lett. — 1978. — N 8. — P. 260.
23. Belen'kii L. I., Bogdanov V. S., Abronin I. A., Gromova G. P., Cheskis M. A., Zakharyan R. Z. // Chem. Scripta. — 1985. — Vol. 25. — P. 266.
24. Bastiansen O., Samdai S. // J. Mol. Struct. — 1985. — Vol. 128. — P. 115; РЖХим. — 1985, 20Б1087.