

С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник, А. С. Ляхов,
О. А. Ивашкевич

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЛЕЙ 1-*трет*-БУТИЛ-3-R-ТЕТРАЗОЛИЯ

Разработан эффективный метод синтеза 1,3-дизамещенных солей тетразолия кватернизацией 2-монозамещенных тетразолов, в том числе функционально замещенных, *трет*-бутанолом в 72% HClO_4 . Проведено рентгеноструктурное исследование представителей этого ряда солей — перхлоратов 1-*трет*-бутил-3-(1-метилвинил)- и 1,3-ди-*трет*-бутилтетразолия.

Ключевые слова: 1,3-дизамещенные соли тетразолия, 2R-тетразолы, кватернизация.

Соли тетразолия находят применение в различных областях техники, биохимии, медицине, химическом анализе, перспективны в качестве катализаторов межфазного переноса [1, 2]. В последнее время возрос интерес к солям тетразолия как к интермедиатам в органическом синтезе [2], в частности для получения мезоионных тетразолов [3] и различных гетероциклических систем (бензоксазолов [4, 5], хиназолиндионов [5], азиридинов, тетразинов [6] и др.). Значительный интерес представляют 5-незамещенные соли тетразолия, что обусловлено возможностью их дальнейшей функционализации по атому $\text{C}_{(5)}$, первые примеры которой показаны на солях 1,3-диарилтетразолия [7]. Основной и наиболее доступный метод синтеза 1,3-дизамещенных солей тетразолия включает кватернизацию 2-монозамещенных тетразолов (2-МЗТ) в нейтральных или кислых средах [1, 2]. Кватернизация 2-МЗТ в кислых средах обнаружена недавно и изучена мало. Известно, что 2-МЗТ вступают в реакцию с *трет*-бутанолом в 48% HBF_4 при комнатной температуре, приводя к 1,3-дизамещенным солям тетразолия [8]. Более высокие выходы солей тетразолия достигаются при кватернизации в HClO_4 , что показано нами на единичных примерах кватернизации 2-МЗТ диацетоновым спиртом [9]. Дальнейшее исследование кватернизации в кислых средах представляет несомненный интерес, так как этот подход позволяет получать соли, недоступные другими методами.

В данной работе с целью разработки эффективных методов синтеза и расширения ассортимента 1,3-дизамещенных солей тетразолия исследовано N-*трет*-бутилирование ряда 2-R-тетразолов, в том числе функционально замещенных, в присутствии HClO_4 . На примере реакции *трет*-бутанола и 2-изопропилтетразола (**1a**) в HClO_4 изучено влияние соотношения реагентов, концентрации кислоты, добавки органической фазы и времени взаимодействия на выход соли тетразолия **2a**. Понижение

кислотности среды и уменьшение относительного количества кислоты снижают выход соли (табл. 1). Добавки хлороформа к 62% HClO_4 увеличивают скорость кватернизации, что может быть связано с присутствием значительной доли непротонированной формы исходного тетразола **1a**, которая, очевидно, более активна по отношению к *трет*-бутилкатиону, нежели протонированный тетразол **1a**. Важным фактором при этом является хорошая растворимость как исходного тетразола, так и конечного продукта в хлороформе.

Таблица 1

Влияние условий проведения кватернизации тетразола **1a** на выход соли тетразолия **2a**

Опыт	Молярное соотношение реагентов тетразол / кислота*/спирт	Время выдерживания, ч	Выход, %
1	1 : 1 : 1	48	57
2	1 : 2 : 2	48	93
3	1 : 2 : 1	48	96
4	1 : 2 : 1	2	23
5	1 : 2 : 1	5	43
6	1 : 2 : 1	24	75
7	1 : 2 : 1	48	96
8	1 : 2 : 1	2	5
9	1 : 2 : 1	5	12
10	1 : 2 : 1	24	50
11	1 : 2 : 1	48	66
12	1 : 2 : 1* ²	5	31
13	1 : 2 : 1* ²	12	39
14	1 : 2 : 1* ²	24* ³	48
15	1 : 2 : 1* ²	48* ⁴	63

* В опытах 1–7 использовали 72% HClO_4 , в опытах 8–15 – 62% HClO_4 .

*² Дополнительно введен хлороформ.

*³ Активное перемешивание смеси 12 ч.

*⁴ Активное перемешивание смеси 24 ч.

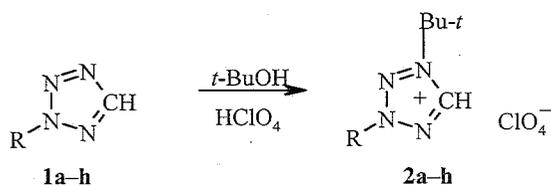
На основании проведенных исследований система *t*-BuOH/72% HClO_4 предложена нами в качестве эффективного кватернизирующего агента для синтеза солей 1-*трет*-бутил-3-*R*-тетразолия **2** исходя из 2-МЗТ **1** (табл. 2). Благодаря применению этой системы *трет*-бутированию наряду с алкилтетразолами успешно подвергаются функционально замещенные тетразоли; при этом их функциональные группы не затрагиваются. Данная кватернизирующая система более эффективна, чем система *t*-BuOH/48% HBF_4 , что подтверждается сопоставлением выходов соответствующих солей при *трет*-бутировании тетразолов **1b,e** в 72% HClO_4 и 48% HBF_4 [8].

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Т. пл., °С	Найдено, % Вычислено, %				Спектр ЯМР ¹ Н, м. д.			Выход, %
			С	Н	N	Cl	Н _{цикл} С	t-Bu	другие сигналы	
2a	C ₈ H ₁₇ ClN ₄ O ₄	130–131	<u>36.01</u> 35.82	<u>6.40</u> 6.34	<u>20.95</u> 20.90	<u>13.12</u> 13.06	10.49	1.70	1.65 (д, 6H, 2Me); 5.35 (м, 1H, CH)	96
2b	C ₆ H ₁₃ ClN ₄ O ₄	150 (разл.)	<u>30.23</u> 29.95	<u>5.69</u> 5.45	<u>23.25</u> 23.28	<u>14.91</u> 14.73	10.48	1.72	4.62 (с, 3H, Me)	95
2c	C ₇ H ₁₅ ClN ₄ O ₄	133–135	<u>33.21</u> 33.01	<u>6.02</u> 5.94	<u>22.12</u> 22.00	<u>13.79</u> 13.92	10.51	1.73	1.64 (т, 3H, Me); 5.01 (к, 2H, CH ₂)	80
2d	C ₉ H ₁₉ ClN ₄ O ₄	120–122*	<u>38.16</u> 38.23	<u>6.96</u> 6.73	<u>19.64</u> 19.82	<u>12.73</u> 12.57	10.49	1.73; 1.78	—	74
2e	C ₈ H ₁₅ ClN ₄ O ₄	143–145	<u>35.91</u> 36.09	<u>5.88</u> 5.64	<u>21.20</u> 21.05	<u>13.29</u> 13.16	10.51	1.73	5.50 (м, 2H, CH ₂ =); 5.64 (д, 2H, CH ₂); 6.00 (д, 1H, CH=)	89
2f	C ₈ H ₁₅ ClN ₄ O ₄	145 (разл.)	<u>36.13</u> 36.09	<u>5.83</u> 5.64	<u>21.13</u> 21.05	<u>12.99</u> 13.16	10.61	1.75	2.45 (с, 3H, Me); 5.81 (м, 1H, CH ₂ α=); 6.30 (м, 1H, CH ₂ β=)	88
2g	C ₈ H ₁₆ BrClN ₄ O ₄	78–80	<u>27.51</u> 27.67	<u>4.85</u> 4.61	<u>16.29</u> 16.14		10.64	1.73	1.80 (д, 3H, Me); 4.13 (м, 2H, CH ₂); 5.75 (м, 1H, CH)	75
2h	C ₉ H ₁₇ ClN ₄ O ₄	97–99	<u>36.70</u> 36.49	<u>5.52</u> 5.74	<u>18.72</u> 18.92	<u>11.67</u> 11.82	10.50	1.72	2.17 (с, 3H, Me); 3.39 (т, 2H, CH ₂ CO); 5.09 (д, 2H, CH ₂ N)	70
3a	C ₁₁ H ₂₄ ClN ₄ O ₅	* ²					10.57	1.80	1.76 (с, 6H, 2Me); 2.45 (с, 3H, MeCO); 3.39 (с, 2H, CH ₂ CO)	* ³
3b	C ₁₁ H ₂₄ ClN ₄ O ₅	* ²					11.25	1.80	1.76 (с, 6H, 2Me); 2.45 (с, 3H, MeCO); 3.39 (с, 2H, CH ₂ CO)	* ³

* Характеристики соли совпадают с данными [10].

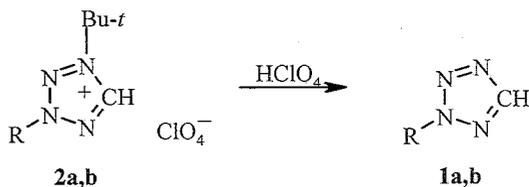
*² Полученная в виде вязкого масла смесь солей не разделялась.*³ Суммарный выход смеси солей 61%.



1, 2 - a R = *i*-Pr, b R = Me, c R = Et, d R = *t*-Bu, e R = CH₂CH=CH₂,
 f R = CH(Me)=CH₂, g R = CH(Me)CH₂Br, h R = CH₂CH₂COMe

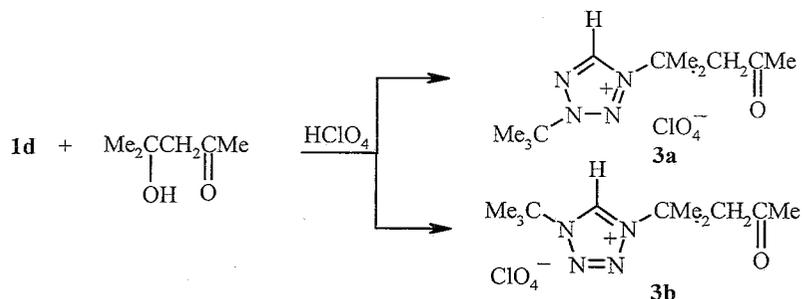
Важным фактором, влияющим на скорость кватернизации и выход соли тетразолия, является растворимость последней в реакционной смеси. В значительной степени это проявилось в синтезе соли **2f**. Ее высокий выход (84%) достигается уже после 2 ч взаимодействия реагентов, тогда как в аналогичных условиях выход продукта **2a** составляет всего 23%. Данное отличие обусловлено низкой растворимостью соли **2f** в реакционной смеси – уже через 5–10 мин после смешивания реагентов она начинает кристаллизоваться.

Продолжительное выдерживание (до 4 сут) реакционных смесей, а также индивидуальных соединений **2a,b** в HClO₄ не выявило образования изомерных 1,4-дизамещенных солей тетразолия. Это свидетельствует об отсутствии изомеризации солей 1-*трет*-бутил-3-R-тетразолия в их 1,4-изомеры путем миграции заместителя из положения N₍₃₎ в N₍₄₎, подобно той, что мы ранее наблюдали для солей 1-R-3-*трет*-бутилтетразолия [10]. Очевидно, необходимым условием изомеризации данных соединений является гетеролиз связи N–R_{мигрируемая} и генерирование из нее карбокатиона. Такие группы, как Me и *i*-Pr, в отличие от *t*-Bu, не удовлетворяют данным критериям и не мигрируют от N₍₃₎ к N₍₄₎, поэтому соответствующие соли не изомеризуются в рассматриваемых условиях. Они лишь частично де-*трет*-бутилируются, так как происходит гетеролиз связи N₍₁₎-*t*-Bu и генерация *трет*-бутилкатиона. Возможными субстратами для дальнейшей атаки *трет*-бутилкатионом могут выступать лишь образовавшийся 2-R-тетразол и вода, что приводит к начальной соли и *трет*-бутанолу соответственно. *трет*-Бутилкатион может также превращаться в изобутилен и продукты его полимеризации.



В случае соли **2d** (R = *t*-Bu) при гетеролизе N–*t*-Bu связей наряду с 2-*трет*-бутилтетразолом образуется 1-*трет*-бутилтетразол, который может быть атакован *трет*-бутилкатионом как по атому N₍₃₎, так и N₍₄₎. Поэтому соль **2d** изомеризуется в среде HClO₄ в перхлорат 1,4-ди-*трет*-бутилтетразолия [10]. В условиях синтеза соли **2d** указанный перхлорат не обнаружен, однако при кватернизации 2-*трет*-бутилтетразола **1d**

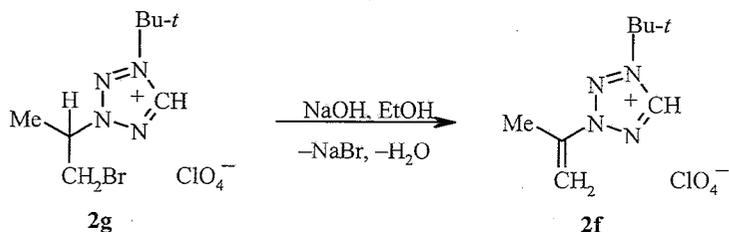
диацетоновым спиртом в аналогичных условиях получена смесь изомерных солей 1-(2-метил-4-оксопентан-2-ил)-3- и 4-*трет*-бутилтетразолия **3a** и **3b** с преобладанием 1,3-соли **3a**. Их соотношение, оцененное по интенсивностям синглетов протонов у атома C₍₅₎ тетразольного цикла, 1:0.2.



Подобным образом протекает кватернизация 2-адамантилтетразола 1-адамантанолом в H₂SO₄, когда образуется преимущественно 1,4-соль тетразолия [11]. Однако процесс протекает значительно быстрее (2 ч). Эксперименты свидетельствуют о существенном влиянии природы тетразола, спирта и кислоты, концентрации последней на изомеризационные превращения солей тетразолия, что необходимо учитывать при кватернизации 2-R-тетразолов в случае R, способного к отщеплению в кислых средах в виде достаточно стабильного карбокатиона.

Синтезированные соли **2** отнесены к 1,3-дизамещенным солям тетразолия на основании их спектров ЯМР ¹H, сопоставленных с аналогичными для родственных солей тетразолия [8–10]. Весьма характерными для идентификации дизамещенных солей тетразолия являются величины химических сдвигов для протонов у атома C₍₅₎ солей. Для перхлоратов 1,3-диалкилзамещенных тетразолиев эти величины обычно лежат в интервале 10.2–10.6 м. д., в то время как для изомерных 1,4-солей – 11.0–11.8 м. д. (DMSO-d₆).

Особый интерес среди синтезированных солей представляет перхлорат 1-*трет*-бутил-3-(1-метилвинил)тетразолия (**2f**). Данное соединение принадлежит к неизученному классу α-метилвинильных мономеров с кватернизованным тетразольным циклом. Наряду с *трет*-бутированием 2-(1-метилвинил)тетразола (**1f**) соль **2f** может быть получена и дегидробромированием ее синтетического предшественника **2g**.



Однако для препаративных целей данная реакция малопригодна из-за низкого выхода продукта, что обусловлено, по-видимому, расщеплением солей **2f,g** под действием основания, приводящим, как известно для 1,3-диалкилтетразолиевых солей [7], к 1,3-дизамещенным 3-цианотриазенам.

Для установления особенностей строения солей 1,3-дизамещенных тетразолиев, сведения о структуре которых в литературе отсутствуют, выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений **2d** и **2f**. На рис. 1, 2 представлены фрагменты их структуры, иллюстрирующие взаимное расположение и конформацию ионов, в табл. 3, 4 – длины связей и валентные углы в катионах тетразолиев.

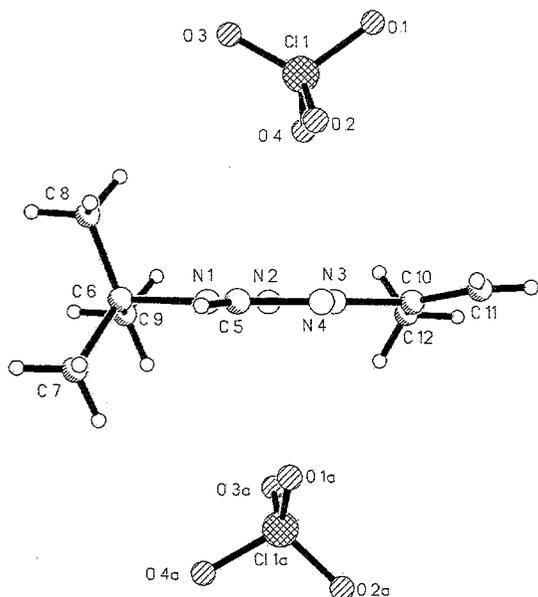


Рис. 1. Фрагмент структуры соли **2f** (разупорядочение перхлорат-аниона и *tert*-бутильной группы не показано)

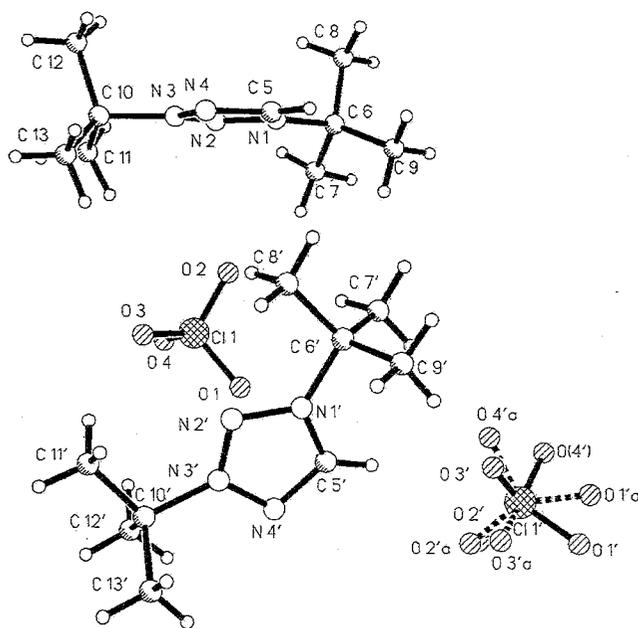


Рис. 2. Фрагмент структуры соли **2d** (один из перхлорат-анионов разупорядочен по двум позициям)

Таблица 3

Длины связей (d) в катионах солей 2d и 2f

Связь	Соль 2f, $d, \text{Å}$	Соль 2d	
		катион 1, $d, \text{Å}$	катион 2, $d, \text{Å}$
N ₍₁₎ -N ₍₂₎	1.316(3)	1.322(2)	1.316(3)
N ₍₁₎ -C ₍₅₎	1.337(3)	1.334(3)	1.334(3)
N ₍₂₎ -N ₍₃₎	1.299(3)	1.292(3)	1.290(3)
N ₍₃₎ -N ₍₄₎	1.334(3)	1.330(3)	1.325(3)
N ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.300(4)	1.303(3)	1.314(3)
N ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.508(3)	1.510(3)	1.517(3)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.531(6)	1.521(4)	1.517(4)
C ₍₆₎ -C ₍₈₎	1.501(6)	1.508(4)	1.513(4)
C ₍₆₎ -C ₍₉₎	1.485(6)	1.493(4)	1.511(4)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.53(2)	-	-
C ₍₆₎ -C ₍₈₎	1.54(3)	-	-
C ₍₆₎ -C ₍₉₎	1.58(4)	-	-
N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	1.440(3)	1.506(3)	1.516(3)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.329(4)	1.498(4)	1.508(5)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₂₎	1.440(5)	1.487(4)	1.514(4)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₃₎	-	1.515(4)	1.517(4)

Таблица 4

Валентные углы (ω) в катионах солей 2d и 2f

Угол	Соль 2f, $\omega, \text{град.}$	Соль 2d	
		катион 1, $\omega, \text{град.}$	катион 2, $\omega, \text{град.}$
N ₍₂₎ -N ₍₁₎ -C ₍₅₎	108.9(2)	108.63(18)	109.2(2)
N ₍₃₎ -N ₍₂₎ -N ₍₁₎	103.66(18)	103.73(17)	103.84(19)
N ₍₂₎ -N ₍₃₎ -N ₍₄₎	114.54(19)	114.77(18)	114.73(19)
C ₍₅₎ -N ₍₄₎ -N ₍₃₎	102.6(2)	102.56(19)	102.9(2)
N ₍₄₎ -C ₍₅₎ -N ₍₁₎	110.3(2)	110.3(2)	109.3(2)
N ₍₂₎ -N ₍₁₎ -C ₍₆₎	121.19(19)	119.30(18)	122.3(2)
C ₍₅₎ -N ₍₁₎ -C ₍₆₎	129.9(2)	132.07(19)	128.5(2)
N ₍₂₎ -N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	121.3(2)	121.68(18)	123.4(2)
N ₍₄₎ -N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	124.2(2)	123.54(18)	121.9(2)
N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	104.4(3)	107.4(2)	106.6(2)
N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₈₎	105.5(3)	107.3(2)	108.0(2)
N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₉₎	108.6(3)	107.6(2)	106.8(2)
C ₍₉₎ -C ₍₆₎ -C ₍₈₎	112.7(4)	113.7(3)	111.6(3)
C ₍₉₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	111.1(4)	111.8(3)	111.7(3)
C ₍₈₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	113.9(5)	108.7(3)	111.8(3)
N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	110.4(8)	-	-
N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₈₎	106.1(10)	-	-
N ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₉₎	103.0(9)	-	-
C ₍₇₎ -C ₍₆₎ -C ₍₈₎	115(2)	-	-
C ₍₇₎ -C ₍₆₎ -C ₍₉₎	109(2)	-	-
C ₍₈₎ -C ₍₆₎ -C ₍₉₎	113(3)	-	-
N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	117.1(3)	107.3(2)	108.0(2)
N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₂₎	114.1(2)	106.5(2)	106.0(2)
N ₍₃₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₃₎	-	106.6(2)	106.2(2)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₂₎	128.8(3)	113.0(3)	111.5(3)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₃₎	-	110.6(3)	112.5(3)
C ₍₁₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₃₎	-	112.4(3)	112.1(3)

Координаты (в долях ячейки, $\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре соли 2d

Атом	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq})$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
N(1)	6588(2)	2340(2)	4202(1)	46(1)
N(2)	5732(2)	2536(2)	3511(1)	47(1)
N(3)	6548(2)	2459(2)	2646(1)	44(1)
N(4)	7894(2)	2214(2)	2728(2)	59(1)
C(5)	7889(2)	2134(3)	3722(2)	58(1)
C(6)	5999(3)	2381(3)	5322(2)	57(1)
C(7)	4626(4)	3408(4)	5171(3)	97(1)
C(8)	5710(5)	1140(4)	6054(3)	107(1)
C(9)	7037(4)	2652(6)	5725(3)	121(2)
C(10)	5997(3)	2617(2)	1639(2)	52(1)
C(11)	4520(4)	3420(4)	1627(3)	99(1)
C(12)	6123(6)	1337(3)	1747(4)	118(2)
C(13)	6893(5)	3273(5)	648(3)	104(1)
N(1')	9374(2)	6892(2)	1800(2)	50(1)
N(2')	9286(2)	7152(2)	762(2)	51(1)
N(3')	8603(2)	8322(2)	382(2)	51(1)
N(4')	8239(3)	8849(2)	1109(2)	69(1)
C(5')	8731(3)	7919(2)	2011(2)	66(1)
C(6')	10120(3)	5602(2)	2577(2)	58(1)
C(7')	9132(3)	5250(3)	3616(2)	78(1)
C(8')	10453(4)	4711(3)	2007(3)	88(1)
C(9')	11427(3)	5715(4)	2806(3)	90(1)
C(10')	8233(3)	9051(3)	-800(2)	61(1)
C(11')	8612(4)	8138(4)	-1348(3)	85(1)
C(12')	6678(3)	9666(3)	-727(3)	85(1)
C(13')	9063(5)	10004(4)	-1335(3)	109(1)
Cl(1)	5788(1)	6373(1)	1730(1)	62(1)
O(1)	6154(3)	7224(2)	1981(2)	89(1)
O(2)	6105(6)	5209(3)	2572(3)	169(2)
O(3)	6514(5)	6333(4)	746(3)	163(2)
O(4)	4393(4)	6778(5)	1598(5)	194(2)
Cl(1')	8463(1)	8556(1)	4778(1)	66(1)
O(1)*	9209(7)	9035(8)	5126(9)	173(4)
O(2)*	7359(5)	9515(4)	4282(6)	133(3)
O(3)*	9312(9)	7780(8)	4264(6)	161(3)
O(4)*	7798(8)	7815(8)	5748(6)	201(4)
O(1'A)* ²	9019(16)	8248(13)	5696(9)	103(4)
O(2'A)* ²	7850(70)	9430(40)	3960(30)	501(17)
O(3'A)* ²	9455(18)	8960(20)	3860(17)	187(11)
O(4'A)* ²	8244(16)	7490(9)	4821(16)	112(6)

* Заселенность позиции 0.726(9).

*²Заселенность позиции 0.274(9).

Таблица 6

Координаты (в долях ячейки, $\times 10^4$) и эквивалентные
изотропные тепловые параметры атомов в структуре соли **2f**

Атом	x/a	y/b	z/c	$U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
N ₍₁₎	5367(2)	3762(2)	3467(1)	50(1)
N ₍₂₎	5273(3)	2690(2)	3559(1)	50(1)
N ₍₃₎	3809(3)	2546(2)	3931(2)	51(1)
N ₍₄₎	2936(3)	3468(2)	4081(2)	65(1)
C ₍₅₎	3953(4)	4220(2)	3787(2)	62(1)
C ₍₆₎	6926(4)	4292(2)	3080(2)	63(1)
C ₍₇₎ *	6048(9)	5074(6)	2319(6)	104(3)
C ₍₈₎ *	7992(11)	4860(7)	3901(5)	123(3)
C ₍₉₎ *	7968(9)	3424(4)	2671(6)	99(2)
C ₍₇₎ * ²	6590(30)	5526(19)	2940(30)	87(9)
C ₍₈₎ * ²	8620(30)	4000(60)	3770(40)	190(30)
C ₍₉₎ * ²	6880(70)	3730(40)	2090(30)	160(20)
C ₍₁₀₎	3208(4)	1464(2)	4145(2)	66(1)
C ₍₁₁₎	1861(5)	1400(3)	4653(3)	100(1)
C ₍₁₂₎	4207(6)	589(2)	3784(3)	106(1)
Cl ₍₁₎	7465(1)	2615(1)	6145(1)	64(1)
O ₍₁₎ * ³	7123(7)	1980(5)	6985(5)	81(2)
O ₍₂₎ * ³	5795(11)	3097(9)	5800(8)	116(3)
O ₍₃₎ * ³	8970(16)	3265(11)	6290(9)	157(4)
O ₍₄₎ * ³	7822(13)	1800(5)	5429(5)	97(2)
O ₍₁₎ * ⁴	7240(40)	2140(20)	6779(14)	203(13)
O ₍₂₎ * ⁴	6260(40)	3293(13)	5657(13)	140(8)
O ₍₃₎ * ⁴	8490(20)	3539(10)	6580(12)	98(5)
O ₍₄₎ * ⁴	8340(40)	2090(20)	5650(20)	191(11)

* Заселенность позиции 0.82(2).

*² Заселенность позиции 0.18(2).

*³ Заселенность позиции 0.67(2).

*⁴ Заселенность позиции 0.33(2).

Тетразольный цикл в катионах солей **2d**, **2f** – плоский (среднее отклонение атомов цикла от среднеквадратичной плоскости 0.002 Å), что характерно для тетразола и его производных. Как и в катионах 1,3,5-тризамещенных тетразолиев [12, 13], в катионе соли **2f** наиболее короткими являются связи N₍₂₎–N₍₃₎ и N₍₄₎–C₍₅₎. Длины остальных C–N и N–N связей имеют промежуточные значения между длинами соответствующих одинарных и двойных связей ароматических соединений, где атомы C и N имеют sp^2 -гибридизацию [14]. В отличие от структуры 1-(1-адамантил)-5-(1-метилвинил)тетразола [15], в структуре соединения **2f** торсионные углы у связи C₍₉₎–N₍₃₎ отклоняются от 0° или 180° не более чем на 10.6°. На

основании этих данных можно сделать вывод, что π -системы связи $C=C$ и тетразольного цикла сопряжены, а положительный заряд в большей степени локализован на атоме $N_{(3)}$, нежели $N_{(1)}$, являющемся центром кватернизации. Локализация заряда на атоме $N_{(3)}$ косвенно подтверждается еще и тем, что атомы кислорода перхлорат-анионов в структуре располагаются наиболее близко именно к данному атому азота ($d[O_{(1)}...N_{(3)}] = 2.964(7) \text{ \AA}$, $d[O_{(2)}...N_{(3)}] = 2.965(7) \text{ \AA}$, рис. 1). Вероятно, сопряжением указанных фрагментов обусловлено также различие величин химических сдвигов протонов у атома $C_{(5)}$ в спектре ЯМР 1H соли **2f** и солей **2a,e**. Для соли **2f** наблюдается смещение химического сдвига данного протона в более слабое поле на ~ 0.1 м. д., но, несмотря на достаточно высокую подвижность указанного протона, в структуре отсутствуют явно выраженные специфические взаимодействия $C-H...O$ между ним и атомами кислорода перхлорат-аниона. Кратчайшее расстояние между атомом водорода при $C_{(5)}$ и атомами кислорода перхлорат-аниона составляет $2.276(4) \text{ \AA}$ ($d(C_{(5)}...O_{(2)}) = 3.145(7) \text{ \AA}$, $\alpha(C_{(5)}-H...O_{(2)}) = 153(3)^\circ$), что немногим меньше, чем аналогичная величина для перхлората 1-(2-метил-4-оксопентан-2-ил)-4-метилтетразолия [9] ($2.37(3) \text{ \AA}$). Однако эти значения находятся в критической области длин межмолекулярных контактов, вызывающей наибольшие дискуссии при кристаллографическом доказательстве наличия или отсутствия водородных связей [16]. Вместе с тем, данные работы [16] относятся к контактам $C-H...O$ межмолекулярного типа, а в рассматриваемых нами солях имеет место ион-ионное взаимодействие. Поэтому области существования водородных связей могут быть несколько иными. Положение винильной группы относительно гетероцикла в кристаллической структуре соответствует *s-транс*(N_2)-конформации, что согласуется с высокой заселенностью этой конформации (72.1%) в некватернизованном тетразоле **1f** (по данным неэмпирического расчета в базе 6-31G**//STO-3G) и является дополнительным свидетельством незначительного влияния заместителя (в силу его удаленности) на пространственное строение 2-алкенилтетразолов [17].

В отличие от соли **2f**, в элементарной ячейке соли **2d** имеются два структурно неэквивалентных тетразолиевых катиона и два перхлорат-аниона. Сопоставление данных структурного анализа солей **2f** и **2d** свидетельствует о том, что природа заместителей слабо влияет на параметры 1,3-дизамещенного тетразольного цикла. Длины связей и величины соответствующих углов в катионах соли **2d** различаются незначительно и близки аналогичным характеристикам соли **2f**. В циклах катионов соединения **2d** самой короткой является связь $N_{(2)}-N_{(3)}$, что еще раз свидетельствует о несовпадении центров кватернизации и локализации положительного заряда в тетразольном цикле, а также наличии существенного сопряжения в его фрагменте $N_{(1)}-N_{(2)}=N_{(3)}$. Дополнительным подтверждением этому может служить тот факт, что при исчерпывающем *трет*-бутировании тетразола, 1-*трет*-бутилтетразола [10] и 2-*трет*-бутилтетразола получены соли, имеющие идентичные спектральные и физико-химические характеристики и не дающие депрессии температур плавления их смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Tesla BS 567A при рабочей частоте 100 МГц (ДМСО- d_6). Исходные тетразолы синтезированы по известным методикам: 2-изопропил- и 2-*трет*-бутилтетразолы – по [18], 2-(1-метилвинил)- и 2-(1-бромпропил-2)тетразолы – по [19], 2-(3-оксобутил)тетразол – по [20]. 2-Метил-, 2-этил- и 2-аллилтетразолы получены алкилированием тетразола алкилгалогенидами по методу [21].

Методика синтеза солей 2. К раствору тетразола **1** (0.045 моль) в 7.4 мл 72% HClO_4 добавляют 4 мл (0.045 моль) *трет*-бутанола и смесь выдерживают 48 ч при комнатной температуре. Конечный продукт **2** осаждают добавлением 40 мл воды, охлаждают раствор до 0 °С и перекристаллизовывают из этанола. При использовании 62% HClO_4 ее объем составляет 9.4 мл. Кватернизацию в межфазных условиях осуществляют добавлением 10 мл хлороформа. Кватернизацию тетразола **1d** диацетоновым спиртом проводят аналогично. Выходы солей приведены в табл. 1, 2.

Выдерживание солей 2a,b в хлорной кислоте. Раствор соли (0.018 моль) в 20 мл 72% HClO_4 выдерживают 4 сут при комнатной температуре. Продукт осаждают добавлением 60 мл воды с последующим охлаждением раствора до 0 °С. Выход солей **2a,b** 52 и 44% соответственно. В случае соли **2a** дополнительной экстракцией водного раствора хлороформом и его отгонкой с выходом 40% выделяют тетразол **1a**. Его характеристики соответствуют данным [18].

Дегидробромирование соли 2g. К раствору 8.4 г (0.024 моль) соли **2g** в 150 мл этанола по каплям добавляют раствор 1 г (0.025 моль) гидроксида натрия в 150 мл этанола. Смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Этанол удаляют под вакуумом. Остаток перекристаллизовывают из *i*-PrOH. Выход соли **2f** 3.0 г (0.011 моль, 47%).

Рентгеноструктурное исследование соединения 2d. Монокристаллы соли **2d** получены кристаллизацией из этанола при 298 К. Для рентгеноструктурного анализа был отобран призматический кристалл размерами 0.78 × 0.76 × 0.56 мм. Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$. Общее количество измеренных отражений 7274, независимых – 6674 ($R_{\text{int}} = 0.0098$). Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, простр. группа P1. Параметры элементарной ячейки: $a = 10.280(3)$, $b = 12.374(3)$, $c = 13.534(4)$ Å, $\alpha = 64.02(2)$, $\beta = 76.49(2)$, $\gamma = 69.74(2)^\circ$, $V = 1445.0(7)$ Å³; $Z = 4$; $d_{\text{рентг}} = 1.300$ г/см³; $\mu = 2.77$ см⁻¹. Структура соединения расшифрована прямым методом (SIR97 [22]). Положения атомов водорода рассчитаны геометрически. Уточнение (SHELX-97 [23]) проведено полноматричным МНК с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов. Атомы водорода уточнены с привлечением модели "наездника". Окончательные значения факторов недоверности: $R_1 = 0.0593$, $wR_2 = 0.1772$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0777$, $wR_2 = 0.1936$ (все данные); добротность подгонки $G00f = 1.080$. Поглощение не учитывалось. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов приведены в табл. 5.

Рентгеноструктурное исследование соединения 2f. Монокристаллы соли **2f** получены кристаллизацией из этанола при 298 К. Для рентгеноструктурного анализа был отобран призматический кристалл размерами 0.60 × 0.52 × 0.48 мм. Ввиду неустойчивости на воздухе кристалл был запаян в стеклянный капилляр. Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$. Общее количество измеренных отражений 3184, независимых – 2863 ($R_{\text{int}} = 0.0183$). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, простр. группа $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7.514(3)$, $b = 12.192(4)$, $c = 14.367(6)$ Å, $\beta = 97.86^\circ$, $V = 1303.8(9)$ Å³; $Z = 4$; $d_{\text{рентг}} = 1.359$ г/см³; $\mu = 3.03$ см⁻¹. Структура соединения расшифрована прямым методом (SIR97 [22]). Уточнение (SHELX-97 [23]) проведено полноматричным МНК с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов. Атомы водорода обрабатывали аналогично **2d**. Окончательные значения факторов недоверности: $R_1 = 0.0651$, $wR_2 = 0.1777$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0866$, $wR_2 = 0.1989$ (все данные); добротность подгонки $G00f = 1.025$. Поглощение не учитывалось. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов приведены в табл. 6.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую помощь в оплате лицензии на использование Кембриджского банка структурных данных (проект 96-07-89187) при анализе результатов, полученных в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Б. Живич, Г. И. Колдобский, В. А. Островский, *ХТС*, 1587 (1990).
2. R. N. Butler, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 2, Ed. A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Pergamon Press, Oxford, 1996, 4, 621.
3. S. Araki, K. Yamamoto, M. Yagi, T. Inoue, H. Fukagawa, H. Hattori, H. Yamamura, M. Kawai, Y. Butsugan, *Eur. J. Org. Chem.*, 121 (1998).
4. С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник, *ХТС*, 1141 (1997).
5. С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник, *Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века*. Программа и тез. докл. Первой респ. науч. конф., Минск, 1999, 47.
6. H. Quast, A. Fuss, W. Nudling, *Eur. J. Org. Chem.*, 317 (1998).
7. S. Araki, Y. Wanibe, F. Uno, A. Morikana, K. Yamamoto, K. Chiba, Y. Butsugan, *Chem. Ber.*, 126, 1149 (1993).
8. П. Н. Гапоник, Ю. В. Григорьев, Т. Н. Андреева, И. И. Маруда, *ХТС*, 915 (1995).
9. П. Н. Гапоник, С. В. Войтехович, А. С. Ляхов, И. И. Маруда, *ХТС*, 1222 (1999).
10. P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, I. I. Maruda, A. A. Kulak, O. A. Ivashkevich, *Polish J. Chem.*, 72, 1147 (1998).
11. В. В. Сараев, Е. Л. Голод, *ЖОрХ*, 33, 629 (1997).
12. П. Н. Гапоник, С. В. Войтехович, О. А. Ивашкевич, А. С. Ляхов, А. А. Говорова, *ХТС*, 657 (1998).
13. F. H. Allen, O. Kennard, *Chemical Design Automation News*, 8, 31 (1993).
14. M. Burke-Laing, M. Laing, *Acta Crystallogr.*, B32, 3216 (1976).
15. D. Rogers, F. L. Weitzel, D. N. Kevill, *J. Cryst. Spectr.*, 21, 661 (1991).
16. Ю. В. Зефирова, *Кристаллография*, 43, 317 (1998).
17. О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, *Докл. НАН Беларуси*, в печати
18. А. О. Корень, П. Н. Гапоник, *ХТС*, 1643 (1990).
19. S. V. Voitekhovich, P. N. Gaponik, A. O. Koren, *Mendeleev Commun.*, 41 (1997).
20. А. О. Корень, В. А. Островский, П. Н. Гапоник, И. Е. Титов, В. С. Поплавский, Г. Б. Аветикян, Г. И. Колдобский, *ЖОХ*, 58, 825 (1988).
21. П. Н. Гапоник, В. П. Каравай, Н. И. Чернавина, *Вестн. Белорус. ун-та, Сер. 2, № 2*, 23 (1983).
22. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 115 (1999).
23. G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, 1997.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета,
Минск 220080
e-mail: fhp@fhp.bsu.unibel.by

Поступило в редакцию 02.09.99