

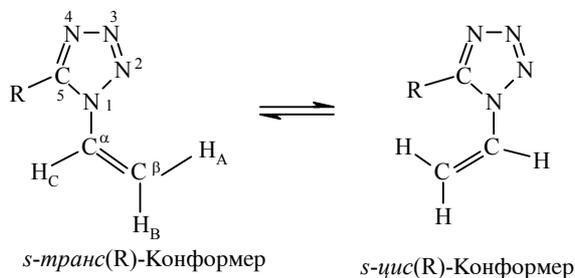
О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис,
П. Н. Гапоник

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ
1-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Для серии 1-винил-5R-тетразолов (R = H, Me, *n*-Bu, *трет*-Bu, Ph, NH₂, I, CF₃, NO₂) методом *ab initio* MP2/6-31G** выполнены расчеты полных зарядов по Малликену на атомах углерода и азота, относительной устойчивости и равновесных заселенностей *s-цис*(R)- и *s-транс*(R)-конформеров. Устойчивым *s-цис*(R)-конформациям соответствуют неплоские структуры, причем отклонение от планарности закономерно возрастает с увеличением объема заместителя. В этом же ряду увеличивается доля *s-транс*(R)-конформации, которая достигает 100% для R = *трет*-C₄H₉. Данные квантово-химических расчетов согласуются с результатами исследований пространственного строения 1-винил-5R-тетразолов методами ЯМР ¹H и ¹³C. Для оценки влияния природы заместителя в положении 5 тетразольного цикла на величину энергии сопряжения в плоских *s-транс*(R)-конформациях исследованных соединений рассчитаны величины полных энергий соответствующих гомодесмических реакций. Проведенные квантово-химические расчеты показывают, что энергия сопряжения закономерно уменьшается по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителя в положении 5 цикла.

Ключевые слова: 1-винилтетразолы, внутреннее вращение, квантово-химические расчеты, спектры ЯМР ¹H и ¹³C, энергия сопряжения.

Ранее [1, 2] нами выполнено квантово-химическое и спектроскопическое исследование электронного строения и поворотной изомерии 2-винилтетразолов и 2-замещенных 5-винилтетразолов, представляющих интерес для получения полимерных материалов, используемых в различных высокоэффективных горючих и термически деструктурируемых системах, композициях для генерирования газов, ультрафильтрационных мембранах и для ряда других целей [3–6]. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы заместителя в положении 5 цикла на пространственное строение, распределение зарядов, энергии внутреннего вращения и энергии сопряжения в молекулах 1-винилтетразолов (схема 1).



1 R = H, 2 R = Me, 3 R = *n*-Bu, 4 R = *t*-Bu, 5 R = Ph, 6 R = NH₂,
7 R = I, 8 R = CF₃, 9 R = NO₂

Схема 1

Явление поворотной изомерии для N-винилтетразолов было исследовано методами ЯМР ^1H и ^{13}C и на основании химических сдвигов протонов винильной группы и прямых КССВ J_{CH} в винильной группе была предпринята попытка оценить соотношения *s-цис*- и *s-транс*-конформеров в растворах [7]. Однако представленный в работе [7] ряд мономеров, включающий для 1-винилтетразолов всего 5 соединений, не позволяет систематически исследовать влияние природы заместителя у атома углерода цикла на пространственное строение молекул и особенности сопряжения между электронными системами гетерокольца и винильной группы.

Расчеты проведены неэмпирическими методами MP2/6-31G* и MP2/6-31G**, которые позволяют достаточно корректно исследовать энергетические характеристики и пространственное строение производных тетразола [1, 2, 8]. На первом этапе была изучена зависимость полной энергии и некоторых геометрических параметров от двугранного угла φ_1 между винильной группой и плоскостью тетразольного цикла в молекуле незамещенного 1-винил-5H-тетразола **1**. Двугранные углы φ_1 и φ_2 и направление вращения заместителей относительно плоскости тетразольного цикла в молекулах 5-замещенных 1-винилтетразолов показаны на рис. 1.

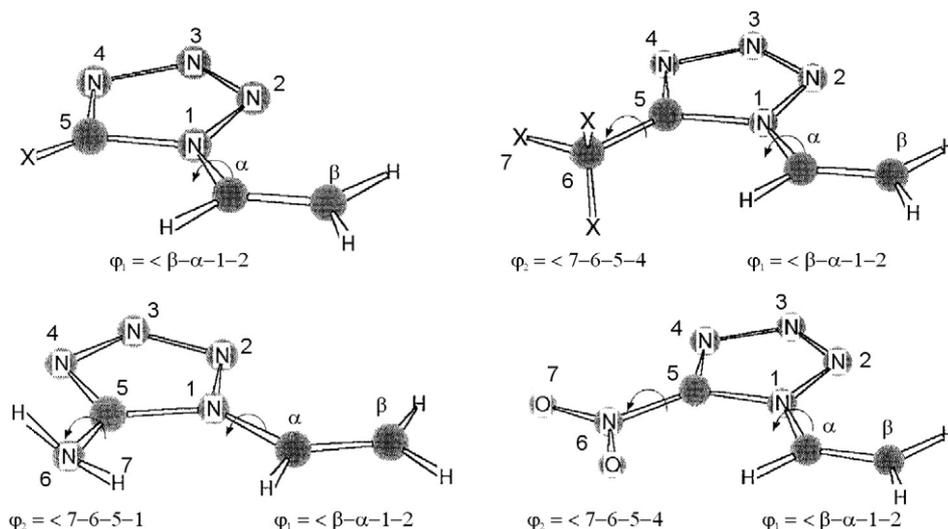


Рис. 1. Двугранные углы φ_1 и φ_2 и направления вращения заместителей относительно плоскости тетразольного цикла в молекулах 1-винил-5R-тетразолов

Расчитанные энергетические профили приведены на рис. 2, а полные заряды по Малликену на атомах, относительные полные энергии и некоторые геометрические параметры структур, соответствующих минимумам на кривых рис. 2, представлены в табл. 1. Как и в случае 2-замещенных 5-винилтетразолов [1], минимумам соответствуют плоские *s-цис*(R)- и *s-транс*(R)-конформеры, когда достигаются наиболее благоприятные

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные методом MP2/6-31G** полные заряды (по Малликену) на атомах углерода винильной группы и азота цикла, длины связей $C_{\alpha}-N_{(1)}$ и $C_{\beta}-C_{\alpha}$, валентный угол $\theta(C_{\beta}C_{\alpha}N_{(1)})$, дипольный момент (μ), относительная энергия ΔE и доля *s-транс*-(*R*)-конформации $n_{\text{транс}}$ для 1-винил-5R-тетразолов

| Соединение | φ_1 , град. | φ_2 , град. | Полные заряды | | | | | | Длины связей, Å | | $\theta(C_{\beta}C_{\alpha}N_{(1)})$, град. | μ , D | ΔE , кДж/моль | $n_{\text{транс}}$, % |
|------------|---------------------|---------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|--------------|-------------|----------------------|------------------------|--|-----------|-----------------------|------------------------|
| | | | $N_{(1)}$ | $N_{(2)}$ | $N_{(3)}$ | $N_{(4)}$ | C_{α} | C_{β} | $C_{\alpha}-N_{(1)}$ | $C_{\beta}-C_{\alpha}$ | | | | |
| 1 | -0.5 | - | -0.336 | -0.048 | -0.086 | -0.291 | 0.117 | -0.264 | 1.4167 | 1.3339 | 122.8 | 5.67 | 0.0 | 59.0 |
| | 179.5 | - | -0.354 | -0.046 | -0.090 | -0.286 | 0.139 | -0.276 | 1.4146 | 1.3344 | 124.0 | 5.78 | 0.9 | |
| 2 | 0.0 | 0.0 | -0.384 | -0.045 | -0.093 | -0.322 | 0.117 | -0.265 | 1.4150 | 1.3346 | 123.0 | 5.88 | 0.0 | 76.3 |
| | 160.0 | 12.3 | -0.400 | -0.045 | -0.096 | -0.316 | 0.133 | -0.274 | 1.4142 | 1.3356 | 124.9 | 6.00 | 2.9 | |
| 4 | 23.8 | -4.9 | -0.408 | -0.045 | -0.096 | -0.332 | 0.115 | -0.258 | 1.4191 | 1.3351 | 122.0 | 5.70 | 0.0 | 100.0 |
| | 16.1 | 66.5 | -0.390 | -0.044 | -0.095 | -0.346 | 0.107 | -0.265 | 1.4130 | 1.3344 | 122.7 | 5.73 | 0.0 | |
| 6 | 157.6 | -48.7 | -0.416 | -0.042 | -0.098 | -0.348 | 0.129 | -0.295 | 1.4121 | 1.3366 | 123.8 | 6.12 | -0.5 | 95.2 |
| | 0.0 | - | -0.339 | -0.036 | -0.077 | -0.270 | 0.118 | -0.265 | 1.4181 | 1.3343 | 122.4 | 5.27 | 0.0 | |
| 7 | 137.7 | - | -0.346 | -0.037 | -0.081 | -0.262 | 0.117 | -0.248 | 1.4214 | 1.3339 | 122.8 | 5.64 | 7.4 | 86.5 |
| | 12.5 | 3.3 | -0.400 | -0.029 | -0.075 | -0.300 | 0.110 | -0.259 | 1.4215 | 1.3336 | 121.9 | 4.67 | 0.0 | |
| 8 | 148.4 | 12.3 | -0.406 | -0.029 | -0.077 | -0.293 | 0.124 | -0.269 | 1.4233 | 1.3333 | 123.6 | 4.87 | 4.6 | 98.7 |
| | 15.3 | -22.7 | -0.394 | -0.026 | -0.063 | -0.282 | 0.100 | -0.256 | 1.4264 | 1.3342 | 120.9 | 4.67 | 0.0 | |
| 9 | 140.9 | -44.9 | -0.389 | -0.024 | -0.069 | -0.277 | 0.130 | -0.251 | 1.4232 | 1.3327 | 122.3 | 4.83 | 10.8 | |

условия для сопряжения между винильной группой и тетразольным циклом (рис. 2). Максимумам соответствуют структуры с $\varphi_1 = 90^\circ$, в которых сопряжение отсутствует. Следует отметить, что в области значений двугранного угла $\varphi_1 = 150\text{--}210^\circ$ полная энергия молекулы изменяется в значительно меньшей степени, чем это наблюдалось для ранее исследованных 2- и 5-винилтетразолов [1, 2].

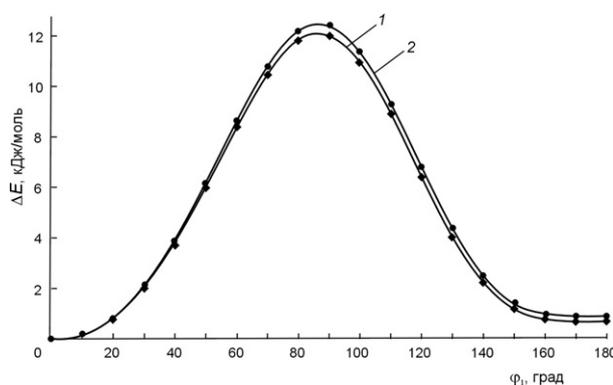


Рис. 2. Рассчитанные зависимости относительной полной энергии молекулы 1-винил-5Н-тетразола от двугранного угла φ_1 между плоскостями винильной группы (1) и тетразольного цикла (2)

Такой вид энергетического профиля, вероятно, обусловлен тем, что выигрыш в энергии сопряжения за счет перехода к плоской конформации компенсируется стерическим отталкиванием между атомом водорода H_A винильной группы и атомом водорода при атоме углерода цикла. Это предположение подтверждается резким возрастанием валентного угла $\theta(C_\beta C_\alpha N_{(1)})$ при изменении φ_1 от 120 до 180° (рис. 3, с).

Обеим плоским конформациям 1-винил-5Н-тетразола соответствуют близкие значения энергии. При этом добавление поляризационных p -функций для атомов водорода не оказывает существенного влияния на вид энергетического профиля (см. рис. 2). Равновесная доля s -*транс*(Н)-конформации 1-винил-5Н-тетразола, рассчитанная в соответствии с [10] по разности вычисленных полных энергий *цис*- и *транс*-конформеров, составляет 59.0% (табл. 1), что хорошо согласуется со значением, найденным в работе [7] на основе анализа прямых констант спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$ в винильной группе (62%).

Однако это соответствие, по-видимому, имеет случайный характер, поскольку при оценке доли s -*транс*(R)-конформации 1-винил-5Н-тетразола авторы работы [7] исходили из предположения, что 1-винил-5-метилтетразол существует исключительно в виде s -*транс*(R)-конформации, что не согласуется с результатами настоящей работы (табл. 1). Тем не менее, заметим, что такое же хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными было получено для 2-винилтетразола [2], экспериментальная доля s -*транс*($N_{(1)}$)-конформации которого оценивалась по другим критериям [7].

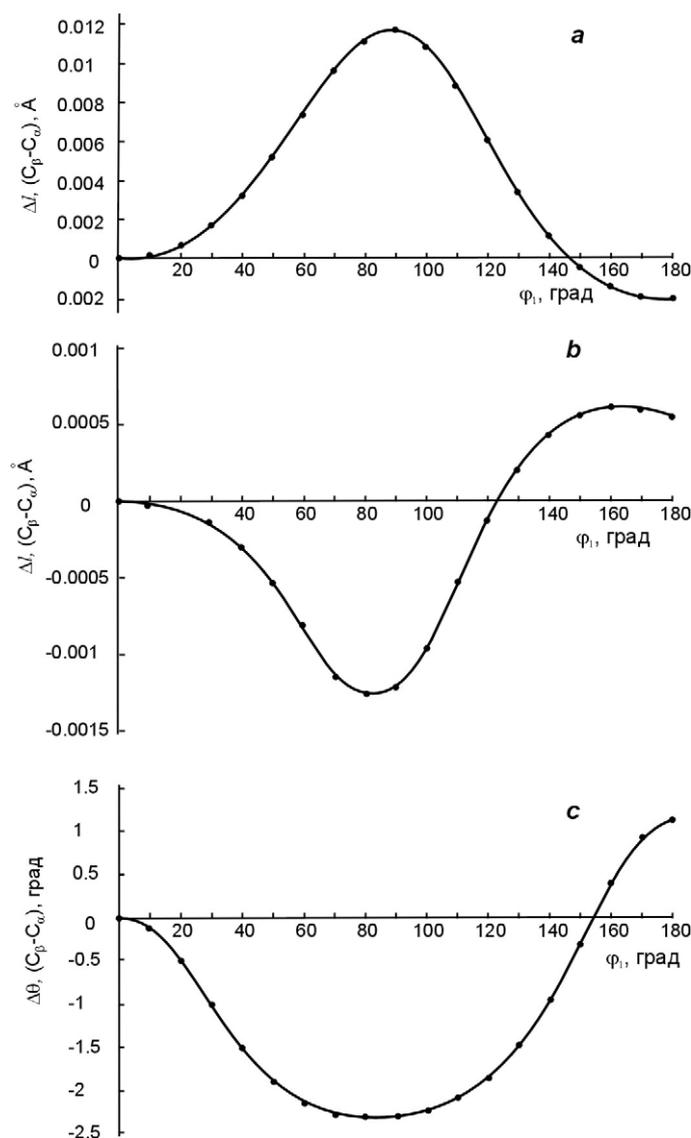


Рис. 3. Рассчитанные методом MP2/6-31G** изменения геометрических параметров молекулы 1-винил-5Н-тетразола в зависимости от двугранного угла φ_1 между плоскостями винильной группы и тетразольного цикла: *a* – длина связи $C_\alpha-N_{(1)}$, *b* – длина связи $C_\beta-C_\alpha$, *c* – валентный угол $\theta(C_\beta C_\alpha N_{(1)})$

На рис. 3 приведены зависимости длин связей $C_\alpha-N_{(1)}$, $C_\beta-C_\alpha$ и валентного угла $\theta(C_\beta C_\alpha N_{(1)})$ в молекуле 1-винил-5Н-тетразола от двугранного угла φ_1 (относительно геометрических параметров *s-транс*(R)-конформера). При переходе от *s-цис*(R)-конформации 1-винил-5Н-тетразола ($\varphi_1 = 180^\circ$) к конформации с $\varphi_1 = 90^\circ$ длина связи $C_\alpha-N_{(1)}$ увеличивается на 0.014 Å (рис. 3, *a*). Примерно такое же изменение длин связей $C_\alpha-C_{\text{цикла}}$ и $C_\alpha-N_{(2)}$ наблюдается в молекулах 2-замещенных 5-винилтетразолов и 2-винилтетразолов [1, 2]. Длина связи $C_\beta-C_\alpha$ изменяется в значительно меньшей степени и достигает минимума при $\varphi_1 = 90^\circ$ (рис. 3, *b*). Максимальное значение валентного угла $\theta(C_\beta C_\alpha N_{(1)})$ соответствует плоской конформации, что, вероятно, связано с наибольшим стерическим отталкиванием (рис. 3, *c*).

Анализ зависимостей энтальпии образования (метод AM1) и полной энергии (метод MP2/6-31G*) от двугранных углов φ_1 и φ_2 в молекуле 1-винил-5-метилтетразола показывает, что, в отличие от ранее исследованных винилтетразолов [1, 2], вращение заместителей относительно плоскости цикла в 1-винил-5R-тетразолах нельзя рассматривать как независимое друг от друга. Поэтому исследование пространственного строения 1-винил-5R-тетразолов должно включать расчеты энергий молекул в зависимости от одновременного вращения винильной группы и заместителя относительно плоскости цикла.

Полученные данные свидетельствуют о том, что плоской *s-цис*(R)-конформации 1-винил-5-метилтетразола соответствует седловая точка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а минимуму – неплоская *s-цис*(R)-форма. При этом рассчитанный методом MP2/6-31G** потенциальный барьер перехода *цис-цис* составляет 0.37 кДж/моль, т. е. значительно ниже величины RT при комнатной температуре и приблизительно равен рассчитанной в приближении гармонического осциллятора энергии нулевого колебания, соответствующего внутреннему вращению вокруг связи $C_\alpha-N_{(1)}$. Если учесть, что подобное колебание должно иметь высокую степень ангармонизма, вопрос о возможности локализации даже при низких температурах ядерной конфигурации *s-цис*(R)-конформации молекулы 1-винил-5-метилтетразола в областях, соответствующих "неплоским" минимумам, остается не вполне ясным.

Расчеты методами AM1 и MP2/6-31G* дали качественно одинаковый вид ППЭ для 1-винил-5-метилтетразола. Поэтому с целью исследования пространственного строения остальных 1-винилтетразолов **3–9** нами выполнены для них расчеты энтальпий образования в зависимости от двугранных углов φ_1 и φ_2 методом AM1. Найденные при этом оптимизированные структуры использованы в качестве исходных для проведения неэмпирических расчетов.

Оптимизация геометрии методом MP2/6-31G** исходя из структур *s-транс*(R)-конформеров, полученных полуэмпирическим методом AM1, также приводит к плоским *s-транс*(R)-конформерам, за исключением 1-винил-5-аминотетразола **6**. Однако для плоских *s-транс*(R)-конформаций молекул 1-винил-5-третбутил- и 1-винил-5-трифторметилтетразолов в матрицах силовых постоянных имеется одно отрицательное собственное значение, соответствующее вращению винильной группы относительно плоскости тетразольного цикла, а для плоской конформации молекулы *s-транс*(R)-1-винил-5-нитротетразола – два отрицательных собственных значения, отвечающих аналогичным вращениям винильной и нитро-группы.

С учетом этого нами была проведена повторная оптимизация геометрии указанных 1-винилтетразолов методом MP2/6-31G** исходя из неплоских стартовых структур. В данном случае это привело к структурам, в которых винильная группа не лежит в плоскости тетразольного цикла ($\varphi_1 = 12-15^\circ$). Расчет матриц силовых постоянных для них показал, что этим структурам соответствуют минимумы на ППЭ. Полные энергии неплоских *s-транс*(R)-конформаций молекул 1-винил-5-третбутил-, 1-винил-5-трифторметил- и 1-винил-5-нитротетразола ниже отвечающих плоским конформерам на 0.48, 0.08 и 0.55 кДж/моль соответственно.

Неэмпирические методы, в отличие от метода AM1, для 1-винил-5-аминотетразола предсказывают только одну устойчивую *s-цис*(R)-конформацию.

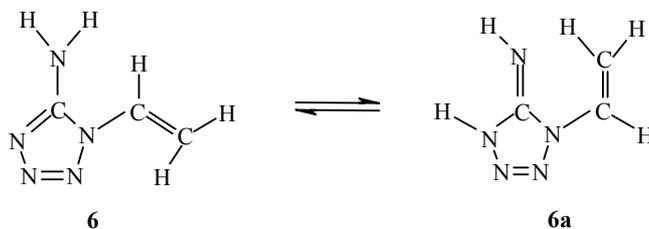
В табл. 1 приведены относительные полные энергии, заряды (по Малликену) на атомах углерода и азота и некоторые геометрические характеристики для конформаций 1-винил-5R-тетразолов, которым соответствуют минимумы на ППЭ. Для исследованных 1-винилтетразолов устойчивыми *s-цис*(R)-конформациями являются неплоские структуры, причем отклонение от планарности закономерно возрастает с увеличением объема заместителя. Так, согласно MP2/6-31G**-расчетам, *s-цис*(R)-конформации соответствуют двугранные углы $\varphi_1 = 180^\circ$ (1), $\varphi_1 = 160^\circ$ (2), $\varphi_1 = 158^\circ$ (6), $\varphi_1 = 148^\circ$ (8), $\varphi_1 = 138-141^\circ$ (7, 9).

В этом же ряду увеличивается доля *s-транс*(R)-конформации, а для 1-винил-5-*трет*-бутилтетразола она является единственной устойчивой. Исключением составляет 1-винил-5-аминотетразол, который характеризуется минимальным в рассматриваемом ряду содержанием *s-транс*(R)-конформера (табл. 1).

Данные о влиянии заместителя в положении 5 цикла на конформационное равновесие, полученные в квантово-химических расчетах, согласуются с результатами исследования пространственного строения 1-винил-5R-тетразолов методами ЯМР ^1H и ^{13}C . Известно [7, 10], что в качестве параметров, характеризующих конформационное состояние N-винилазолов, могут быть использованы разности КССВ $\Delta J = {}^1J_{\text{C}_\beta\text{H}_\text{B}} - {}^1J_{\text{C}_\beta\text{H}_\text{A}}$ в спектрах ЯМР ^{13}C и химические сдвиги терминальных протонов винильной группы $\Delta\delta = \delta_{\text{H}_\text{A}} - \delta_{\text{H}_\text{B}}$, поскольку возникающая в *s-транс*(R)-конформации пространственная близость связи $\text{C}_\beta\text{-H}_\text{A}$ и протона H_A к НЭП атома $\text{N}_{(2)}$ (см. схему 1) приводит, соответственно, к дополнительному вкладу в КССВ ${}^1J_{\text{C}_\beta\text{H}_\text{A}}$ по сравнению с ${}^1J_{\text{C}_\beta\text{H}_\text{B}}$ и дополнительному слабopольному смещению химического сдвига протона H_A [11, 12].

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что параметры ΔJ и $\Delta\delta$ закономерно снижаются по мере увеличения доли *s-транс*(R)-конформации в исследованном ряду 1-винилтетразолов. Исключением является 1-винил-5-аминотетразол. В растворах и расплавах 1-замещенные 5-аминотетразолы способны к образованию различных изомерных форм, включая иминоформы [13], поэтому можно предположить, что существенные отличия в значениях КССВ J_{CH} и химических сдвигов протонов винильной группы для 1-винил-5-аминотетразола по сравнению с остальными соединениями (табл. 2) связаны с наличием иминотетразолиновой формы **6a** (схема 2).

Схема 2



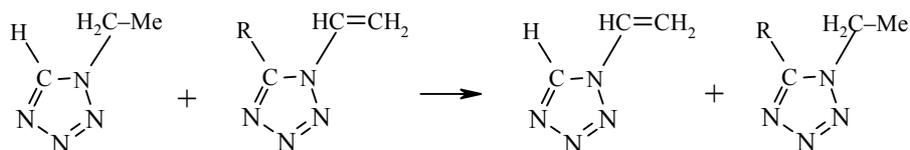
Для оценки относительной устойчивости молекул **6** и **6a** методом MP2/6-31G** нами были выполнены расчеты полных энергий всех возможных конформаций 1-винил-4Н-5-иминотетразолина. Полученные данные показывают, что энергетически наиболее устойчивая конформация молекулы **6a**, представленная на схеме 2, на 53 кДж/моль менее стабильна, чем аминокформа. Оцененное по разности полных энергий равновесное содержание аминокформы составляет всего $5 \cdot 10^{-8}\%$. Таким образом, выполненные расчеты показывают, что аномально низкие значения некоторых параметров спектров ЯМР для 1-винил-5-аминотетразола не связаны с возможностью протекания в растворе реакций изомеризации и, вероятно, обусловлены специфическим влиянием аминокгруппы, создающей асимметричное внутримолекулярное электрическое поле [14, 15].

Данные по распределению электронной плотности показывают, что, в отличие от ранее исследованных 5-замещенных 2-винилтетразолов, в 1-винил-5R-тетразолах заряды на атомах углерода винильной группы значительно изменяются при переходе от *s-транс*(R)- к *s-цис*(R)-конформеру. Для *s-транс*(R)-конформеров электронная плотность на β -атоме углерода закономерно уменьшается при введении электроноакцепторных заместителей. Поэтому при сопоставлении значений зарядов на атомах с данными по химическим сдвигам $\delta_{C\beta}$ в спектрах ЯМР ^{13}C исследованных 1-винилтетразолов следует учитывать относительное содержание конформеров. Так, заряд на атоме углерода C_{β} в *s-транс*(R)-конформациях молекул 1-винилтетразолов **2** и **6** практически одинаков. Однако в случае соединения **6** преобладающей является *s-цис*(R)-конформация, в которой электронная плотность на β -атоме углерода значительно выше, чем в *s-транс*(R)-конформации (табл. 1). Вероятно, этим можно объяснить смещение сигнала атома углерода C_{β} в спектре ЯМР ^{13}C 1-винил-5-аминотетразола **6** в область сильного поля.

Высота барьера внутреннего вращения в системах с сопряженными связями помимо энергии сопряжения зависит и от таких факторов, как стерические взаимодействия, эффекты гиперконъюгации и др. Однако в случае исследованных 2-винилтетразолов и 2-замещенных 5-винилтетразолов, в молекулах которых заместитель в цикле и винильная группа пространственно разделены, влияние стерических эффектов несущественно по сравнению с электронными и для указанных рядов винилтетразолов высота барьера вращения на качественном уровне коррелирует с энергией сопряжения [1, 2]. Полученные данные свидетельствуют о том, что для 1-винил-5R-тетразолов в силу пространственной сближенности винильной группы и заместителя изменение высоты барьера внутреннего вращения не может характеризовать изменение энергии сопряжения между винильной группой и тетразольным циклом.

В настоящей работе в качестве величины, характеризующей изменение энергии сопряжения в плоской *s-транс*(R)-конформации исследуемых 1-винил-5R-тетразолов по сравнению с *s-транс*(H)-конформацией незамещенного 1-винилтетразола, использована полная энергия соответствующей гомодесмической реакции [16] (схема 3).

Схема 3



Т а б л и ц а 3

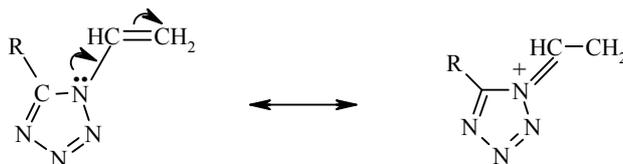
Рассчитанные методом MP2/6-31G** относительные энергии реакций ($\Delta_r E$) (схема 3) и двугранные углы φ_1 и φ_2 (рис. 1) в молекулах 1-этил-5R-тетразолов

| R | φ_1 , град. | φ_2 , град. | $\Delta_r E$, кДж/моль |
|---|---------------------|---------------------|-------------------------|
| H | 71.4 | – | – |
| CH ₃ | 80.2 | –0.9 | 1.1 |
| <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 74.1 | –6.9 | 0.3 |
| NH ₂ | 83.0 | 68.8 | 1.6 |
| I | 86.9 | – | –2.4 |
| CF ₃ | 82.5 | –3.1 | –5.4 |
| NO ₂ | 92.0 | 13.8 | –8.7 |

Рассчитанные геометрические характеристики 1-этил-5R-тетразолов и относительные энергии реакций представлены в табл. 3. В устойчивых конформациях всех исследуемых 1-этил-5R-тетразолов этильная группа не лежит в плоскости тетразольного цикла ($\varphi_1 \approx 70-90^\circ$), что приводит к уменьшению стерического отталкивания между метильной группой и атомом азота N₍₂₎ тетразольного цикла. Полученные данные показывают, что полная энергия реакции уменьшается при переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным.

Подобную зависимость можно качественно объяснить исходя из простой теории валентных связей, согласно которой для описания химических связей C _{α} -N₍₁₎ и C _{β} -C _{α} в молекулах 1-винилтетразолов можно воспользоваться резонансом двух канонических структур (схема 4). Такое рассмотрение позволяет формально отнести 1-винилтетразолы к енаминам [17], в молекулах которых сопряжение НЭП атома азота с π -системой винильной группы приводит к возникновению отрицательного заряда на ее терминальном атоме углерода.

Схема 4



Очевидно, что электронодонорные заместители будут стабилизировать, а электроноакцепторные – дестабилизировать структуру с разделенными зарядами. Это утверждение согласуется с изменением электронной плотности на атоме углерода C_β и длины связи $C_\alpha-N_{(1)}$ при переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным (табл. 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что, в отличие от 2-винилтетразолов [2], природа заместителя в положении 5 цикла оказывает значительное влияние на электронное строение, конформационное состояние, энергии внутреннего вращения и сопряжения в молекулах 1-винил-5R-тетразолов, среди которых особенности гомо- и сополимеризации и свойства полимеров достаточно подробно изучены только для 1-винилтетразола и 1-винил-5-метилтетразола [18]. Данные по электронной структуре и энергиям сопряжения в молекулах 1-винилтетразолов могут быть использованы для прогнозирования их реакционной способности в процессах (со)полимеризации по различным механизмам. При этом, однако, необходимо учитывать склонность молекул 1- и 1,5-замещенных тетразолов к ассоциации и специфической сольватации [19], которая должна проявляться по-разному для 1-винил-5R-тетразолов с заместителями различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакетов программ GAMESS 99 и MOPAC 7. При исследовании зависимостей энергий и геометрических параметров от двугранных углов ϕ_1 и ϕ_2 , характеризующих вращение винильной (этильной) группы и заместителя, эти углы изменяли с шагом 10° , а все остальные внутренние координаты оптимизировали (в случае 1-винил-5-аминотетразола двугранный угол между плоскостями с атомами водорода аминогруппы фиксировали равным 130°). Устойчивые конформации 1-винилтетразолов (1-этилтетразолов) были получены путем полной оптимизации их геометрии без ограничений по симметрии и охарактеризованы с помощью вычислений аналитических матриц силовых констант. При проведении неэмпирических расчетов 1-винил-5-иодтетразола (1-этил-5-иодтетразола) для атомов иода использовали базис 6-311G*, а для всех остальных – базис 6-31G**[20].

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C 1-винилтетразолов в дейтерохлороформе регистрировали на приборе Bruker WM-360 (90 МГц для спектров ЯМР ^{13}C). Внутренний стандарт ГМДСО (δ 0.055 м. д. относительно ТМС). Концентрации растворов – 0.5 (для спектров ЯМР 1H) и 3.0 моль/л (для спектров ЯМР ^{13}C).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № ХООМ-076.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, П. Н. Гапоник, *ЖОХ*, **74**, 146 (2004).
2. О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, П. Н. Гапоник, *ЖОХ*, **74**, 451 (2004).
3. P. N. Gaponik, O. A. Ivashkevich, V. P. Karavai, A. I. Lesnikovich, N. I. Chenavina, G. T. Sukhanov, G. A. Gareev, *Angew. Makromol. Chem.*, **219**, 77 (1994).
4. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, Н. В. Шапаева, *Высокомолекул. соед.*, **37A**, 1014 (1995).
5. V. S. Gurin, O. A. Ivashkevich, *Appl. Surface Sci.*, **108**, 65 (1997).

6. А. Т. Говорков, Е. В. Сирик, Пат. Россия 2080331 (1997), МКН⁶ С08F226/06; *Б. И.*, № 15 (1997).
7. А. В. Афонин, Л. И. Верещагин, С. Р. Бузилова, А. К. Богенс, Ю. В. Брехов, О. А. Засядько, *ХГС*, 1662 (1989).
8. О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник, Виталий Э. Матулис, Вадим Э. Матулис, *ЖОХ*, **73**, 296 (2003).
9. *Внутреннее вращение в молекулах*, под ред. У. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, Москва, 1977, 510 с.
10. А. В. Афонин, В. К. Воронов, Л. А. Еськова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 202 (1987).
11. А. В. Афонин, Д. К. Данович, В. К. Воронов, Л. А. Еськова, Л. В. Байкалова, С. Р. Бузилова, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 872 (1988).
12. А. В. Афонин, В. К. Воронов, Б. В. Тржцинская, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1264 (1986).
13. А. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich, S. V. Levchik, P. N. Gaponik, A. I. Balabanovich, A. A. Kulak, *Thermochim. Acta*, **388**, 233 (2002).
14. G. K. Hamer, I. R. Peat, W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.*, **51**, 897 (1973).
15. W. F. Reynolds, I. R. Peat, G. K. Hamer, *Can. J. Chem.*, **52**, 3415 (1974).
16. P. George, M. Trachtman, A. M. Berett, C. W. Bock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1036 (1977).
17. В. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука, Новосибирск, 1984, 205.
18. В. Н. Кижняев, В. А. Круглова, Н. А. Иванова, *Высокомолекул. соед.*, **31A**, 2490 (1989).
19. П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич, В. И. Биба, В. Н. Науменко, Т. Н. Андреева, *Изв. АН БССР. Сер. хим.*, 55 (1990).
20. M. N. Glukhovtsev, A. Pross, M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1878 (1995).

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета, Минск 220050
e-mail: fhp@bsu.by, Matulisvad@bsu.by

Поступило в редакцию 06.12.2002