

УДК 547.796.1:543.422.23:541.64

О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник, В. Н. Науменко

## ОЦЕНКА $\sigma_R$ -КОНСТАНТ ТЕТРАЗОЛИЛЬНЫХ ГРУПП ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{13}\text{C}$ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

По данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  тетразолсодержащих виниловых мономеров оценены резонансные  $\sigma_R$ -константы ряда тетразолильных групп.

При исследовании реакционной способности новых мономеров в процессах полимеризации необходима количественная информация об электронной природе заместителя при винильной группе, в частности о константах Тафта  $O_i$  и  $a_r$ , характеризующих вклад индуктивного эффекта и эффекта сопряжения в а-константу Гамметта. Особенно важны эти данные для мономеров, в которых заместитель при винильной группе имеет амбидентный характер. К таким соединениям относятся широко исследуемые в последнее время винилазолы, в которых азолильные радикалы являются электроноакцепторными группировками, однако за счет эффекта сопряжения могут вести себя и как доноры электронов и вызывать соответствующую поляризацию винильной связи [1].

В настоящей работе по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  для ряда тетразолильных групп оценены резонансные  $\sigma_R$ -константы Тафта, расчет которых по применяемому для этой цели уравнению Свена—Лаптона трудоемок и требует достаточно сложной математической обработки [2]. Для расчета использовано корреляционное соотношение, удовлетворительно связывающее химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  концевых винильных атомов углерода ( $\text{C}_\beta$ ) олефинов  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  с индукционными и резонансными константами заместителей R [3, 4]:

$$\Delta\delta_{\text{C}_\beta} = 11,9\sigma_I + 63,5\sigma_R,$$

где  $\Delta\delta_{\text{C}}$  — разность значений химических сдвигов винильного производного и этилена (значение  $\delta_{\text{C}}$  для этилена равно 123,3 м. д. [4]).

Данные по химическим сдвигам атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследованных тетразолсодержащих мономеров приведены в таблице. Значения индукционных констант  $oi$  для 1-тетразолильной, 5-тетразолильной и ІІ-метил-5-тетразолильных групп взяты из работ [6, 7], а для 5-амино-1-тетразолильной и 5-метил-1-тетразолильной групп рассчитаны по значениям  $p/C_a$  соответствующих тетразолилуксусных кислот [6] с использованием корреляционного уравнения Чартона [8]:

$$\text{oj} = -0,251p/C_a + 1,186.$$

Значения а-констант тетразолильных групп свидетельствуют о том, что должно иметь место существенное различие во влиянии 1- и 5-тетразолильных радикалов на реакционную способность винильной группы, обусловленное, по-видимому, возможностью сопряжения неподеленной

### Химические сдвиги атомов углерода винилтетразолов и ст-константы тетразолильных групп

Тетразол	$\delta\text{C}_\alpha$	$\delta\text{C}_\beta$	$\delta\text{C}_{(5)}$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\sigma_I$	$\sigma_R$
1-Винил-	127,86	109,86	142,72		0,65 [5]	-0,33
1-Винил-5-метил-	127,12	110,30	152,39	8,96	0,64	-0,32
1-Винил-5-амино-	126,21	106,90	155,53		0,59	-0,37
5-Винил-	120,48	125,74	155,32		0,45 [6]	-0,05
1-Метил-5-винил-	118,87	126,85	153,36	34,41	0,48 [6]	-0,03
2-Метил-5-винил-	123,75	122,33	169,46	39,83	0,32 [6]	-0,08

Пары электронов атома азота в положении 1 цикла с  $\pi$ -электронной системой винильной группы. Значения индукционных и резонансных констант 1-тетразолильных фрагментов близки к значениям этих параметров для других N-азолильных групп [1, 4, 9], а также галогенов [2], что находится в согласии с принципом Кауфмана [10], в соответствии с которым N-азолильные группы во многом подобны галогенам. Это дает возможность полагать, что подобно винилгалогенидам и N-винилазолам N-винилтетразолы будут проявлять пониженную активность в сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом и высокую активность при сополимеризации с винилацетатом и акрилонитрилом. Полученные значения резонансных констант С-тетразолильных групп согласуются с  $\sigma$ -константами, характеризующими способность 5-тетразолильной группы к сопряжению [7], и резонансной постоянной для этой группы, рассчитанной по уравнению Свела—Лаптова [11].

Известно, что сопряжение электронных систем винильной группы и заместителя увеличивает энергию активации роста цепи и в большей степени снижает реакционную способность радикала, чем увеличивает реакционную способность мономера. Таким образом, при увеличении энергии сопряжения в мономере реакция роста цепи при гомополимеризации должна замедляться [5]. Этот вывод, с учетом полученных данных, позволяет сделать предположение о большей склонности 5-винилтетразолов к гомополимеризации, чем N-винилтетразолов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на приборе WM-360 Bruker (90,56 МГц). В качестве растворителя использовали дейтерометанол, внутренний стандарт—тетраметилсиликан. Точность измерения химических сдвигов  $\pm 0,025$  м. д.

1- и 5-Винилтетразолы получали по методикам [12—14] соответственно. 5-Винилтетразол очищали перекристаллизацией из смеси (1 : 1) хлороформа и этилацетата ( $T_{\text{пл}} 127,5^\circ$ ). 5-Амино-1-ванилтетразол перекристаллизовывали из воды ( $T_{\text{пл}} 158^\circ$ ). 1-Винилтетразол [ $n_D^{20} 1,5010$ ;  $T_{\text{кип}} 94\text{--}96^\circ$  (66,7 Па),  $T_{\text{пл}} 16^\circ$ ], 5-ванил-1-метилтетразол [ $n_D^{20} 1,5052$ ,  $T_{\text{кип}} 94\text{--}95^\circ$  (66,7 Па)], 5-ванил-2-метилтетразол [ $n_D^{20} 1,4847$ ,  $T_{\text{кип}} 56^\circ$  (930 Па)] и 5-метил-1-ванилтетразол [ $n_D^{20} 1,4914$ ,  $T_{\text{кип}} 93\text{--}94^\circ$  (123 Па)] очищали дистилляцией в вакууме.

Авторы выражают благодарность Е. В. Борисову за помощь в снятии спектров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина П. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомол. соед. Сер. А, 1983, № 1, с. 14.
2. Кери Ф., Сандерберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981, т. 1, с. 131, 132.
3. Ford G. P., Katritzky A. R., Topsom R. D. Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances/Eds N. B. Chapman, I. S. Shorter. N. Y.: Plenum Press, 1978, p. 269.
4. Филиппова Т. А., Сухоросова М. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. ХГС, 1983, № 3, с. 369.
5. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. Высокомол. соед. Сер. А, 1982, № 9, с. 1968.
6. Поплавский В. С., Островский В. А., Колдобский Г. И., Куликова Е. А. ХГС, 1982, № 2, с. 264.
7. Шипанов В. П. ХГС, 1983, № 8, с. ИЗО.
8. Charton M. J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 1222.
9. Bouchet P., Coquelet C., Elguero J. J. Chem. Soc., Perkin 2, 1974, N 5, p. 449.
10. Kauffmann T. Angew. Chem., 1971, Bd 83, S. 798.
11. Kaczmarek I., Smagowski H., Grzonka Z. J. Chem. Soc., Perkin 2, 1979, N 12, p. 1670.
12. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Дегтярек М. М. А. с. 1028 689 (СССР); опубл. в Б. И., 1983, № 26, с. 23.
13. Чуйук В. А. А. с. 504 772 (СССР); опубл. в Б. И., 1976, № 8, с. 57.
14. Finnegan W. C, Henry R. A. Pat. 3 004 959 (US); С. А., vol. 56, 15510.