

УДК 547.796.1:543.422.4

В. Я. НАУМЕНКО, П. Н. ГАПОНИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ, Г. Я. АНДРЕЕВА

ОЦЕНКА ОСНОВНОСТИ N-АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛТЕТРАЗОЛОВ

(Представлено академиком АН БССР В. С. Солдатовым)

Известно, что N-замещенные тетразолы являются слабыми органическими основаниями [1]. Достаточно подробно изучена основность 1-арил- и 1,5-диарилтетразолов в водных растворах серной кислоты [2, 3]. Протонизация N-алкилтетразолов, за исключением метальных производных [1], практически не исследована. Влияние ненасыщенных заместителей, способных вступать в сопряжение с гетероароматической системой, на донорные свойства тетразольного цикла до настоящего времени также не изучалось. Между тем, информация о характере изменения основности в ряду винил-, аллил- и соответствующих алкилтетразолов может быть полезной для понимания механизма передачи электронных эффектов через тетразольный цикл.

В настоящей работе относительная основность ряда N-алкил- и алкенилтетразолов оценена по сдвигу полосы валентных колебаний OH-группы в ИК-спектре фенола при образовании им водородной связи с тетразольным основанием.

Поскольку лишь немногие производные тетразола растворимы в неполярных растворителях, в частности в ССЦ, обычно применяемом в подобных исследованиях, в данной работе в качестве растворителя использован хлороформ. Известно, однако, что молекулы CHCl_3 характеризуются кислотной функцией и способны к образованию слабых водородных связей с различными основаниями [4]. Кроме того, молекулы ряда 1-замещенных тетразолов в свободном состоянии и растворах CHCl_3 достаточно сильно ассоциированы за счет взаимодействия подвижных атомов водорода H_α при атоме углерода цикла и характеризующихся наибольшей электронной плотностью атомов азота в положении 4 цикла соседних молекул [5]. В связи с этим необходимо было выяснить, в какой мере молекулы CHCl_3 и атомы водорода H_α 1-замещенных тетразолов могут конкурировать с фенолом при образовании

Таблица 1. Зависимость химических сдвигов протонов 1-трет.бутилтетразола (ТБТ), хлороформа и OH-группы фенола от концентрации и состава их смесей

Концентрация раствора, моль/л	Химические сдвиги, δ , м. д.						
	δH_α ТБТ			δH хлороформа		δH (OH) фенола	
	ТБТ в CCl_4	ТБТ в CDCl_3	ТБТ+ + CHCl_3 (1:1) в CCl_4	CHCl_3 в CCl_4	ТБТ+ CHCl_3 (1:1) в CCl_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в CDCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ + +ТБТ (1:1,5) в CDCl_3
0,2	—	—	—	—	—	5,20	6,70
0,4	8,83	8,65	8,80	7,25	7,35	—	—
0,8	8,89	8,69	8,85	7,25	7,40	—	—
1,6	8,95	8,78	—	—	—	—	—

* H_α — атом водорода при атоме углерода цикла ТБТ.

водородных связей с тетразольным основанием. Из табл. 1, где приведены результаты исследования зависимости химических сдвигов протонов δH_{α} 1-третбутилтетразола (ТБТ), хлороформа и ОН-группы фенола от концентрации и состава смесей указанных соединений, видно, что молекулы ТБТ участвуют в образовании Н-связей с молекулами СНСб. Однако с фенолом ТБТ образует гораздо более прочную связь—смещение химических сдвигов протонов H_{α} и хлороформа при добавлении СНС1₃ к раствору ТБТ в СС1₄ незначительно (до 0,2 м. д.), тогда как

Таблица 2. Основность N-замещенных тетразолов



Соединение*	R и его положение в цикле	R'	$\Delta\nu_{\text{ОН}}, \text{см}^{-1}$	$-\rho K_{\text{вн}+}^{**}$
I	1 — CH ₃	H	130	3,00 [6]
II	2 — CH ₃	H	113	3,25 [6]
III	1 — C ₆ H ₅	H	106	3,41 [2]
IV	1 — m — ClC ₆ H ₄	H	96	3,73 [2]
V	1 — m — BrC ₆ H ₄	H	94	3,70 [2]
VI	1 — p — CH ₃ C ₆ H ₄	H	121	3,18 [2]
VII	1 — CH ₃	C ₆ H ₅	150	2,50 [7]
VIII	2 — CH ₃	C ₆ H ₅	115	3,27 [7]
IX	1 — C ₂ H ₅	H	130	2,94
X	2 — C ₂ H ₅	H	120	3,15
XI	1 — CH ₃	CH ₃	158	2,34
XII	2 — CH ₃	CH ₃	145	2,62
XIII	1 — C(CH ₃) ₃	H	132	2,90
XIV	1 — C ₈ H ₁₇	H	130	2,94
XV	1 — CH ₂ CH = CH ₂	H	131	2,92
XVI	2 — CH ₂ CH = CH ₂	H	125	3,05
XVII	1 — CH = CH ₂	H	107	3,43
XVIII	1 — CH = CH ₂	CH ₃	148	2,56
XIX	1 — CH ₃	CH = CH ₂	158	2,34
XX	2 — CH ₃	CH = CH ₂	138	2,77
XXI	1 — CH ₂ CF ₃	H	85	3,90
XXII	1 — C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ NCH ₂	160; 240	2,30
XXIII	1 — C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ NCH ₂	157; 244	2,36

* Соединения I — VIII использованы в качестве эталонных.

** Значения $-\rho K_{\text{вн}+}$ для соединений IX — XXIII рассчитаны по уравнению (1).

добавление ТБТ к фенолу смещает химический сдвиг протона ОН-группы фенола на 1,5 м. д. С другой стороны, проведенные нами исследования показали, что относительная основность 2-замещенных тетразолов по данным ИК-спектроскопии в растворах СНС1₃ и СС1₄ отличается незначительно — на 3—4 см⁻¹ в единицах $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ фенола. Это дает возможность полагать, что хлороформ может быть использован в качестве растворителя для оценки основности N-алкил- и алкенилтетразолов.

Основные результаты эксперимента приведены в табл. 2. Найдено, что основность N-алкилтетразолов практически не зависит от длины и размеров заместителя и определяется главным образом его положением в цикле. 1-Изомеры являются более сильными основаниями, чем соответствующие 2-изомеры, что согласуется с данными [1]. Введение заместителей в положение 5 кольца приводит к увеличению основности тетразольного цикла. Винильная и фенильная группы в положении 1 цикла заметно снижают основность тетразолов по сравнению с алкил-

замещенными аналогами. Влияние аллильного заместителя в N-положениях на донорные свойства тетразольного цикла практически идентично влиянию алкильных групп, что свидетельствует об отсутствии сопряжения между электронными системами гетероцикла и аллильной группы. Наличие сильной электроноакцепторной трифторметильной группы в 1-положении существенно снижает основность тетразольного цикла. Интересно отметить, что в ИК-спектрах производных тетразола XXII, XXIII, содержащих диметиламинометильный заместитель, проявляются 2 полосы поглощения, соответствующие взаимодействию OH-группы фенола с тетразольным циклом и азотсодержащим заместителем, причем последний является более сильным основанием, чем гетероцикл (табл. 2).

Нами найдено, что значения относительной основности в единицах $\Delta\nu_{\text{OH}}$ фенола для ряда производных тетразола хорошо коррелируют с известными величинами $pK_{\text{вн}} + \text{этих}$ соединений, обозначенных в табл. 2 как эталонные:

$$-pK_{\text{вн}} = (-0,0213 \pm 0,0024) \Delta\nu_{\text{OH}} + (5,710 \pm 0,287), \quad (1)$$

$$n = 8, r = 0,993, s = 0,0023.$$

Это позволяет с достаточно высокой точностью по значениям $\Delta\nu_{\text{OH}}$ оценивать основность исследованных производных тетразола в единицах $pK_{\text{вн}}$ (табл. 2), причем, поскольку ИК-спектры всех соединений, в том числе и эталонных, регистрировались в одинаковых условиях, при-рода растворителя в данном случае не оказывает влияния на точность определения значений основности.

Значения относительной основности хорошо коррелируют с величинами σ_i констант заместителей в молекулах 1-R-тетразолов. Уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = -181,22\sigma_1 + 123,41, \quad (2)$$

$$n = 10, r = 0,986, s = 3,563.$$

В то же время нам не удалось установить связь между основностью исследованных тетразолов и квантово-химическими параметрами, рассчитанными методом МПДП при полной оптимизации геометрической структуры [8] и характеризующими распределение электронной плотности в молекулах (полные эффективные заряды атомов азота цикла и их линейные комбинации, соответствующие значения ρ -зарядов, энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей, граничные плотности на атомах и s-орбиталях атомов). Вероятно, это обусловлено тем, что в данном случае сопоставляются расчетные характеристики изолированных молекул с экспериментальными данными, полученными в условиях, когда молекулы ассоциированы либо специфически сольватированы.

Ы-Алкил-(аллил-)тетразолы I, II, VII—XVI синтезировали взаимодействием тетразола либо его производных с соответствующими галлоидными алкилами по методике [9] и очищали дистилляцией в вакууме. Соединения VII и VIII разделяли путем экстракции 2-изомера ССУ и затем очищали дробной кристаллизацией из метанола (VII) и смеси ССЦ — гексан (VIII). 1-Фенилтетразол III и его производные IV—VI, а также 1-трифторэтилтетразол XXI синтезировали гетероциклизацией соответствующих аминов с азидом натрия и хлоридом аммония [10]. 1-Винилтетразолы XVII и XVIII получали винилированием тетразола в присутствии ацетата ртути (II) по методике [11] и очищали перегонкой в вакууме. 5-Винилтетразолы XIX, XX синтезировали и чистили в соответствии с [12]. Соединения XXII и XXIII получали аминотетрарованием соответствующих 1-замещенных тетразолов [13]. Состав ж

строение исследованных производных тетразола подтверждены данными спектроскопии ЯМР *Н, ¹³С и элементного анализа, их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным [1, 9, 11, 12]. Не описанные ранее соединения имеют следующие характеристики: XIII — $\Gamma_{\text{кип}} = 378$ К/66,7 Па, $\Gamma_{\text{пл}} = 310$ К; XXI — $\Gamma_{\text{кип}} = 347$ К/66,7 Па, $\Gamma_{\text{пл}} = 315$ К; XXII — $\Gamma_{\text{кип}} = 380\text{--}381$ К/60,0 Па; XXIII — $\Gamma_{\text{пл}} = 320\text{--}321$ К.

ИК-спектры (4000—400 см⁻¹) регистрировали на спектрометре «Specord-75 IR». Концентрация исследуемых соединений в хлороформе составляла 0,3 М, фенола, очищенного многократной кристаллизацией из гексана,— 0,2 М при толщине поглощающего слоя 0,41 мм. Спектры ЯМР *Н снимали на приборе «Bruker-WM-360» при 310 К с использованием в качестве внутреннего стандарта ГМДС.

Summary

A relative basicity of a series of N-alkyl- and alkenyltetrazoles is estimated by the shift of the OH-stretching vibration band in the IR-spectrum of phenol when forming an H-band with a tetrazole base. A reliable correlation between the relative basicity in AvoH-units and *pK_{вв.}*-values for the compounds studied is found.

Литература

1. Колдобский Г. И., Островский В. А. //Химия гетероцикл. соед. 1988. «№ 5. С. 579—592.
2. Островский В. А., Колдобский Г. И., Гидаспов Б. В., Осокина Е. Н. //ЖОрХ. 1977. Т. III, № П. С. 24,211—2425.
3. Колдобский Г. И., Островский В. А., Гидаспов Б. В. //Химия гетероцикл. соед. 1980. № 7. С. 867—872.
4. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б. //Успехи химии. 1984. Т. 53, № 4. С. 1981—2009.
5. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Бубель О. Н. и др. //Теорет. и эксперим. химия. 1989. № 1. С. 33—40.
6. Островский В. А., Колдобский Г. И., Широкова Н. П., Поплавский В. С. //Химия гетероцикл. соед. 1981. № 4. С. 559—562.
7. Москвин А. В., Островский В. А., Ширококов И. Ю. и др. //ЖОрХ. 1978. Т. 14, № 11. С. 2440—2444.
8. Dewar M. J. S., Thiel W. //J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 4899—4908.
9. Гапоник П. Н., Звонок А. М., Верещагин А. Л., Чернавина Н. И. А. с. 742431 (СССР) //Бюл. изобрет. 1980. № 23.
10. Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В. //Химия гетероцикл. соед. 1985. № >ц. С. 1621—4524.
11. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Дегтярик М. М. А. с. 1028669 (СССР) //Бюл. изобрет. 1983. № 26.
12. Пат. 3716550 (США). 1968.
13. Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В. //Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероцикл. соед. Новосибирск, 1987. С. 126.