

*П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич, О. Н. Бубель,
М. М. Дегтярик, В. Н. Науменко*

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛТЕТРАЗОЛОВ

На основании анализа данных ЯМР ^{13}C , ^1H и ИК-спектроскопии в совокупности с результатами квантовохимических расчетов с использованием метода ССП МО ЛКАО в приближении МПДП обсуждено электронное строение ряда алкил- и алкенилтетразолов. Получено хорошее согласие расчетных и имеющихся экспериментальных данных по некоторым свойствам исследованных соединений.

При оценке реакционной способности малоизученных соединений, к которым, в частности, относятся алкил- и алкенилтетразолы, необходимы количественные данные об их электронной структуре. Такую информацию можно получить с помощью методов спектроскопии ЯМР и квантовой химии. Имеющиеся в литературе данные по спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C [1—3] и квантовохимическим расчетам некоторых замещенных тетразолов [4, 5] трудносопоставимы и не позволяют установить

корреляции между электронной структурой, спектральными характеристиками исследованных соединений и их свойствами.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ полученных нами данных по ЯМР ^{13}C , ^1H и ИК-спектроскопии ряда алкил- и алкенилтетразолов и результатов квантовохимических расчетов электронного строения молекул этих соединений, представляющих интерес в качестве полупродуктов синтеза лекарственных веществ, комплексных соединений и полимерных материалов с ценными свойствами [1, 6–8].

Экспериментальная часть

N-Алкил- (аллил) тетразолы получали взаимодействием тетразола и соответствующих алкилгалогенидов по методике [9] с последующим разделением и очисткой 1- и 2-изомеров дистилляцией в вакууме. С-Винилтетразолы — 5-винилтетразол, 1-метил-5-винилтетразол и 2-метил-5-винилтетразол — синтезировали по методике [10], а N-винилтетразолы — 1-винилтетразол, 1-винил-5-метилтетразол и 1-винил-5-аминотетразол — получали винилированием тетразола и его соответствующих производных винилацетатом [7, И]. Индивидуальность соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии. Основные характеристики соответствуют литературным данным [6, 7, 9, 10].

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе «Bruker WM-360» (90,56 МГц), а спектры ЯМР ^1H — на спектрометре JNM PS-100. В качестве растворителей использовали дейтерированные бензол, хлороформ, метанол и диметилсульфоксид; внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектры N-алкилтетразолов в тонкой пленке получали на приборе «Specord-75 IR».

Квантовохимические расчеты молекул алкил- и алкенилтетразолов проводили в полупирическом варианте метода ССП МО ЛКДО в приближении МПДП [12]. Производилась полная оптимизация геометрии молекул по программе из QCPE, адаптированной для ЭВМ EC-1035.

Результаты и обсуждение

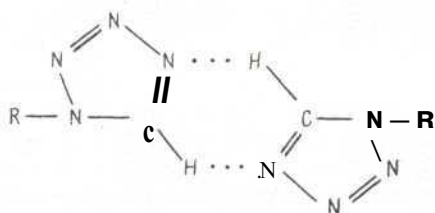
Экспериментальные значения химических сдвигов (ХС) углеродных атомов N-алкилтетразолов приведены в табл. 1. Их сравнение с ХС соответствующих углеводородов [13] позволило оценить величины инкрементов ХС, составляющих для 1-тетразолильной группы $a = +36,3 \pm \pm 2,0$; $p = +9,1 \pm 1,5$; $y = -3,3 \pm 1,1$ и для 2-тетразолильной группы $a = +40,8 \pm 1,3$; $|3 = +8,1 \pm 1,2$; $7 = -3,4 \pm 1\text{Д}$. Известно, что ХС алифатического атома углерода, непосредственно связанного с заместителем, зависит главным образом от электроотрицательности последнего. Полученные значения инкрементов ХС свидетельствуют о том, что по электроотрицательности: 1-тетразолильная группа близка к группе —NHR, а 2-тетразолильная практически идентична группе —NR₂ [13].

Значения ХС атомов углерода цикла (C_n) N-алкил- и N-алкенилтетразолов, практически одинаковые в каждой из серий 1- и 2-замещенных тетразолов (143,28–144,50 м. д. для 1-изомеров и 152–154,07 м. д. для 2-изомеров), хорошо соответствуют расчетным величинам эффективных зарядов на атомах углерода, которые не зависят от природы заместителя в ряду R = CH₃, C₂H₅, CH = CH₂, CH₂CH = CH* и составляют +0,049 + 0,055 для 1-изомеров и —0,044ч — 0,047 для 2-изомеров. Лишь введение в цикл такой сильной электроноакцепторной группы, как трифторметильная, приводит к некоторому перераспределению электронной плотности в кольце (табл. 2). Приведенные в работе [3] значения ХС атомов углерода цикла некоторых функционально замещенных в положениях 1 и 2 тетразолов лишь незначительно изменяются в ряду R = COMe, COOMe, Ph, NH₂ (140,5–143 м. д. для 1-изомеров и 151,8–152,3 м. д. для 2-изомеров) и близки к ХС атома углерода цикла N-алкил- и N-алкенилтетразолов. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод об относительно высокой устойчивости электронной системы тетразольного цикла к типу заместителя в N-положении, что соответствует представлениям о малой чувст-

вительности геометрических параметров цикла к влиянию природы заместителей [14].

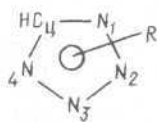
ХС протонов алкильных заместителей в 1-алкилтетразолах (табл. 3) во всех случаях имеют несколько более низкие значения, чем в соответствующих 2-изомерах, что находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными по спектрам ПМР N-метилтетразолов [1]. ХС протонов при атоме углерода цикла в каждой из серий N-алкилтетразолов имеют примерно одинаковые величины (8,62—8,67 м. д. для 1-изомеров и 8,39—8,48 м. д. для 2-изомеров), тогда как $\nu(C_{II}-H_{II})$ несколько уменьшается в 1-изомерах с увеличением R (табл. 3), что, вероятно, обусловлено возрастанием положительного индукционного эффекта заместителей. Вместе с тем не наблюдается корреляций между значениями ХС протонов при атоме углерода цикла (H_{II}) N-алкилтетразолов и их эффективными зарядами, которые для 1- и 2-изомеров практически одинаковы (табл. 2).

Отсутствие такой корреляции может быть обусловлено наличием межмолекулярных взаимодействий в 1-замещенных тетразолах, осуществляющихся за счет взаимодействия атомов водорода цикла с наиболее электроотрицательными атомами азота в положении 4 цикла соседних молекул:



О наличии таких взаимодействий может свидетельствовать достаточно сильная зависимость ХС протона при атоме углерода цикла 1-алкил-

Таблица I. Химические сдвиги атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C N-алкилтетразолов*



R	Растворитель	б, гл.д.						
		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	\bar{C}_{II}
1-H	(CD ₂) ₂ SO							143,4 [3]
1-CH ₃	C ₆ D ₆	34,06						143,28
2-CH ₃	—>—	38,82						153,18
1-C ₂ H ₅	—>—	43,28	14,98					143,03
2-C ₂ H ₅	—>—	48,01	14,62					153,17
1-C ₂ H ₅	CD ₃ OD	44,69	15,21					144,30
2-C ₂ H ₅	—>—	49,24	14,81					154,07
1-C ₂ H ₅	C ₆ D ₆	49,72	23,43	10,89				143,50
2-C ₂ H ₅	—>—	54,53	22,99	11,00				153,23
1-CH ₂ CH=CH ₂	—>—	50,43	130,69	120,33				143,81
2-CH ₂ CH=CH ₂	—>—	54,78	130,63	120,00				153,07
1-CH ₂ CH=CH ₂	CD ₃ OD	51,54	131,79	120,90				144,50
2-CH ₂ CH=CH ₂	—>—	56,49	131,35	120,83				153,64
1-C ₂ H ₅	—>—	48,84	32,42	20,25	13,55			144,28
2-C ₂ H ₅	—>—	53,56	32,01	20,28	13,51			153,33
1-C ₂ H ₅	C ₆ D ₅	48,31	29,82	28,72	22,36	14,03		143,50
2-C ₂ H ₅	—>—	53,01	29,25	28,59	28,56	14,29		153,29
1-C ₆ H ₁₃	CD ₃ OD	49,21	32,08	26,92	30,64	23,38	14,41	144,20
2-C ₆ H ₁₃	—>—	54,01	32,13	26,98	30,90	23,43	14,43	153,63

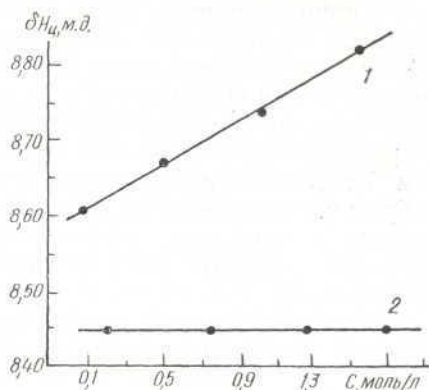
* 3 моль/л.

Таблица 2. Значения эффективных зарядов на атомах алкенил- и N-алкилтетразолов и их расчетные энергетические Характеристики и дипольные моменты

R	Заряды на атомах							ΔH_f^0 , кДж/моль	ПИ, эВ	μ , D				
	N ¹	N ²	N ³	N ⁴	Od	C ^{α}	C ^{β}							
H	-0,197	-0,027	-0,039	-0,167	+0,055	+0,038	-0,030	309,77	10,48	5,45				
CH ₃	-0,190	-0,028	-0,039	-0,160	+0,027	+0,039	-0,024	260,62	10,65	5,59				
NH ₂	-0,184	-0,034	-0,030	-0,190	+0,120	+0,051	-0,027	302,91	10,38	5,02				
CF ₃	-0,142	-0,001	-0,036	-0,087	-0,069	+0,020	+0,020	-302,93	11,29	4,74				
1-H	-0,214	-0,080	-0,039	-0,167	+0,083	-0,090	+0,032	271,89	10,24	5,27				
1-CH ₃	-0,244	-0,033	-0,040	-0,164	+0,082	-0,084	+0,022	261,00	10,36	5,61				
2-CH ₃	-0,104	-0,179	+0,027	-0,143	-0,013	-0,054	-0,006	271,51	9,72	1,89				
R	Заряды на атомах цикла						Заряды на атомах заместителя				ΔH_f^0 , кДж/моль	ПИ, эВ	μ , D	
	N ¹	N ²	N ³	N ⁴	C _ц	H _ц	C ¹	C ²	C ³	C ⁴				
1-CH ₃	-0,256	-0,029	-0,03 α	-0,168	+0,051	+0,154	+0,226					211,05	11,32	5,49
2-CH ₃	-0,110	-0,183	+0,023	-0,149	-0,044	+0,155	+0,236					233,67	10,93	2,37
1-C ₄ H ₉	-0,249	-0,029	-0,040	-0,168	+0,049	+0,154	+0,179	+0,001				185,96	11,28	5,60
1-CH ₂ CH = CH ₂	-0,248	-0,033	-0,042	-0,170	+0,050	+0,153	+0,236	-0,180	+0,009			286,27	10,89	5,66
2-CH ₂ CH = CH ₂	-0,111	-0,175	+0,018	-0,153	-0,047	+0,154	+0,249	-0,167	+0,004			299,14	10,68	2,63
1-C ₆ H ₅	-0,249	-0,030	-0,039	-0,169	+0,049	+0,153	+0,190	-0,035	-0,021	+0,029		145,90	11,23	5,69

тетразолов от концентрации раствора (рисунок) и природы растворителя (табл. 3, 4), а также некоторое смещение максимумов полос поглощения валентных колебаний $\nu\text{-н}$ кольца в ИК-спектрах 1-замещенных тетразолов в более низкочастотную область по сравнению с $\nu\text{-н}$ кольца соответствующих 2-изомеров (табл. 3). Из рисунка видно, что с ростом концентрации 1-аллилтетразола ХС атома водорода $\text{H}_{\text{ц}}$ смещается в область слабого поля, тогда как аналогичный сигнал для 2-аллилтетразола остается неизменным. Полученные данные показывают, что молекулы 1-замещенных тетразолов находятся в ассоциированном состоянии. Вероятно, этим обусловлено существенное различие в температурах кипения 1- и 2-замещенных тетразолов [6, 9]. Такая ассоциация молекул может оказывать заметное влияние на реакционную

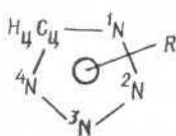
Зависимость химического сдвига протона при циклическом атоме углерода от концентрации: 1 — 1-аллилтетразол; 2 — 2-аллилтетразол.



способность 1-замещенных тетразолов, в том числе на характер процессов полимеризации с участием 1-винил- и 1-аллилтетразолов.

В последнее время получены экспериментальные данные, подтверждающие возможность проведения реакций электрофильного замещения по атому углерода цикла некоторых 1-алкилтетразолов [14—16]. Такие реакции ранее считались нехарактерными для тетразольного цикла [17] и в случае 2-изомеров не идут. Этот факт пока не получил должного объяснения и не может быть интерпретирован на основании полученных в настоящей работе данных по электронному строению N-замещенных тетразолов. Отсутствие взаимосвязи между зарядовыми

Таблица 3. Химические сдвиги протонов* в спектрах ЯМР *Н и значения максимумов полосы поглощения $\nu(\text{C}_{\text{ц}}-\text{H}_{\text{ц}})$ в ИК-спектрах N-алкилтетразолов



R	δ, м. д.						$\nu(\text{C}_{\text{ц}}-\text{H}_{\text{ц}})$, см ⁻¹
	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H _ц	
1-H							3146
1-C ₃ H ₇	4,18					8,67	3135
1-C ₂ H ₅	4,49	1,61				8,65	3130
1-C ₂ H ₅	4,40	1,96	0,96			8,62	—
1-CH ₂ -CH=CH ₂ **	5,16	6,08	5,46			8,67	3126
1-C ₂ H ₅	4,44	1,92	1,33	0,94		8,63	3121
1-C ₂ H ₅	4,45	1,94	1,32	1,32	0,90	8,68	—
2-CH ₃	4,38					8,45	3138
2-C ₂ H ₅	4,72	1,65				8,42	3133
2-C ₂ H ₅	4,59	2,04	0,95			8,45	—
2-CH ₂ CH=CH ₂ **	5,32	6,12	5,38			8,44	3137
2-C ₂ H ₅	4,68	1,97	1,39	0,96		8,48	3130
2-C ₃ H ₇	4,63	2,02	1,32	1,31	0,М	8,45	—

* В CDCl₃, 0,5 моль/л; ** для концевых протонов аллильных групп приведены средние значения.

характеристиками атомов C_α, H_α и способностью N-алкилтетразолов вступать в реакции замещения, по-видимому, свидетельствует о сложном механизме таких процессов.

Результаты квантовохимического расчета показывают, что винильная группа в С-положении практически не влияет на характер распределения зарядов в цикле. Так, по распределению электронной плотности М-метил-5-тетразолильные фрагменты 1- и 2-метил-5-винилтетразолов идентичны соответственно 1- и 2-метилтетразолам. В то же время электронная система тетразольного цикла оказывает существенное влияние на поляризацию винильной связи. Как и ожидалось из анализа данных по спектроскопии ЯМР тетразолосодержащих винильных мономеров, С-винилтетразолы значительно отличаются от N-винилтетразолов по распределению электронной плотности в окружении атомов углерода винильной группы, причем в 1-винилтетразолах (за исключением 1-винил-5-трифторметилтетразола) двойная связь поляризована в обратном направлении. Наблюдается четкое соответствие между характером изменения эффективных зарядов на атомах углерода винильной группы алкенилтетразолов и их ХС в спектрах ЯМР ¹³С (табл. 2, 5).

Следует отметить существенное различие в распределении электронной плотности в цикле для 1- и 2-замещенных тетразолов. Все ис-

Таблица 4. Химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР ¹H некоторых N-замещенных тетразолов*

R	δ, м.д.			
	H ¹	H ²	H ³	H _ц
1-CH ₃	4,12	—	—	9,29
1-C ₂ H ₅	4,44	1,87	0,84	9,30
1-CH ₂ CH=CH ₂ **	5,08	! 6,04	5,22	9,33
2-CH ₃	4,40	—	—	8,87
2-C ₂ H ₅	4,65	1,94	0,85	8,89
2-CH ₂ CH=CH ₂ **	5,38	6,05	5,40	8,93

* В ДМСО-d₆; 0,5 моль/л; ** для концевых протонов аллильных групп приведены средние значения.

Таблица 5. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ЯМР ¹³С некоторых алкенилтетразолов

R	δ, м. д. в спектрах ЯМР ¹ H*				δ м.д. в спектрах ЯМР ¹³ С**			
	H _α	H _β	H _γ	H _{зам}	C ^α	C ^β	C _ц	C _{зам}
1-Тетразолил	7,32	5,97	5,39	8,87	127,86	109,86	142,72	—
5-Метил-1-тетразолил-	7,02	6,04	5,48	2,66	127,12	110,30	152,39	8,96
5-Амино-1-тетразолил-	7,П	5,62	5,02	6,67	126,21	106,90	155,53	—
5-Тетразолил-	6,93	6,35	5,54	—	120,48	125,74	155,32	—
1-Метил-5-тетразолил-	6,89	6,40	5,93	4,15	118,87	126,85	153,36	34,41
2-Метил-5-тетразолил-	6,82	6,33	5,65	4,42	123,75	122,33	169,46	39,83

* В CDCl₃; 0,5 моль/л; ** в CD₃OD; 3 моль/л.

следованные 1-замещенные производные тетразола, в том числе 1,5-ди-замещенные, характеризуются существенной локализацией зарядов на атомах азота 1 и 4 цикла, тогда как в молекулах 2-замещенных, в том числе 2,5-дизамещенных тетразолов, электронная плотность в цикле делокализована в большей степени и распределена между атомами азота 1, 2 и 4 (табл. 2). Более значительная локализация зарядов на атомах 1 и 4 цикла в 1-замещенных тетразолах в определенной мере объясняет их более высокую реакционную способность по сравнению с соответствующими 2-изомерами в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов [6].

Имеет место хорошее соответствие расчетных (табл. 2) и имеющих экспериментальных данных как по направлению вектора дипольного момента, так и по абсолютным значениям, которые, согласно [1], составляют для 1-Н-тетразолов 4,8—5,46 *D* и для 2-Н-тетразолов—1,63—2,35 *D*. Несколько более высокие значения стандартной энтальпии образования 2-изомеров (на —14,5—17 кДж/моль) также согласуются с литературными данными [18].

Распределение зарядов в тетразольном цикле для 2-замещенных тетразолов несколько отличается от этих параметров для соответствующих алкилтетразолов, квантовохимический расчет молекул которых методом ППДП был выполнен ранее [4]. В частности, для расчетов по методу ППДП характерна большая локализация зарядов на атомах цикла. Кроме того, максимум электронной плотности в кольце приходится не на 1, 2 и 4, а на 1 и 4 атомы цикла. Поскольку алкильные и алкенильные группы не оказывают существенного влияния на характер распределения электронной плотности в цикле, отмеченные различия обусловлены, по-видимому, использованием разных методов расчета. Полученное нами хорошее согласие между расчетными и имеющимися экспериментальными данными по реакционной способности и дипольным моментам исследованных соединений дает возможность полагать, что приближение МПДП позволяет более точно оценивать электронную структуру производных тетразола.

1. Butler R. N. Recent advances in chemistry of tetrazoles // *Adv. Heterocycl. Chem.*—1977.—21, N 2.—P. 323—435.
2. Konnecke A., Lippmann E., Kleinpeter E. Isomere N-Aryltetrazole. 2. *H and ¹³C-NMR-Spektren//*Tetrahedron.*—1976.—32, N 4.—P. 499—502.
3. Konnecke A., Kleinpeter E. ¹H und ¹³C-NMR Untersuchungen zur Struktur N-substituierter Tetrazole — Die Strukturen des N-Methoxycarbonyl-, N-Acetyl- und N-(Tri-n-butylstannyl)-tetrazols sowie. Substituenteneffekte auf 6-¹³C und *Y(CH)//*Org. Magn. Reson.*—1979.—N 12.—S. 667—672.
4. Тетразолы. 5. Электронная структура тетразола и его производных / В. А. Островский, Н. С. Панина, Г. И. Колдобский и др.//*Журн. орган. химии.*—1979.—15, № 4.—С. 844—847.
5. Электронная структура 5-винилтетразолов / В. Г. Харатян, В. Б. Гавалян, В. Ш. Маляян и др.//*Арм. хим. журн.*—1985.—38, № 12.—С. 751—755.
6. Комплексы 1- и 2-алкилтетразолов с хлоридом и роданидом Cu(II) / М. М. Дегтярик, П. Н. Гапоник, А. И. Лесникович, А. И. Врублевский // *Журн. общ. химии.*—1985.—55, № 3.—С. 516—522.
7. Гапоник П. #., Ивашкевич О. А., Дегтярик М. М. Синтез и комплексообразующие свойства 1-винилтетразола // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.*—1985—28, № П.—С. 43—46.
8. Исследование радикально-иницируемой полимеризации 2-метил-5-винилтетразола / А. Г. Кригер, В. П. Грачев, Б. Р. Смирнов и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* Б.—1985.—27, № 3.—С. 231—234.
9. А. с. 742431 СССР, МКИ² С 07 D 257/04. Способ получения N-аллилтетразолов / П. Н. Гапоник, А. М. Звонков, А. Л. Верещагин, Н. И. Чернавина.—Опублик. 25.06.80, Бюл. № 23.
10. Pat 3716550 USA, IC² С 07 D 55/56. Process for the preparation of vinyltetrazole / W. H. Gilligan, C. H. McDonnell, O. Jones.—Publ. 13.02.73.
11. А. с. 504772 СССР, МКИ² С 07 D 257/00. Способ получения 5-амино-1-винилтетразола / В. А. Чуйгук.—Опублик. 28.02.76, Бюл. № 8.
12. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters//*J. Amer. Chem. Soc.*—1977.—99, N 15.—P. 4899—4907.
13. Юшин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии—Л.: Химия, 1983.—269 с.

14. Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С. Успехи химии тетразолов// Химия гетероцикл. соединений.— 1981.— № 10.— С. 1299—1326.
15. Каравай В. П., Гапоник П. Н. Аминометилирование 1-метилтетразола // Там же.— 1985.— № 4,— С. 564.
16. Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Каравай В. П. Синтез бис-(1-#-тетразолил)ртути прямым меркурированием 1-Л-тетразолов//Металлоорган. химия.— 1988.—1, № 4.— С. 846—849.
17. *Общая органическая химия* / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса.— М.: Мир, 1984.— Т. 8.—751 с.
18. Cox J. D., Pitcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds.— New York; London : Acad. press.— 1970.—643 о.

Белорус, ун-т,
НИИ физ.-хим. пробл. Белорус, ун-та.
г. Минск

Получено 10.11.86