

Винилтетразолы. Синтез и свойства

В.Н.Кижняев, Л.И.Верещагин

Иркутский государственный университет, Химический факультет

664003 Иркутск, ул. К.Маркса, 1, факс (395) 224–2238

Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете

664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 126, факс (395) 242–4881

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу *C*- и *N*-винилтетразолов, их химическим превращениям с участием гетероцикла или винильной группы, включая реакции гомо- и сополимеризации. Рассмотрены возможные пути практического применения этих соединений. Библиография — 194 ссылки.

Оглавление

I. Введение	159
II. Синтез винилтетразолов	159
III. Электронное строение и геометрия молекул винилтетразолов	162
IV. Физико-химические и спектральные характеристики винилтетразолов	163
V. Реакции винилтетразолов	167
VI. Полимеризация винилтетразолов	170
VII. Соплимеризация винилтетразолов	176
VIII. Области возможного практического применения винильных производных тетразола	178

I. Введение

Первые представители винилтетразолов получены 40 лет назад Финнеганом и Генри,^{1,2} которые предложили использовать тетразолсодержащие полимеры в качестве связующих порохов и при изготовлении спичечных головок. С тех пор опубликован ряд обстоятельных обзоров по химии тетразола,^{3–13} однако методы получения и свойства тетразолов с ненасыщенными заместителями отражены в этих обзорах очень кратко. В то же время эти вещества, особенно винилзамещенные тетразолы, могут послужить основой для создания принципиально новых полимерных материалов с необычными практически ценными свойствами. Так, одна из причин повышенного интереса к винилтетразолам — возможность получения полимеров с высокими энергетическими характеристиками. Об этом свидетельствует серия зарубежных патентов, целью которых было создание полимерных связующих реактивных топлив, порохов, взрывчатых композиций.^{2, 14–20}

В.Н.Кижняев. Доктор химических наук, профессор ИГУ, заведующий лабораторией полимеризационных процессов ИНУС.

Телефон: (395)242–6711, e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Л.И.Верещагин. Доктор химических наук, профессор ИГУ, заведующий лабораторией органического синтеза ИНУС.

Телефон: (395)242–6321, e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Область научных интересов авторов: химия гетероциклических и высокомолекулярных соединений, синтез и свойства винилазолов и полимеров на их основе.

Дата поступления 15 мая 2002 г.

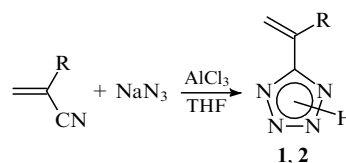
В настоящем обзоре на основе анализа литературных данных впервые обобщены результаты исследований в области синтеза, строения, физико-химических свойств и полимеризационной способности винильных производных тетразола.

II. Синтез винилтетразолов

Методы получения винилтетразолов зависят от положения винильной группы в цикле, но в целом можно выделить два основных подхода к синтезу винильных производных. Если первый из них заключается в построении тетразольного кольца циклизацией открытоцепного соединения, содержащего винильную группу, то второй, более распространенный, основан на образовании двойной связи при гетероцикле.

1. Синтез *C*-винилтетразолов

Реакция акрилонитрила с азидом натрия в присутствии хлорида алюминия приводит в одну стадию к 5-винилтетразолу (**1**) (конверсия 55%). Однако вследствие полимеризации исходного и целевого винильных соединений выход невысок и нестабилен. Этим способом 5-изопропенилтетразол (**2**) из метакрилонитрила получен с несколько лучшим выходом (конверсия 71%, выход ~45%), поскольку связи C=C в

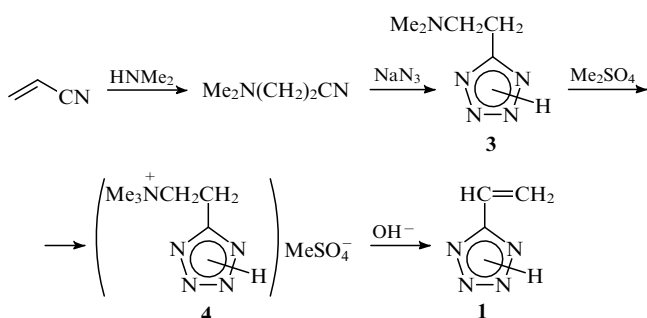


R = H (**1**), Me (**2**).

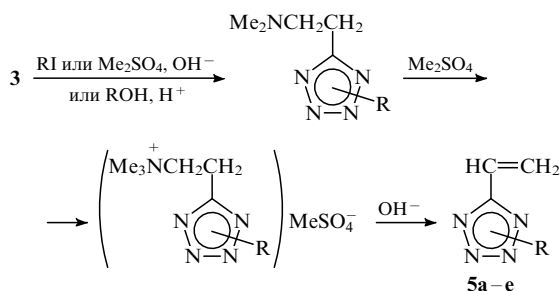
метакрилонитриле и изопропенилтетразоле менее склонны к полимеризации.²¹

Циклоприсоединение азид-иона к связи $C\equiv N$ нитрилов значительно облегчается, когда реакцию проводят в присутствии соединений, образующих с азидом натрия соли азотистоводородной кислоты, растворимые в применяемом растворителе. Одновременно эти соли повышают реакционную способность азид-иона. Для их получения обычно используют хлорид аммония,^{22, 23} хлоргидраты алкаламинов,^{14, 15} хлортетраметилгуанидин,²⁴ эфират трифторида бора,²⁵ хлорид алюминия.²¹

Временная защита активной двойной связи акрилонитрила присоединением диметиламина позволила избежать полимеризации и осмоления при реакции азид-иона с нитрильной группой 2-диметиламинопропионитрила: 5-(2-диметиламиноэтил)тетразол (**3**) получен с высоким выходом.^{14, 15} Дезаминирование четвертичной соли **4** по Гофману приводит к 5-винилтетразолу (**1**).



Получить *N*-алкил-*C*-винилтетразолы **5a–e** несколько труднее, так как из-за самопроизвольной полимеризации мономера в условиях реакции не удается ввести алкильный заместитель непосредственно в 5-винилтетразол (**1**). Поэтому алкилирование гетероцикла проводят в производном тетразола **3**, а затем формируют винильную группу путем дезаминирования четвертичной соли амина.^{14, 15, 26–28}

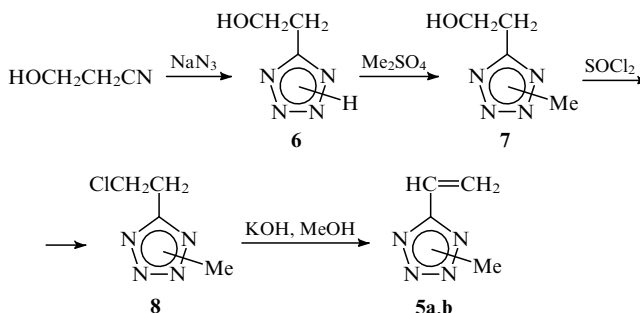


R = 1-Me (a), 2-Me (b), 2-Et (c), 2-Prⁱ (d), 2-Bu^t (e).

Более удобным способом синтеза незамещенного 5-винилтетразола (**1**) является гидрогалогенирование акрилонитрила с образованием 2-хлорпропионитрила, реакция с ним азид-иона и последующее дегидрохлорирование образовавшегося 5-(2-хлорэтил)тетразола в водно-метанольном растворе гидроксида калия.²¹ Для повышения выхода винильного соединения и подавления его самопроизвольной полимеризации предложено при дегидрохлорировании использовать двукратный избыток щелочи и вводить в реакцию ингибитор полимеризации — ионол.²⁹

В качестве исходного субстрата для синтеза винилтетразолов **5a,b** можно использовать этиленциангидрин. Циклоприсоединение азид-иона к нитрильной группе приводит к 5-(2-гидроксиэтил)тетразолу (**6**).^{16, 17} Его метилируют диметилсульфатом и проводят модификацию гидроксиэтильной группы в соединении **7**. Последующее дегидрохлориро-

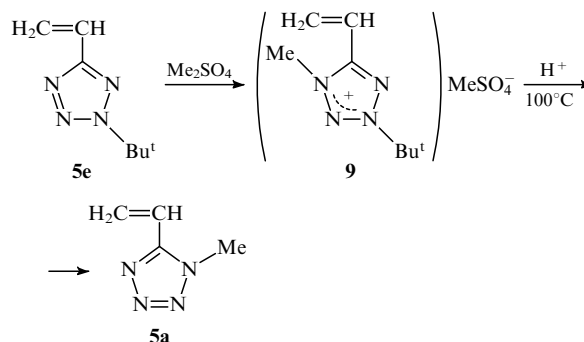
вание хлорэтильного производного **8** действием KOH в метаноле приводит к винилтетразолам **5a,b**.



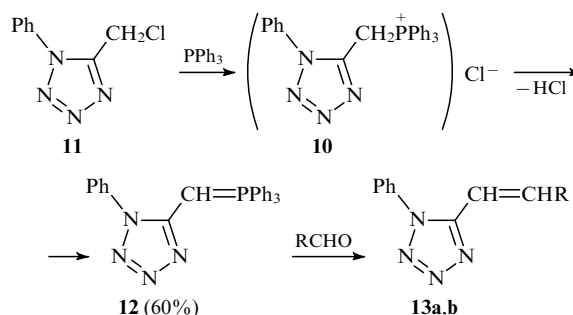
R = 1-Me (a), 2-Me (b).

При получении винилтетразолов реакция дегидрохлорирования имеет ряд преимуществ. Если дезаминирование четвертичных солей 2-диметиламиноэтилтетразолов протекает при нагревании, то дегидрохлорирование 2-хлорэтильных соединений проводят в растворах гидроксида калия при низких температурах, что существенно снижает вероятность полимеризации конечного продукта. Этот метод позволяет получать воспроизводимые, вполне удовлетворительные выходы 5-винилтетразола (**1**) и его алкилпроизводных.^{1, 2, 16–19, 21, 29–31}

В работе³² предложен подход к синтезу 5-винил-1-метилтетразола (**5a**), исходя из 2-*тем*-бутил-5-винилтетразола (**5e**) через стадию образования четвертичной соли **9**.



Приведенные выше методы не удается распространить на синтез *N*-арилзамещенных *C*-винилтетразолов. Для введения винильной группы в положение 5 тетразольного цикла с фенильным заместителем при атоме азота была применена реакция Виттига.³¹ Образование фосфониевой соли **10** из 1-фенил-5-хлорметилтетразола (**11**) и ее дегидрохлорирование дают илйд **12**. Последний достаточно легко реагирует с различными альдегидами по обычной схеме с образованием соединений **13a,b**.



R = H (a), Ph (b).

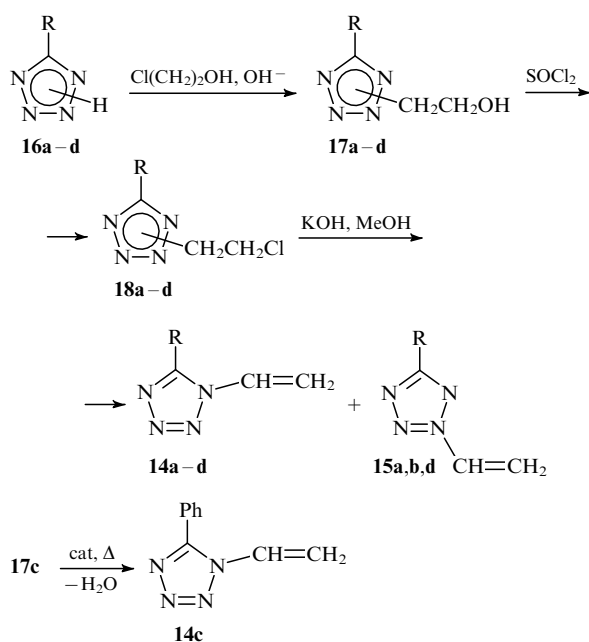
Эта реакция позволяет получать с хорошими выходами тетразолилзамещенные алкены.

2. Синтез *N*-винилтетразолов

Главное отличие подходов к синтезу *N*-винильных производных тетразола от рассмотренных выше заключается в том, что исходным субстратом в этих случаях служат соединения, в которых уже имеется готовый гетероцикл.

Для синтеза *N*-винилтетразолов **14**, **15** из 2-хлорэтилтетразолов используют три способа.

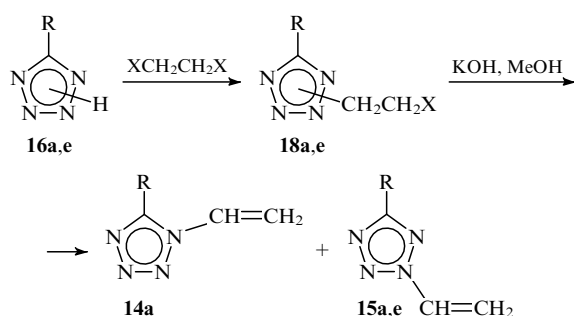
Первый способ заключается в алкилировании тетразолов **16a–d** этиленхлоргидрином с последующим замещением гидроксильной группы в 2-гидроксиэтилтетразолах **17a–d** на хлор действием тионилхлорида^{1, 2, 17, 18} и дегидрохлорированием 2-хлорэтильных производных **18a–d**. Винилтетразол **14c** может быть получен дегидратацией соединения **17c**.³³



R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**), NH₂ (**d**).

Как и в случае *C*-винилтетразолов для формирования винильной группы более предпочтительны реакции дегидрохлорирования.

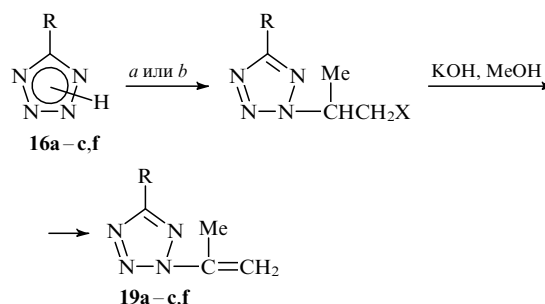
Второй способ получения *N*-винилтетразолов приведен в работах^{34–36}, в которых синтезированы 1- и 2-(2-галогенэтил)тетразолы алкилированием тетразола (**16a**) и 5-нитротетразола (**16e**) 1,2-дихлор- или 1,2-дибромэтаном в условиях межфазного катализа.



R = H (**14a**, **15a**, **16a**), NO₂ (**15e**, **16e**); X = Cl, Br.

В случае нитропроизводного **16e** получаются 2-(2-галогенэтил)-5-нитротетразолы, дегидрогалогенированием которых синтезирован 2-винил-5-нитротетразол (**15e**).³⁶ Необходимо подчеркнуть, что в большинстве случаев при алкилировании образуется смесь изомеров, разделение которой нередко представляет определенные трудности.

Третий способ получения 2-(2-галогенэтил)тетразолов предложен относительно недавно.³⁷ Он заключается в селективном алкилировании тетразола и его 5-замещенных производных галогензамещенными спиртами или аллилгалогенидами. Последующее дегидрогалогенирование промежуточных соединений приводит к 2-изопропенилтетразолам **19a–c,f**.

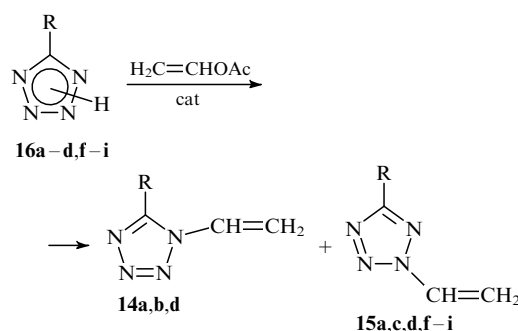


R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**), CF₃ (**f**);

a — MeCH(OH)CH₂X (X = Cl, Br), H₂SO₄;

b — CH₂=CHCH₂Br, H₂SO₄.

Удобным способом синтеза *N*-винилтетразолов является реакция винилацетата^{31, 38–43} или винилбутилового эфира⁴² с тетразолами **16a–d,f–i**.



R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**), NH₂ (**d**), CF₃ (**f**), NO₂Ph (**g**), CH₂Cl (**h**), CH = CH₂ (**i**).

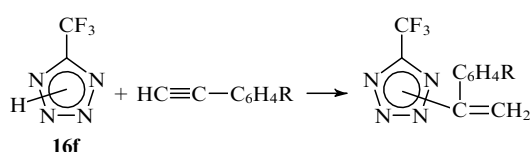
Предлагаемые разными авторами методики синтеза различаются применяемыми каталитическими системами. Основой всех катализаторов является ацетат ртути в присутствии уксусной^{31, 38–42} или серной кислот,³¹ эфира трифторида бора,⁴¹ а также смеси ацетата палладия с ацетатом натрия.⁴² Выходы продуктов винилирования, а также положение винильной группы в замещенных тетразолах зависят от природы заместителя при атоме углерода. Небольшие или обладающие выраженным электронодонорным эффектом заместители ориентируют винильную группу преимущественно в положение 1 цикла. Электроноакцепторные заместители, экранирующие винциально расположенный атом азота, способствуют образованию 2-винилтетразолов **15**. К тому же такие заместители замедляют реакцию или полностью ингибируют ее.

Для синтеза 1-винилтетразола (**14a**) была предложена каталитическая система Hg(OAc)₂–CF₃CO₂H.⁴³ Использование трифторуксусной кислоты исключает побочные процессы полимеризации. При небольшой продолжительности реакции выход продукта винилирования близок к количест-

венному, причем он преимущественно содержит 1-винилтетразол (**14a**) и лишь небольшую примесь (не более 10%) 2-винилтетразола (**15a**). В результате винилирования незамещенного тетразола независимо от используемой каталитической системы образуются два изомерных винилтетразола — **14a** и **15a**, легко разделяемых вакуумной перегонкой. Предложен метод разделения 1- и 2-винилзамещенных тетразолов,^{40, 44–46} основанный на том, что первые из них селективно образуют комплексы с CuCl_2 , которые при последующем разложении снова дают 1-винилзамещенные тетразолы.

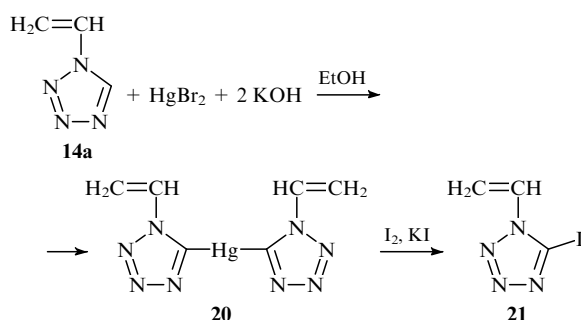
Винилированием тетразола при действии изопропенил-ацетата синтезирован 1-изопропенилтетразол с выходом 30%.⁴³

Некоторые тетразолилзамещенные алкены получены при взаимодействии 5-трифторметилтетразола **16f** с арилацетиленами. Реакция протекает весьма энергично при смешении реагентов в отсутствие растворителя и какого-либо катализатора.⁴⁷



R = H, 4-Cl, 4-Me.

В отличие от 5-винильного производного, двойную связь в котором надо предварительно защищать, в случае 1-винилтетразола возможно введение некоторых заместителей в гетероцикл без предварительной защиты винильной группы. Так, реакция меркурирования 1-винилтетразола (**14a**) приводит к ртутному производному **20**. Последующая замена атома ртути на иод дает 1-винил-5-иодтетразол (**21**).⁴⁸



Существует еще ряд способов получения винилтетразолов, основанных на взаимодействии винилизоцианида⁴⁹ или винилоксазолонов⁵⁰ с азотистоводородной кислотой; на реакциях фторбората *N*-метилакрилонитрила²⁵ с азидом натрия, акрилонитрила с оловоорганическими азидами⁵¹ или на реакции сочетания 1-бензил-2-бромтетразола с винилборными кислотами.⁵² Однако эти способы не имеют сравнительного значения.

III. Электронное строение и геометрия молекул винилтетразолов

Винильные производные пятичленных азотсодержащих гетероциклов, к числу которых относятся и винилтетразолы, можно рассматривать как бифункциональные соединения с двумя ненасыщенными фрагментами (винильная группа и азольный цикл). Исследованию внутримолекулярных взаимодействий в винилтетразолах и их влиянию на электронное строение посвящено большое число работ.^{27, 53–59} Во многих из них авторы не ограничивались рассмотрением только зарядовых и энергетических характеристик молекул, но и

предпринимали попытки на основе полученных расчетных данных оценить реакционную способность соединений.

На рис. 1 представлено распределение полных зарядов ($\sigma + \pi$) в молекулах некоторых винилтетразолов, рассчитанное методом SNDO/S, исходя из представления о плоской структуре молекул.⁴³

Расчет суммарной ($\sigma + \pi$) электронной плотности показал,^{60, 61} что в молекулах *C*-винилтетразолов оба углеродных атома винильной группы несут отрицательный заряд; у *N*-винилтетразолов заряд на α -углеродном атоме положительный, что может быть связано с σ -акцепторными свойствами атома азота при двойной связи. Общая электронная плотность на β -углеродном атоме винильной группы в обоих случаях выше, чем на α -атоме. Для π -электронного распределения характерна обратная поляризация^{60, 61} (отрицательный π -электронный заряд сосредоточен на α -углеродном атоме связи $\text{C}=\text{C}$), что свидетельствует о π -акцепторном влиянии тетразолильного заместителя. Поляризация ви-

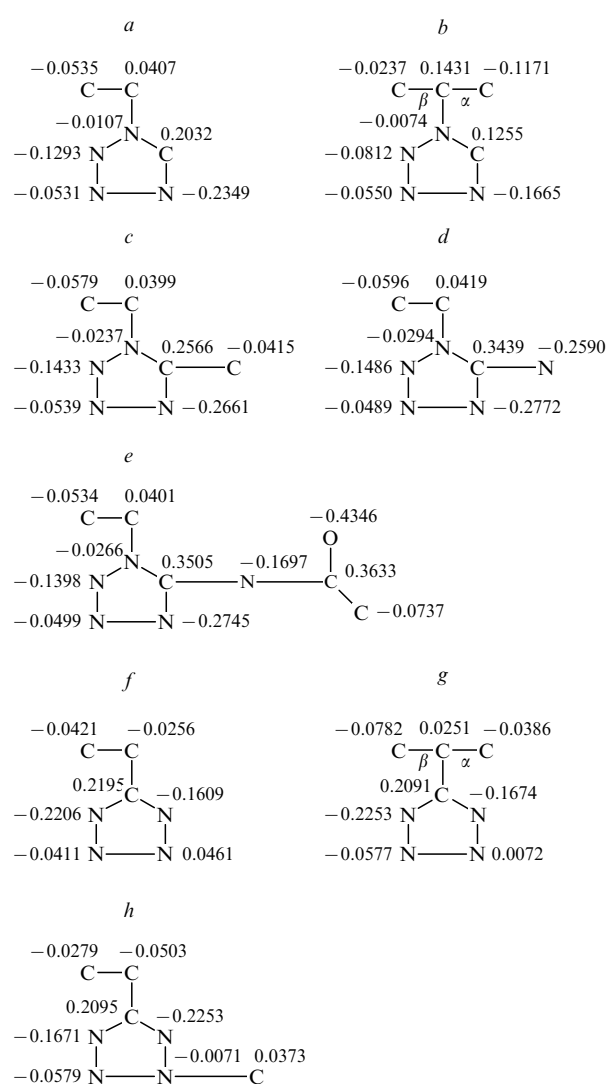


Рис. 1. Распределение полных зарядов в молекулах винилтетразолов.⁴³

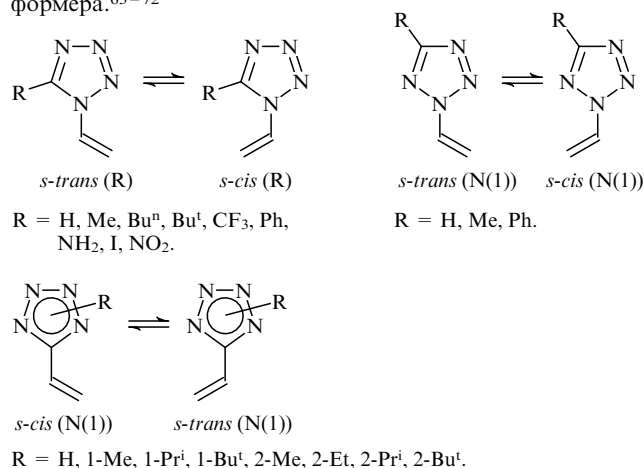
a — 1-винилтетразол (**14a**); b — 1-изопропенилтетразол (**22**); c — 1-винил-5-метилтетразол (**14b**); d — 5-амино-1-винилтетразол (**14d**); e — 5-ацетиламино-1-винилтетразол (**14f**); f — 5-винилтетразол (**1**); g — 5-изопропенилтетразол (**2**); h — 5-винил-2-метилтетразол (**5b**).

нильной группы ($\Delta q_{\beta\alpha}$) у *N*-винилтетразолов выше, чем у *C*-винилтетразолов. Введение в положение 5 тетразола **14a** электронодонорных заместителей, таких как Me и NH₂ (соединения **14b,d**), приводит к ослаблению акцепторного влияния тетразолильного заместителя на винильную группу. Вследствие этого суммарный ($\sigma + \pi$) отрицательный заряд на β -углеродном атоме и полная поляризация двойной связи винильной группы увеличиваются. Аналогичные изменения в распределении электронной плотности вызывает введение в положение 2 тетразола **1** алкильного заместителя (соединения **5c** и **5b**), причем этот эффект не зависит от размера и строения алкильной группы.²⁷

Введение метильного заместителя в винильную группу существенно меняет распределение зарядов. Как у 1-изопропенил- (**22**), так и у 5-изопропенилтетразола (**2**) полный ($\sigma + \pi$) отрицательный заряд сосредоточен на β -углеродном атоме, а положительный — на α -атоме изопропенильной группы. Обращает на себя внимание значительно бо́льшая полярность ($\Delta q_{\beta\alpha}$) C=C-связи в изопропенильных производных по сравнению с соответствующими винильными соединениями.

Анализ распределения электронной плотности в гетероциклическом фрагменте показал, что винильная группа при атоме C(5) практически не влияет на характер атомных зарядов в цикле по сравнению с незамещенным тетразолом.^{55,62} Атом углерода и «пиррольный» атом азота несут положительные заряды, а «пиридиновые» атомы азота — отрицательные. Винильная группа при атоме N(1) несколько меняет распределение электронной плотности в тетразольном цикле. Поскольку «пиррольный» атом азота обладает σ -акцепторными свойствами, то винильная группа в этом положении сообщает ему незначительный отрицательный заряд. Положительный заряд в молекулах *N*-винилтетразолов сосредоточен на атоме углерода цикла. Наибольший отрицательный заряд в молекулах 1- (**14a**) и 5-винилтетразолов (**1**) сосредоточен на атоме N(4). Введение электронодонорных заместителей, таких как Me и NH₂, в положение 5 1-винилтетразола (**14a**) еще больше увеличивает электронную плотность у атома N(4). Наличие метильного заместителя в положении 2 в 5-винил-2-метилтетразоле (**5b**) несколько уменьшает отрицательный заряд у атома N(4) и увеличивает его на атоме N(1) по сравнению с 5-винилтетразолом (**1**).

При исследовании взаимного влияния двух ненасыщенных фрагментов в молекулах винилтетразолов следует рассмотреть пространственное строение этих соединений. Согласно квантово-химическим расчетам, оптимизированная геометрия мономеров является плоской. В соединениях, в которых гетероароматическое ядро сопряжено с ациклическим ненасыщенным фрагментом, проявляется *s-cis/s-trans*-изомерия. Для *C*- и *N*-винилтетразолов возможны оба конформера.^{63–72}



Для ряда незамещенных *N*-винилазолов выявлена корреляционная зависимость интегральных интенсивностей валентных колебаний связи C=C винильной группы от разницы электронных зарядов на атомах углерода.⁶⁴ На этом основании был сделан вывод, что они преимущественно существуют в *s-trans*-конформации. В то же время данные спектроскопии ЯМР ¹³C не исключают существования *s-cis*-конформации.⁶⁵ Более поздние исследования стереохимических зависимостей прямых констант спин-спинового взаимодействия ¹³C–¹H в винильной группе винилазолов выявили, что доля *s-trans*-формы в смеси конформеров возрастает с увеличением числа атомов азота в гетероцикле.^{67, 68} Поэтому можно предполагать, что 1-винилтетразол (**14a**) находится преимущественно в *s-trans*-форме. Введение заместителей в положение 5 гетероцикла стабилизирует *s-trans*-конформацию *N*-винилтетразолов.^{68, 73} Для незамещенного 5-винилтетразола (**1**) оба конформера равнозначны, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.⁷² Влияние алкильного заместителя в положении 2 *C*-винилтетразола на соотношение конформеров оценивается по-разному разными авторами. Согласно работе⁶⁹ 5-винил-2-метилтетразол (**5b**) представляет собой смесь *s-cis/s-trans*-конформеров, причем их соотношение меняется в зависимости от температуры и природы растворителя. По данным электронографического исследования 5-винил-2-метилтетразол (**5b**) в газовой фазе существует исключительно в *s-cis*-форме.⁶⁶ Квантово-химические расчеты показали, что в случае 5-винил-2-*R*-тетразолов содержание поворотных изомеров практически не зависит от размера заместителя в цикле, тогда как для 5-винил-1-*R*-тетразолов конформационное равновесие определяется главным образом стерическим влиянием заместителя; доля *s-trans*-конформера возрастает по мере увеличения объема алкильного заместителя.⁶³

IV. Физико-химические и спектральные характеристики винилтетразолов

Успехи, достигнутые в синтезе винильных производных тетразола инициировали изучение их физико-химических и спектральных свойств. Исследования в этой области в совокупности с квантово-химическими методами могут помочь установить количественные взаимосвязи между структурными, физико-химическими, спектральными характеристиками и реакционной способностью винилтетразолов, в частности, в реакции радикальной полимеризации. Именно в таком аспекте рассматриваются спектральные данные винилтетразолов в подавляющем большинстве опубликованных работ.^{27, 53, 55, 65, 69, 74, 75}

1. Дипольные моменты винилтетразолов

Найденные экспериментально дипольные моменты (μ) винилтетразолов (табл. 1) значительно превосходят таковые для винильных производных азолов с меньшим числом атомов азота в цикле: для 1-винилимидазола, 1-винилпиразола, 1-винил-1,2,4-триазола дипольные моменты равны 3,2, 1,9, 3,05 Д соответственно.^{76, 77} Это свидетельствует о большей полярности молекул винилтетразолов по сравнению с другими винилазолами. Высокое значение дипольного момента незамещенного тетразола связывают с проявлением поляризующего эффекта неподеленных пар атомов азота, что приводит к неравномерному распределению электронной плотности в цикле.⁶² Введение винильной группы в еще большей степени способствует неравномерности распределения зарядов. Значения дипольных моментов непредельных производных тетразола (см. табл. 1), как правило, больше значений соответствующих невинилированных замещенных тетразолов. Так, для тетразола, 5-метилтетразола и

Таблица 1. Дипольные моменты (μ), потенциалы полярографического восстановления ($E_{1/2}$) и характеристики полос поглощения в УФ-спектрах винилтетразолов (MeCN).⁴³

Соединение	μ , Д	$E_{1/2}$, В	УФ-Спектры	
			$\lambda_{\max}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
1-Винилтетразол (14a)	5.34	−2.52	223 (224) ^a	7.30 (6.10) ^a
1-Винил-5-метилтетразол (14b)	5.71	−2.59	218	6.45
5-Амино-1-винилтетразол (14d)	7.10	−2.70	242	6.0
5-Ацетиламино-1-винилтетразол (14f)	4.05	−2.67	228, 196	8.78, 7.63
1-Винил-5-фенилтетразол (14c)	—	—	239 ^a	11.80 ^a
1-Изопропенилтетразол (22)	—	—	232.5	5.0
5-Винилтетразол (1)	5.21	−2.0	218	10.75
5-Винил-2-метилтетразол (5b)	2.34	−2.42	218	10.30
5-Изопропенилтетразол (2)	4.77	−2.03	223	8.60

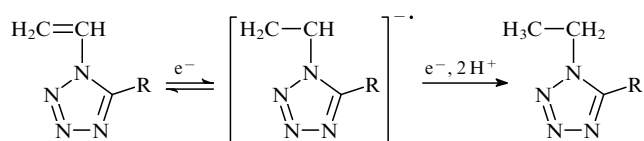
^a По данным работы³³.

5-аминотетразола μ равно 5.14, 5.17 и 5.71 Д соответственно.^{4,5} Введение изопропенильной группы в положение 5, наоборот, уменьшает полярность молекулы по сравнению с незамещенным тетразолом. Небольшим дипольным моментом отличается молекула 5-винил-2-метилтетразола (**5b**). Это характерно для производных тетразола с заместителем в положении 2 гетероцикла, в том числе и для 2,5-замещенных.⁷⁸ На значительном различии полярности 1- и 2-замещенных тетразолов основано предположение о том, что молекула незамещенного тетразола существует в 1*H*-таутомерной форме. Сопоставление экспериментально найденного дипольного момента тетразола (5.14 Д) с рассчитанными теоретически значениями μ для 1*H*- и 2*H*-таутомерных форм тетразола (4.8–5.23 и 1.63–2.35 Д соответственно) подтверждает эту гипотезу.⁵ Исходя из высоких значений μ 5-винил- (**1**) и 5-изопропенилтетразола (**2**), а также по аналогии с незамещенным тетразолом, можно предположить, что молекулы обоих винилтетразолов существуют преимущественно в 1*H*-форме.

2. Полярографические исследования винилтетразолов

Взаимное влияние двух ненасыщенных фрагментов в молекулах винилтетразолов особенно наглядно проявляется при полярографических исследованиях этих соединений.^{43, 60, 79} Винилтетразолы полярографически активны, но механизм восстановления *N*- и незамещенных *C*-винильных производных различен.

В *N*-винилтетразолах, так же как и в других олефинах,⁸⁰ и, в частности, в винилазолах,⁸¹ в присутствии доноров протонов винильная группа полностью восстанавливается по двухэлектронному механизму.



R = H, Me, NH₂, NHAc.

Введение таких групп, как Me, NH₂ в положение 5 тетразольного цикла увеличивает электронную плотность на винильной группе, что приводит к сдвигу $E_{1/2}$ для винильной группы в область более отрицательных значений потенциалов по сравнению с 1-винилтетразолом (**14a**) (см. табл. 1). При этом изменение $E_{1/2}$ соответствует электронному эффекту, создаваемому заместителями в цикле. Наблюдается удовлетворительная корреляция между $E_{1/2}$ и зарядом на β -углеродном атоме (q_β), разностью зарядов на углеродных атомах винильной группы ($\Delta q_{\beta\alpha}$),⁴³ индукционными константами (σ_1) (см.⁸²) соответствующих тетразолильных заместителей.

$$E_{1/2} = (-1.04 \pm 0.10) + (27.33 \pm 2.77)q_\beta \quad (r = 0.93, n = 3),$$

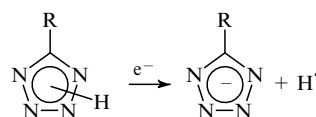
$$E_{1/2} = (-5.02 \pm 0.48) + (24.66 \pm 0.79)\Delta q_{\beta\alpha} \quad (r = 0.99, n = 3),$$

$$E_{1/2} = (-4.32 \pm 0.43) + (2.71 \pm 0.51)\sigma_1 \quad (r = 0.97, n = 3),$$

где r — коэффициент корреляции, n — число соединений.

Несколько неожиданно в отрицательную область по сравнению с потенциалом 1-винилтетразола (**14a**) сдвигается потенциал $E_{1/2}$ 5-ацетиламино-1-винилтетразола (**14f**), что указывает на электронодонорную природу группы AcNH.

Совершенно иной механизм восстановления наблюдается для 5-замещенных тетразолов, в том числе и для 5-винильных производных. В отличие от *N*-винилтетразолов, у 5-винил- (**1**) и 5-изопропенилтетразола (**2**) двойная связь винильного фрагмента не восстанавливается. Полярографическая активность тетразола ($E_{1/2} = -2.13$ В) и его 5-замещенных производных обусловлена кислотными свойствами этих соединений, и наблюдаемая полярографическая волна относится к восстановлению протона.⁷⁹ Восстановление протекает по одноэлектронному механизму. Замена кислого протона цикла на метильный заместитель обуславливает восстановление винильной группы в молекуле **5b**, причем процесс протекает при меньшем отрицательном потенциале по сравнению с *N*-винилтетразолами (см. табл. 1).



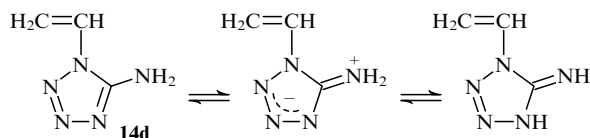
R = CH=CH₂, CMe=CH₂.

3. Ультрафиолетовые спектры винилтетразолов

Наличие сопряжения π -систем гетероцикла и винильной группы обуславливает существование интенсивных полос поглощения в ближней УФ-области (см. табл. 1) как у *N*-, так и у *C*-винилтетразолов. Введение заместителей в положение 5 молекулы 1-винилтетразола (**14a**) приводит к некоторому уменьшению коэффициента экстинкции (ε), что можно предположительно объяснить ослаблением сопряжения между ненасыщенными фрагментами в соединениях **14b,d** вследствие выхода винильной группы из плоскости. Подобный эффект возможен и при введении метильного заместителя в α -положение винильной группы: коэффициенты экстинкции ε изопропенилтетразолов ниже ε винилтетразолов. Введение метильного заместителя в положение 2 тетразола **1** практически не сказывается на длине волны и интенсивности полосы УФ-поглощения, что свидетельствует об отсутствии конформационных изменений.

Известно, что 5-диалкиламинозамещенные тетразолы могут претерпевать amino-иминную перегруппировку.^{4,5} В качестве доказательства существования иминной формы приводят существенный батохромный сдвиг полосы УФ-поглощения данных соединений по сравнению с поглощением тетразолов с незамещенной аминогруппой (полагают,

что они существуют только в amino-форме). В УФ-спектре 5-амино-1-винилтетразола (**14d**) максимум поглощения существенно сдвинут в длинноволновую область по сравнению с другими винилтетразолами⁴³ и находится в области, которая ближе к поглощению имино-, нежели amino-формы (см. табл. 1). Следовательно, можно предположить, что для 5-амино-1-винилтетразола (**14d**) в отличие от других производных тетразола с незамещенной аминогруппой возможна amino-иминная перегруппировка.



Параметры полос УФ-поглощения *N*-винил- и замещенных *C*-винилтетразолов не зависят от природы растворителя, концентрации и pH среды. Зависимость спектральных характеристик от указанных параметров наблюдали для ионизирующегося 5-винилтетразола (**1**): в воде при изменении концентрации вещества или при увеличении pH происходит смещение полосы поглощения в более длинноволновую область. В ионизированной форме 5-винилтетразол (**1**) поглощает при $\lambda = 226$ нм ($\epsilon = 9900$).⁴³ В ацетонитриле и этаноле в отличие от водных растворов не обнаружено изменения положения полосы поглощения при изменении концентрации. Это свидетельствует о том, что в указанных растворителях 5-винилтетразол не диссоциирует.

4. Инфракрасная спектроскопия винилтетразолов

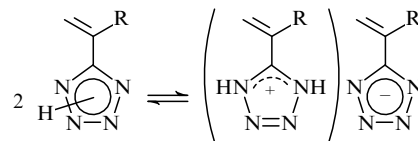
Данные о колебательных спектрах винилтетразолов немногочисленны: можно отметить лишь две работы, в которых детально анализируют ИК-спектры незамещенных 1- и 5-винилтетразолов,^{71, 72} и несколько публикаций, в которых анализ спектров винильных соединений тетразолов использован для доказательства структуры полимеров на их основе.^{79, 83, 84}

В ИК-спектрах винилтетразолов можно выделить три области. Вид и положение низкочастотных полос поглощения в области 600–1000 см^{-1} , обусловленных в основном внеплоскостными колебаниями C–N, деформационными и торсионными колебаниями тетразольного цикла,⁸⁵ заметно меняются в зависимости от места присоединения винильной группы и природы заместителя в гетероцикле. Скелетные колебания тетразольных циклов проявляются в области 1000–1500 см^{-1} и характеризуются несколькими интенсивными полосами поглощения при 1030–1090, 1125–1150, 1250–1270, 1320–1390 и 1430–1470 см^{-1} независимо от строения винилтетразола. Противоречивые мнения существуют относительно интерпретации интенсивной полосы поглощения в области 1560–1580 см^{-1} , проявляющейся в спектрах тетразола (**16a**) и его 5-винильного производного (**1**). На основании квантово-химических расчетов^{72, 85} эту полосу относят к колебаниям C=N цикла. Однако проведенный авторами данной работы анализ ИК-спектров винилтетразолов, модельных 1-, 2-, 1,5-, 2,5-замещенных тетразолов, а также солей 5-замещенных тетразолов показал,⁸³ что в них отсутствует полоса при 1560–1580 см^{-1} . На этом основании мы предполагаем, что данная полоса относится к деформационным колебаниям цикла и обусловлена наличием связи N–H, которая имеется только у 5-замещенных тетразолов в неионизированной форме.

Колебания двойной связи винильной группы в ИК-спектрах всех изученных винилтетразолов проявляются в виде узкой полосы при 1645–1655 см^{-1} . Интенсивность поглощения для различных винилзамещенных тетразолов согла-

сается с описанной в работе⁶⁴ зависимостью интегральных интенсивностей валентных колебаний C=C-связи от полярности винильной группы. Большая полярность винильных фрагментов в молекулах *N*-винилтетразолов обуславливает большую интенсивность полос поглощения при 1645–1655 см^{-1} по сравнению с интенсивностью соответствующих полос в *C*-винильных производных. Более детальный анализ спектров 5-винил-2-метилтетразола (**5b**) позволил обнаружить две полосы поглощения в области колебаний связи C=C: одиночную при 1656 см^{-1} и дублетную при 1648 и 1645 см^{-1} (см.⁶⁹). Эти полосы были отнесены к валентным колебаниям винильных групп двух различных поворотных изомеров соединения **5b**. Деформационные колебания связи =CH винильной группы наблюдаются в области 960–980 см^{-1} .

Наиболее существенные различия в ИК-спектрах винилтетразолов обнаруживаются в области высоких частот (2200–3700 см^{-1}). Одновременное наличие кислого протона и атомов азота «пиридинового» типа в циклах 5-винил- (**1**) и 5-изопропенилтетразола (**2**) приводит к межмолекулярному взаимодействию, характерному для NH-незамещенных азолов.^{4, 86} В спектрах *C*-винилтетразолов проявляются широкая полоса поглощения в области 3000–3500 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям NH...N, и полоса при 2300–2800 см^{-1} , относящаяся к колебаниям при четвертичном атоме азота $\equiv \text{N}^+ \text{H}$ (см.⁸⁷). В спектрах *N*-винилтетразолов данные полосы отсутствуют. Это указывает на то, что в соединениях **1** и **2** в конденсированном состоянии наряду с молекулярной формой существуют еще две формы: ассоциированная за счет водородных связей и ионизированная вследствие полного переноса протона.



В спектрах *N*-винилтетразолов и *N*-алкил-5-винилтетразолов проявляются полосы поглощения в области 2900–3200 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями $\nu(\text{CH})$. Сложную структуру полосы поглощения в этой области в спектре 1-винилтетразола (**14a**) объясняют ассоциацией молекул через связь $\geq \text{CH} \cdots \text{N}$.⁷¹

В спектрах 5-амино-1-винилтетразола (**14d**) в области высоких частот проявляются полосы поглощения аминогруппы (3150 и 3330 см^{-1}). Результаты исследования ИК- (см.⁴³) и УФ-спектров подтверждают существование amino-иминной перегруппировки в молекуле соединения **14d**: в ИК-спектрах присутствует полоса поглощения при 1670–1680 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям экзотетразольной связи C=N имино-формы.

5. Спектры ЯМР винилтетразолов

При исследовании строения винильных производных тетразолов наиболее широко применяют спектроскопию ЯМР ^1H и ^{13}C . Для винильной группы изученных *N*-винилтетразолов характеристическими являются сигналы протонов, величины химических сдвигов (δ) которых лежат в интервале δ 7.20–7.40 (H_A , кв), 5.96–6.05 (H_B , д) и 5.30–5.50 (H_C , д) м.д., а также сигналы ядер углерода в интервале δ 126–128 (C_α) и 106–114 (C_β) м.д.^{41, 43, 53, 88, 89} Большее экранирование атома C_B относительно атома углерода в этилене ($\delta(\text{C}) = 123.3$ м.д.) свидетельствует об эффективном сопряжении винильной группы и тетразольного цикла.⁶⁷ Введение электронодонорных заместителей в тетразольный цикл приводит к закономерному сдвигу сигнала C_B

в область сильного поля в соответствии с увеличением рассчитанной суммарной электронной плотности на β -углеродном атоме. Изменение $\delta(C_\beta)$ коррелирует с индукционными константами σ_1 тетразолильных заместителей⁴³

$$\delta(C_\beta) = (70.1 \pm 10.2) + (60.9 \pm 8.8)\sigma_1 \quad (r = 0.999, n = 3).$$

Следует отметить симбатность изменений значений $E_{1/2}$ и химических сдвигов $^{13}C_\beta$ в спектрах ЯМР ^{13}C . Эту зависимость можно выразить уравнением⁶⁰

$$E_{1/2} = (0.044 \pm 0.016)\delta(C_\beta) - (7.360 \pm 1.780) \quad (r = 0.883, n = 4).$$

Влияние тетразолильного заместителя на химические сдвиги атомов винильной группы определяется также ее положением в гетероцикле. Однако в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C 1- и 2-винилтетразолов выявить какое-то различие в величинах δ для винильной группы трудно.⁴¹ Анализируя данные работы⁶⁷, можно отметить незначительный сдвиг сигнала атома C_β (на 1–3 м.д.) в более сильное поле для 2-винилтетразола (**15a**) и его производных по сравнению с соответствующими 1-винильными производными. При наличии винильной группы в положении 5 вид спектров ЯМР ^{13}C винилтетразолов существенно изменяется: в спектре 5-винилтетразола (**1**) более слабополюсным является сигнал β -углеродного атома ($\delta(C_\alpha) = 119.99$ и $\delta(C_\beta) = 124.70$ м.д.). Полярность связи $C=C$ винильной группы ($\Delta q_{\alpha\beta}$) в молекуле **1** существенно ниже, чем у 1-винильного производного **14a**,^{60, 61} соответственно меньше разность химических сдвигов ($\Delta\delta_{\alpha\beta}$).^{27, 31, 43, 53} Введение алкильного заместителя в положение 1 молекулы 5-винилтетразола (**1**) практически не сказывается на величинах δ винильной группы ($\delta(C_\alpha) = 118.87$ и $\delta(C_\beta) = 126.85$ м.д.).^{53, 89} В спектрах ЯМР ^{13}C 2-алкил-5-винилтетразолов, как и в спектрах 1-винилтетразолов, слабополюсным является сигнал атома C_α ($\delta(C_\alpha) = 122.49$, $\delta(C_\beta) = 121.48$ м.д.), но разность химических сдвигов $\Delta\delta_{\alpha\beta}$ еще меньше, чем для незамещенного 5-винилтетразола (**1**).²⁷ Метильная группа в α -положении винильного заместителя существенно повышает полярность $C=C$ -связи как у C^- , так и у N -изопропенильных производных, что приводит к значительному увеличению значений $\Delta\delta_{\alpha\beta}$ (см.⁴³).

Формы сигналов протонов в спектрах ЯМР 1H 5-винил- и 1-винилтетразолов не отличаются, для 5-винилтетразолов эти сигналы лежат в более узком интервале (δ 5.62–6.91 м.д.).^{27, 31, 43, 53} В спектрах ЯМР 1H изопропенилтетразолов **2** и **22** сигналы H_β (δ 6.05 и 5.74 м.д. соответственно) и H_C (δ 5.58 и 5.23 м.д. соответственно) представляют собой наложение двух квадруплетов и сдвигаются в более сильное поле по сравнению с сигналами в винильных производных. Сигналы метильной группы в спектрах соединений **2** и **22** проявляются в виде наложения двух дублетов с δ 2.24 и 2.40 м.д. соответственно.⁴³

Электронное влияние винильной группы на гетероцикл находит отражение в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C винилтетразолов. Так, различие в положении винильной группы в 1- и 2-винилтетразолах обуславливает различие в экранировании углеродного атома C(5): в 1,5-дизамещенных тетразолах он на 12 м.д. более экранирован, чем в 2,5-изомерах. Подобный эффект был использован для идентификации изомерных винильных производных тетразолов.⁴¹

Менее изучены спектры ЯМР ^{15}N винильных производных тетразолов. В работе⁸⁸ обнаружена линейная корреляция между величинами δ и электронной плотностью на атомах азота, что позволило провести однозначную интерпретацию сигналов в спектрах винилтетразолов (табл. 2). В соответствии с квантово-химическими расчетами ядра «пиррольных» атомов азота винилтетразолов резонируют в более сильном поле, чем атомы «пиридиновых».

Таблица 2. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{15}N винилтетразолов (стандарт — $MeNO_2$).⁸⁸

Соединение	δ ^{15}N , м.д.			
	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
1-Винилтетразол (14a)	–135.3	–19.1	10.1	–52.4
5-Винил-1-метилтетразол (5a)	–157.6	–10.3	8.4	–56.6 ^a
5-Винил-2-метилтетразол (5b)	–79.8	–103.7	0	–52.0 ^a

^a В ДМСО.

6. Кисотно-основные свойства винилтетразолов

Важным свойством азотсодержащих гетероциклических соединений являются их кислотно-основные характеристики, которые во многом определяют их реакционную способность и физиологическую активность. К сожалению, исследования в этой области практически не затронули винилазолы. В табл. 3 приведены значения констант основности (pK_{BH^+}) и кислотности (pK_a) азолов и их винильных производных. Кислотные свойства азольных циклов усиливаются с увеличением в них числа атомов азота: наиболее сильной кислотой является тетразол. Введение в положение 5 тетразольного цикла винильной группы, как было уже отмечено выше, еще больше увеличивает кислотность гетероцикла. Основность азолов, наоборот, уменьшается с увеличением числа атомов азота в цикле: среди азолов тетразол является самым слабым основанием. Анализ данных по основности винилазолов позволяет выявить некоторые закономерности взаимодействия между гетероциклическим и винильным фрагментами. Во-первых, введение винильной группы в имидазольный и 1,2,4-триазольный циклы повышает их основность, а винильная группа в тетразольном цикле уменьшает ее. Это указывает на изменение характера передачи электронных эффектов при переходе от винилимидазола и -триазола к винильным производным тетразола. Во-вторых, как и в случае алкилпроизводных,⁹⁰ соответствующие N -винилтетразолы — более слабые основания, чем S -винилтетразолы. В целом винильные производные азолов являются более слабыми основаниями по сравнению с соответствующими алкильными производными, что подтверждают данные полярографии и спектров ЯМР. В-третьих, введение метильного заместителя в 1- и 5-винилтетразолы приводит к усилению основных свойств гетероцикла, причем, в первом случае это проявляется более отчетливо.

Многочисленные исследования протонирования различных производных тетразола свидетельствуют о том, что центром основности гетероцикла является атом азота в положении 4.⁹⁰

Таблица 3. Значения pK_{BH^+} и pK_a азолов и винилазолов.^{90–92}

Соединение	pK_{BH^+}	pK_a
Имидазол	7.05	14.17
1-Винилимидазол	7.32	—
1,2,4-Триазол	2.45	10.04
1-Винил-1,2,4-триазол	2.97	—
Тетразол	–2.68	4.89
1-Винилтетразол (14a)	–3.43	—
1-Винил-5-метилтетразол (14b)	–2.56	—
5-Винилтетразол (1)	–2.91 ^a	4.10 ^a
5-Винил-2-метилтетразол (5b)	–2.77	—

^a По данным работы⁴³.

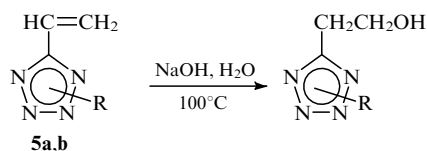
V. Реакции винилтетразолов

Химия винилтетразолов изучена слабо. Это, возможно, объясняется тем, что винильные производные тетразолов используют в качестве мономеров для создания высокоэнергетических полимерных продуктов, поэтому их редко рассматривают как исходные соединения для других химических реакций. Модификация гетероцикла, как правило, ограничивается такими реакциями, которые не снижают существенно энергетику тетразольного цикла; реакции по винильной группе мало изучены. Однако, несмотря на скудость сведений, можно сделать некоторые выводы о влиянии строения винилтетразолов на их химические свойства, оценить реакционную способность и сравнить ее с реакционной способностью винильных производных других пятичленных азотистых гетероциклов.

1. Реакции с участием винильной группы

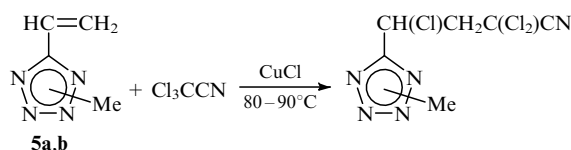
Сопрежение тетразольного кольца с винильной группой, как отмечалось выше, приводит к заметной ее поляризации. Учитывая электроноакцепторную природу гетероцикла, можно было бы ожидать высокую по сравнению с алкенами реакционную способность винильной группы к нуклеофильной и пониженную к электрофильной атаке. Однако, как показал эксперимент, реакционная способность винильной группы во многом определяется ее положением в цикле. Если 5-винилтетразолы довольно легко вступают в реакции присоединения по двойной связи C=C под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, то в 1-винилтетразолах винильная группа инертна по отношению к обоим типам реагентов.

Примером нуклеофильного присоединения к двойной связи является реакция гидратации винильной группы 5-винил-1-метил- (**5a**) и 5-винил-2-метилтетразолов (**5b**) с образованием соответствующих спиртов.¹⁹

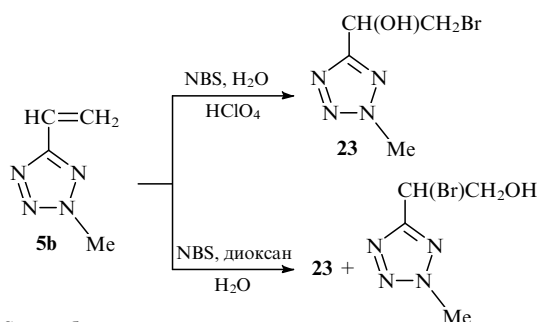


R = 1-Me (**a**), 2-Me (**b**).

Соединения **5a,b** удивительно гладко присоединяют трихлорацетонитрил в присутствии медных катализаторов.⁹³



Известно, что 5-винил-2-метилтетразол (**5b**) реагирует с бромноватистой кислотой. Так, при медленном добавлении к соединению **5b** водной суспензии *N*-бромсукцинимид в при-



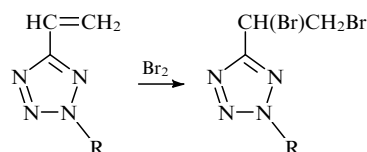
NBS — *N*-бромсукцинимид.

сутствии хлорной кислоты присоединение бромноватистой кислоты происходит региоспецифично и 5-(2-бром-1-гидроксиэтил)-2-метилтетразол (**23**) образуется с количественным выходом.⁹⁴

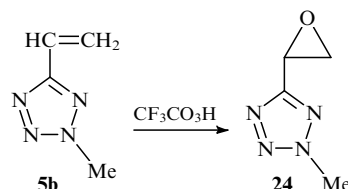
При взаимодействии винилтетразола **5b** с *N*-бромсукцинимидом в водно-диоксановой среде получается смесь изомерных бромгидринов в равном соотношении.⁹⁵ Вероятно, это связано со стабилизацией электронодонорным 1,4-диоксаном бромониевого иона.

Реакция 5-винил-1-метилтетразола (**5a**) в аналогичных условиях приводит к продуктам полимеризации, что, по мнению авторов работы⁹⁵, объясняется более высокой склонностью изомера **5a** к радикальной полимеризации по сравнению с соединением **5b**.

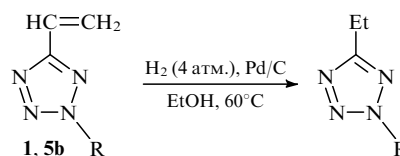
Без осложнений протекает электрофильное присоединение брома к винильной группе 5-винилтетразола (**1**) и его гомологов.³⁰



Исследовано селективное окисление винильной группы в винилтетразолах с целью получения эпоксипроизводных тетразолов.^{96,97} Установлено, что 5-винил-2-метилтетразол (**5b**) не окисляется пероксидом водорода, *tert*-бутилгидропероксидом, пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия в качестве катализатора, а также гипохлоритом натрия в щелочной среде в условиях межфазного катализа. Соединение **5b** инертно также по отношению к хлорноватистой кислоте. Связь C=C винилтетразола **5b** была окислена только трифторнадуксусной кислотой. Эпоксид **24** получен с выходом 25–30%.



В довольно мягких условиях происходит селективное гидрирование 5-винилтетразолов по винильной группе.⁴³



R = H (**1**), Me (**5b**).

В приведенных выше немногочисленных примерах химических реакций 5-винилтетразолов не отмечено каких-либо особенностей в поведении винильной группы, замещенной ароматическим гетероциклом. Исключением является лишь окисление двойной связи с образованием эпоксидов **24**.

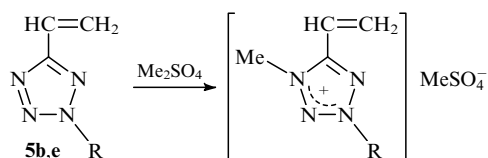
2. Реакции с участием тетразольного цикла

Более широко в литературе представлены реакции винилтетразолов с участием гетероциклического фрагмента. Тетразольный цикл обладает несколькими реакционными центрами: «пиррольный» атом азота (у незамещенного 5-винилтетразола), «пиридиновые» атомы азота, атом угле-

рода, проявляющий СН-кислотность (у незамещенных 1- и 2-винилтетразолов). Разнообразие реакций, в которые может вступать гетероцикл, позволяет значительно расширить ассортимент винильных тетразолсодержащих мономеров, пригодных для синтеза полимерных продуктов. Поэтому реакции с участием гетероцикла больше привлекали внимание исследователей, чем реакции по винильной группе.

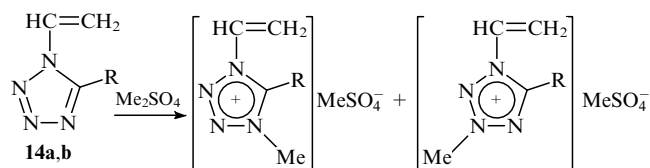
а. Реакции с участием атома азота гетероцикла

Хорошо известна реакция кватернизации третичных атомов азота в ряду азолов, в том числе их винильных производных, различными алкилгалогенидами или диметилсульфатом.^{98–100} Отмечено, что способность вступать в реакцию кватернизации уменьшается с увеличением числа атомов азота в гетероцикле: кватернизация производных тетразола протекает в более жестких условиях, чем соединений имидазольного или триазольного ряда. Введение электронодонорных заместителей в цикл несколько повышает реакционную способность винилтетразолов в этой реакции. Так, введение групп NH₂ или Me позволяет получать четвертичные соли 5-амино-1-винил- (**14d**) и 5-винил-2-метилтетразола (**5b**) при взаимодействии с иодистым метилом или диметилсульфатом.^{43,88} В то же время 1-винилтетразол (**14a**) образует соли только при действии диметилсульфата. Широкий набор четвертичных солей 5- и 1-винилтетразолов синтезирован при обработке их Me₂SO₄ в отсутствие или в присутствии растворителей при 20–80°C.⁸⁸ Отмечено, что 5-винил-2-R-тетразолы кватернизируются гораздо легче, чем 1-винил- и 5-винил-1-R-тетразолы. Применение спектроскопии ЯМР ¹³C и ¹⁵N выявило еще одну особенность: в результате реакции с диметилсульфатом 5-винил-2-R-тетразолы избирательно образуют соли 1,3-диалкил-5-винилтетразолия.⁸⁸

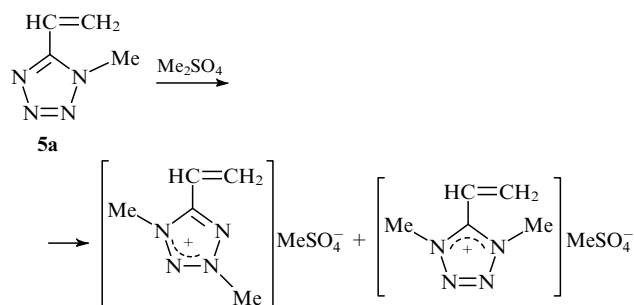


R = Me (**b**), Bu^t (**e**).

В случае 1-винил- и 5-винил-1-R-тетразолов получается смесь изомерных солей.⁸⁸

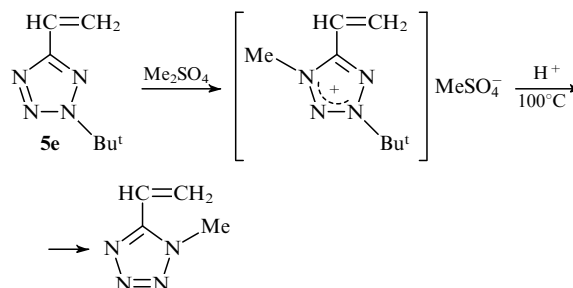


R = H (**a**), Me (**b**).



Соотношение изомеров в продукте реакции существенно зависит от строения исходного винилтетразола.

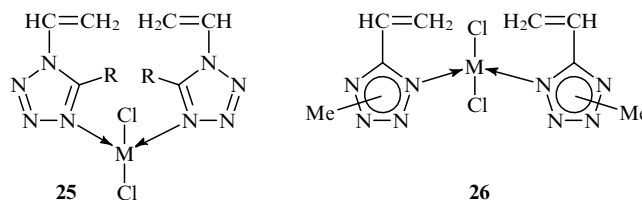
Четвертичные соли 2-*tert*-бутильных производных тетразола, например полученные из соединения **5e**, довольно легко переалкилируются при нагревании с потерей *tert*-бутильного заместителя. Реакция протекает региоселективно с промежуточным образованием тризамещенных солей тетразолия, давая 1,5-дизамещенные тетразолы с выходами 78–96%.³²



Соли, полученные реакцией винилтетразолов с Me₂SO₄, склонны к самопроизвольной полимеризации при стоянии.⁸⁸ Напротив, соли, полученные кватернизацией винилтетразолов иодистым метилом, не полимеризуются даже в условиях радикального иницирования.

Винилтетразолы не в меньшей степени, чем винилазолы с двумя или тремя атомами азота в цикле, склонны к реакциям комплексообразования с ионами металлов. Образование комплексов в большинстве случаев протекает легко уже при смешивании растворов винилтетразолов с солями металлов и не требует продолжительного нагревания. Структура и свойства комплексов зависят от природы как лиганда, так и иона металла.

Взаимодействие 1-винил- (**14a,d**) и 5-винилтетразолов (**5a,b**) с хлоридами Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) независимо от исходного соотношения реагирующих веществ приводит к комплексам донорно-акцепторного типа (**25**, **26**) состава ML₂Cl₂.

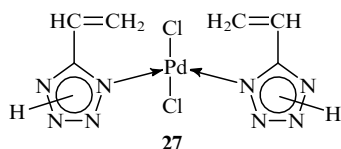


R	M	Ссылки	R	M	Ссылки
H	Cu(II)	40, 46, 101, 102	1-Me	Ni(II)	103, 104
		Cu(SCN) ₂ 40	2-Me	Co(II)	103, 104
	Ni(II)	101, 102	Pd(II)		104–107
	Co(II)	102			
	Pd(II)	101			
	NH ₂	Cu(II) 101			
		Ni(II) 101			
		Pd(II) 101			

С хлоридом хрома(III) получен комплекс состава CrL₃Cl₃.¹⁰³ Синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения 5-винил-1- (**5a**) и 5-винил-2-метилтетразолов (**5b**) с такими ионами, как Rh(III), Ti(IV), V(IV).¹⁰⁴ Методами ЯМР, РСА и ИК-спектроскопии установлено, что во всех случаях координация иона металла происходит по атому азота в положении 4 гетероцикла.^{101, 105, 106} Винильная группа не участвует в комплексообразовании: положение сигналов атомов углерода группы C=C в спектрах ЯМР ¹³C и полос поглощения в ИК-спектрах при комплексообразовании не

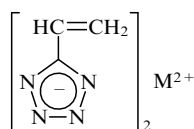
меняются.^{101, 103, 105, 106} Исключение составляет комплекс 5-винил-1-метилтетразола (**5a**) с PdCl_2 , для которого отмечали понижение частоты колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ винильной группы с 1642 до 1625 cm^{-1} (см.¹⁰⁵).

Подобно указанным выше соединениям ведет себя 5-винилтетразол (**1**). С хлоридом палладия(II) он дает комплекс **27** состава PdL_2Cl_2 за счет донорно-акцепторного взаимодействия с образованием связи $\text{N}-\text{Pd}$.^{101, 107}



В ИК-спектре комплекса **27** в области низких частот присутствует полоса поглощения при 365 cm^{-1} , характерная для связи $\text{Pd}-\text{Cl}$, когда металл координирован с другим атомом (в данном случае с атомом азота).¹⁰⁸

Совершенно иную картину наблюдали при взаимодействии 5-винилтетразола (**1**) с хлоридами меди и никеля в воде.¹⁰¹ В этом случае продукты реакции представляли собой солеподобные комплексы, в которых в роли лиганда выступает винилтетразолат-анион.



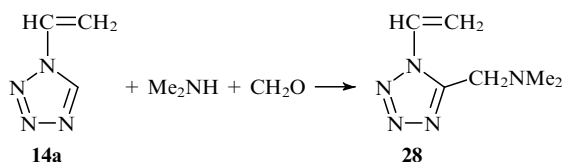
$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$.

Необычный эффект наблюдали при взаимодействии 5-винилтетразола с CuCl_2 в органических растворителях: комплексообразование сопровождалось элиминированием винильной группы и продуктом реакции оказывался металлокомплекс незамещенного тетразола.

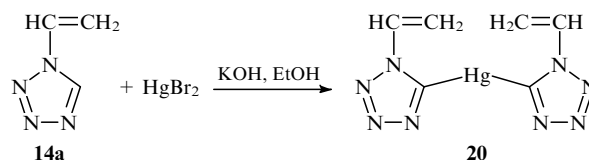
Сохранение в комплексах винильной группы обуславливает интерес к этим соединениям, как к потенциальным мономерам для синтеза металлосодержащих полимеров. Изучены полимерные комплексы, полученные полимеризацией комплексов PbCl_2 с 5-винил-2-метилтетразолом.¹⁰⁷

б. Реакции с участием атома углерода гетероцикла

Относительно недавно появились работы, демонстрирующие возможность реакций винилтетразолов с участием атома углерода цикла. 1-Замещенные тетразолы, обладая повышенной CH -кислотностью ($\text{p}K_a$ 23–25), вступают в реакцию Манниха. Так, 1-винилтетразол (**14a**) аминотетраметилируется в мягких условиях, выступая в качестве CH -кислоты и давая 1-винил-5-диметиламинометилтетразол (**28**).^{63, 109}



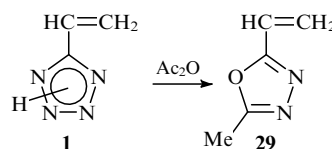
Подобно другим соединениям, обладающим заметной CH -кислотностью, 1-винилтетразол (**14a**) меркурируется солями ртути(II) в присутствии оснований по атому углерода цикла с образованием симметричных бистетразолилртутных производных (**20**).^{48, 63}



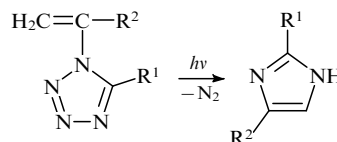
в. Реакции, идущие с реорганизацией цикла

Известно несколько реакций винильных производных тетразола, протекающих с реорганизацией цикла, в результате чего образуются гетероциклические соединения с меньшим числом атомов азота в цикле.

Впервые подобная реакция для 5-винилтетразола (**1**) описана Арнольдом с соавт.²¹ Взаимодействие соединения **1** с уксусным ангидридом приводит с хорошим выходом к соответствующему 2,5-дизамещенному 1,3,4-оксадиазолу **29**.

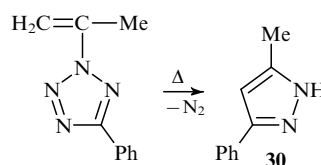


Некоторые 1- и 2-винилтетразолы при фотолизе или термолитическом элиминировании молекулы азота и превращаются в производные диазолов. 1-Винилзамещенные тетразолы образуют производные имидазола.³³



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}$.

Нагревание 2-изопропенил-5-фенилтетразола приводит к пиразолу **30**.¹¹⁰

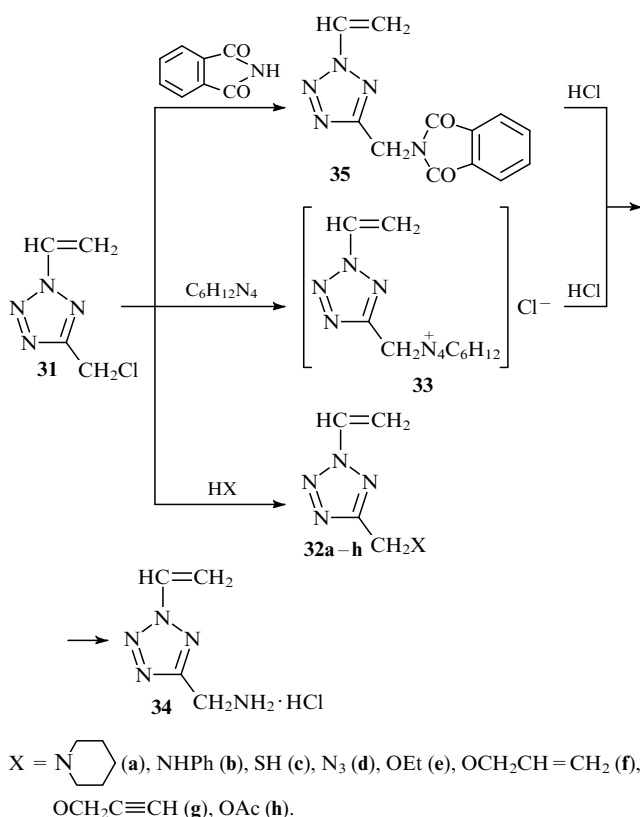


В некоторых случаях в результате химических превращений происходит разрушение тетразольного цикла. Для винилтетразолов известно небольшое число реакций термораспада. Так, манометрическим методом изучены кинетические параметры мономолекулярного термического разложения в изотермических условиях ряда изомерных тетразолов, включая 5-винил-1-метил- (**5a**) и 5-винил-2-метилтетразолы (**5b**).¹¹¹ Установлено, что для обоих изомеров распад характеризуется повышенными значениями энтропии активации (в среднем 33.5 Дж · моль⁻¹ · град⁻¹). Энергии активации для соединений **5a** и **5b** равны 180.0 и 198.9 кДж · моль⁻¹ соответственно. Авторы полагают, что мономолекулярное разложение протекает ступенчато. При этом в случае 1,5-дизамещенных тетразолов лимитирующей стадией является обратимое образование и последующий распад промежуточных азидазоминов, а в случае 2,5-дизамещенных изомеров — распад азидазосоединений.

Определена скорость самораспространяющегося высокотемпературного разложения 5-амино-1-винилтетразола (**14d**), равная 0.5 мм · с⁻¹, что практически совпадает со скоростью горения незамещенного тетразола.¹¹²

3. Реакции заместителей в цикле

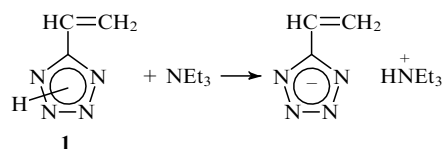
Для синтеза функционально замещенных 2-винилтетразолов использованы реакции замещения галогена в 2-винил-5-хлорметилтетразоле (**31**) фталимидом, уротропином и другими нуклеофилами.⁴¹



Так, с вторичными аминами и анилином соединение **31** образует с хорошими выходами 2-винил-5-аминометилтетразолы (**32a,b**). При действии тиомочевы с последующим разложением тиоурониевой соли получен 2-винил-5-меркаптометилтетразол (**32c**). Хлорметильное производное **31** легко образует соль **33** с уротропином, которая при обработке соляной кислотой дает хлоргидрат первичного амина **34**. Успешно происходит замещение хлора первичной аминогруппой по реакции Габриэля: при действии фталимида натрия на хлорметилтетразол **31** легко получается 2-винил-5-фталимидометилтетразол **35**, который при обработке соляной кислотой гидролизует до амина **34**. Замещение атома хлора азидо-группой с образованием производного **32d** происходит в условиях межфазного катализа в присутствии хлорида триэтилбензиламмония. При действии алколюлятов натрия на хлорметильное производное **31** в условиях межфазного катализа получаются простые эфиры **32e-g**, а по реакции с ацетатом натрия — сложный эфир **32h**.

4. Взаимодействие 5-винилтетразола с аминами

Тетразол и его 5-замещенные производные проявляют свойства кислот и образуют соли при взаимодействии с основаниями, в том числе с органическими.^{4,5} Ожидали, что и 5-винилтетразол (**1**) будет реагировать с основаниями с образованием мономерных солей. Детально этот процесс исследован на примере реакции с триэтиламино.¹¹³ Данные кондуктометрии, УФ-спектроскопии и метода ЯМР ^1H подтвердили образование мономерных солей на первой стадии.



Однако реакция сопровождается возрастанием вязкости реакционной системы и резким уменьшением относительной интенсивности сигналов протонов винильной группы в спектрах ЯМР ^1H . Эти факты указывают на то, что в системе протекают процессы полимеризации. При обработке реакционной смеси диэтиловым эфиром выделяется вязкая масса, которая при стоянии (а еще быстрее при сушке в вакууме) переходит в каучукоподобное или стеклообразное состояние. Аналогично протекает реакция 5-винилтетразола (**1**) с аммиаком, гидразином, триметиламином, диэтиламино, пиридином.^{114,115} В зависимости от используемого амина и условий реакции можно получать полимерные соли 5-винилтетразола как растворимые в воде, так и ограниченно в ней набухающие.

VI. Полимеризация винилтетразолов

Винилтетразолы — относительно новый класс мономеров. С целью создания новых перспективных полимерных материалов в начале 1960-х годов были синтезированы первые винильные производные тетразола. Высокая полимеризационная активность данных мономеров и ценные свойства получаемых на их основе полимеров стимулировали дальнейшее развитие химии винилтетразолов. Поливинилтетразолы обладают высокой энергоемкостью, уникальным набором физико-химических и эксплуатационных характеристик и поэтому привлекают внимание как перспективные компоненты твердого ракетного топлива, взрывчатых композиций, газогенераторов. Это способствовало организации промышленного производства ряда мономерных и полимерных тетразолсодержащих продуктов.^{12, 116, 117}

Несмотря на отмеченную уже в первых синтетических работах высокую склонность винилтетразолов к полимеризации, углубленные исследования полимеризационной способности и свойств полимеров на их основе начались в 1980-х годах. Как *N*-, так и *C*-винильные производные тетразола проявляют высокую полимеризационную активность в условиях радикального иницирования. Полимеризацию можно проводить в блоке и в растворителях в присутствии термически распадающихся инициаторов (динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) и пероксида бензоила (ПБ)),^{1, 16, 17} персульфата аммония (ПА),⁷⁹ H_2O_2 ,¹¹⁸ ацетилацетонатов переходных металлов⁴², а также окислительно-восстановительных систем (H_2O_2 – FeSO_4 ,¹¹⁸ FeSO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (см.^{1, 17})). Описана радикальная полимеризация винилтетразолов, иницируемая действием γ -излучения¹¹⁹ и электрохимически.^{120, 121} Отмечена возможность полимеризации 5-винил-2-метилтетразола под действием катионных и анионных катализаторов.¹²² Описан способ твердофазной полимеризации 5-винилтетразола под действием высокого давления.¹²³ Возможно получение привитых на целлюлозу полимеров 5-винил-1-метил- и 5-винил-2-метилтетразолов.¹¹⁸

Многообразие структурных вариаций синтезированных на основе тетразола винильных производных и накопленный материал по исследованию количественных аспектов радикальной полимеризации позволили проанализировать влияние строения винильного мономера, природы реакционной среды и инициатора на полимеризационную активность винилтетразолов.

1. Строение винилтетразолов и их активность в радикальной полимеризации

а. Влияние положения винильной группы на активность винилтетразолов в полимеризации

Проведен сравнительный анализ полимеризационной способности незамещенных *C*- и *N*-винильных производных тетразола.^{43, 124} В качестве среды авторы выбрали ацетонитрил, поскольку в этом растворителе незамещенный 5-винилтетразол ведет себя как неионизирующий мономер. В присутствии ДАК полимеризация 1- и 5-винилтетразолов протекает как стационарный процесс без индукционного периода с начальными скоростями, зависящими от концентрации реагентов и температуры. Порядки скорости реакции по мономеру и инициатору составляют 1 и 0.5 соответственно, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей.

Найденные в качестве критерия реакционной способности значения параметров $K_p/K_o^{0.5}$ (где K_p и K_o — константы скорости роста и обрыва цепи) (табл. 4) свидетельствуют о более высокой активности *C*-винильного мономера в радикальной полимеризации, к тому же полимеризация 5-винилтетразола происходит с меньшими энергетическими затратами.¹²⁴ Подобное соотношение активностей *C*- и *N*-винильных производных тетразола в реакции полимеризации согласуется с существующими в литературе критериями оценки полимеризационной способности винильных мономеров.^{125–127} Электронное строение молекулы 5-винилтетразола характеризуется меньшим зарядом q_B , меньшей разницей зарядов $q_A - q_B$ по сравнению с 1-винилтетразолом.^{60, 61} Кроме того, при некотором уменьшении акцепторного индукционного эффекта заместителя при двойной связи в молекуле 5-винилтетразола существенно уменьшается его донорный мезомерный эффект по сравнению с 1-винилтетразолом. Следовательно, тетразолильный заместитель в *C*-винильном мономере обладает более акцепторными свойствами, что и обуславливает более высокую активность 5-винилтетразола.

Еще в большей степени проявляется разница в реакционной способности *C*- и *N*-изопропенилтетразолов.⁶¹ Полимеризация 1- (22) и 5-изопропенильных производных тетразола (2), так же как и их винильных аналогов, протекает как

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации винил-^{43, 124} и изопропенилтетразолов^{43, 61} в MeCN (ДАК, 60°C).

Мономер	$E_{эф}$ (см.а)	$K_{эф} \cdot 10^4$ (см.б)	$K_{ин} \cdot 10^5$, с ⁻¹	$K_p/K_o^{0.5}$ (см.с)	$E_p - 0.5 E_o$ (см.а)
5-Винил-тетразол	74.5	22.42	1.12	0.67	16.7
1-Винил-тетразол	80.4	12.5	1.33	0.34	20.6
5-Изопропенилтетразол (2) ^d	85.6	3.4	0.35	0.18	—
1-Изопропенилтетразол (22)	84.3	0.32	1.30	0.009	—

Примечание. $E_{эф}$ — эффективная энергия активации полимеризации; $K_{эф}$ — эффективная константа скорости полимеризации; $K_{ин}$ — константа скорости иницирования; E_p и E_o — энергии активации роста и обрыва цепи.

^a В кДж · моль⁻¹, ^b В л · моль^{-0.5} · с⁻¹, ^c В л^{0.5} · (моль · с)^{-0.5}.

^d Кинетика полимеризации изучена в воде под действием ПА.

стационарный процесс без индукционного периода и описывается кинетическим уравнением

$$W = K[M][I]^{0.5}.$$

Значения параметров $K_p/K_o^{0.5}$ (см. табл. 4) свидетельствуют о том, что активность в радикальной полимеризации 5-изопропенилтетразола (2) в 20 раз выше, чем активность его изомера 22.⁶¹ Как и в случае винилтетразолов, подобное соотношение полимеризационной способности коррелирует с меньшим зарядом q_B и меньшей разницей зарядов $q_A - q_B$ в 5-изопропенилтетразоле (2) по сравнению с 1-изопропенилтетразолом (22).

Сопоставление кинетических и энергетических параметров полимеризации винильных и изопропенильных производных тетразола указывает на существенное снижение активности последних в радикальной полимеризации. Изменение полимеризационной активности в 4–10 раз (т.е. отношения $K_p/K_o^{0.5}$ для винильных и изопропенильных производных⁶¹) для пары 5-винил- и 5-изопропенилтетразол, в целом, типично при переходе от *C*-винильных к *C*-изопропенильным соединениям.¹²⁵ Изменение активности при полимеризации *N*-замещенных винилтетразолов (пара 1-винил- (14а) и 1-изопропенилтетразол (22)) более существенно (см. табл. 4). Наблюдаемые факты авторы работы⁶¹ связывают с закономерностями в изменении электронного строения мономеров при переходе от 1-винил- к 1-изопропенилтетразолу и от 5-винил- к 5-изопропенилтетразолу. Введение метильного заместителя в α -положение винильной группы не только снижает реакционную способность 5- и 1-изопропенилтетразолов по сравнению с винильными мономерами, но и уменьшает молекулярные массы (ММ) полимерных продуктов.

б. Влияние заместителей в гетероцикле на активность винилтетразолов в полимеризации

Наиболее детально изучена полимеризация метильных производных винилтетразолов, отличающихся положением заместителя в гетероцикле.^{43, 124, 128–130} Введение метильной группы в тетразольный цикл 1- и 5-винилтетразолов не меняет характер полимеризации мономеров: порядки скорости реакции по мономеру и инициатору, как и в случае незамещенных винилтетразолов, остаются равными 1 и 0.5 соответственно.^{43, 124, 128–130} Однако полимеризационная способность замещенных винилтетразолов различается существенно. Метильная группа в положении 1 практически не влияет на активность мономера по сравнению с незамещенным 5-винилтетразолом: при полимеризации в СНСl₃ параметр $K_p/K_o^{0.5}$ мало изменяется, а в ДМФА даже происходит некоторый рост активности, несмотря на увеличение значений эффективной энергии полимеризации (табл. 5). Данный факт не противоречит результатам квантово-химических расчетов молекул 5-винил- и 5-винил-1-метилтетр-

Таблица 5. Кинетические параметры полимеризации метилзамещенных *C*- и *N*-винилтетразолов (ДАК, 60°C).

Мономер	Растворитель	$E_{эф}$ (см.а)	$K_p/K_o^{0.5}$ (см.б)	$E_p - 0.5 E_o$ (см.а)	Ссылки
5-Винил-1-метилтетразол (5а)	ДМФА	87.95	0.85	—	130
	Без растворителя	—	0.69	20	129
5-Винил-2-метилтетразол (5б)	MeCN	81.3	0.31	19.9	43
	ДМФА	82.3	0.46	—	130
1-Винил-5-метилтетразол (14б)	MeCN	81.8	0.21	21.3	43,
					124

^a В кДж · моль⁻¹, ^b В л^{0.5} · (моль · с)^{-0.5}.

азола,⁵⁵ свидетельствующих об отсутствии электронодонорного влияния метильной группы в положении 1. Более того, результаты исследований методом ЯМР ^{13}C , а также значения индукционных и резонансных констант^{27, 131} указывают на некоторое увеличение электроноакцепторных свойств тетразолильного заместителя при введении метильной группы в положение 1, что и приводит к увеличению способности к полимеризации 5-винил-1-метилтетразола по сравнению с незамещенным 5-винилтетразолом.

Введение метильной группы в положение 2 *C*-винилтетразола и в положение 5 *N*-винилтетразола, наоборот, снижает активность метилзамещенных мономеров в радикальной полимеризации (см. табл. 5). Разница параметров $K_p/K_o^{0.5}$ для пары 5-винилтетразол–5-винил-2-метилтетразол равна 2.2, а для пары 1-винилтетразол–1-винил-5-метилтетразол — 1.6.^{43, 124} Понижение активности метилзамещенных мономеров также объяснимо с точки зрения электронных эффектов, создаваемых метильной группой, которая, находясь в положениях 2 или 5, проявляет ярко выраженный электронодонорный эффект. Это приводит к изменению электронного строения 2- и 5-замещенных мономеров по сравнению с незамещенными винилтетразолами. Для пары 5-винил- и 5-винил-2-метилтетразол эти изменения больше, чем для пары 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразол, что, возможно, определяет большее различие в способности к радикальной полимеризации для первой пары мономеров.

Влияние заместителей в гетероцикле на полимеризационную способность винилтетразолов было наглядно продемонстрировано при изучении полимеризации *N*-винилтетразолов в воде в присутствии ПА.^{60, 84} В соответствии с результатами кинетических исследований *N*-винилтетразолы по активности в полимеризации располагаются в следующий ряд: 1-винилтетразол (**14a**) > 1-винил-5-метилтетразол (**14b**) > 5-амино-1-винилтетразол (**14d**) > 5-ацетиламино-1-винилтетразол (**14f**) (табл. 6). Порядку изменения активности первых трех соединений соответствует симбатное снижение акцепторных свойств тетразолильного заместителя по отношению к двойной связи (в соответствии со значениями σ_1 и σ_R), что приводит к закономерному изменению электронного строения. Из приведенного выше ряда выпадает 5-ацетиламино-1-винилтетразол (**14f**), который по активности в полимеризации не должен бы отличаться от незамещенного 1-винилтетразола. Полагают, что наличие в положении 5 такого объемного заместителя, как NHCOMe , приводит к стерическим затруднениям при акте роста цепи. Следует отметить, что параметры $K_p/K_o^{0.5}$ связаны не только с зарядовыми характеристиками и константами σ_1 и σ_R заместителей, но и со значениями потенциалов полярографического восстановления ($E_{1/2}$), и с химическими сдвигами сигналов β -углеродных атомов винильной группы в спектрах ЯМР ^{13}C .^{57, 81} Зависимости $\lg(K_p/K_o^{0.5})$ от σ_1 , $E_{1/2}$ и $\delta(\text{C}_\beta)$ для 1-винил-, 1-винил-5-метил- и 5-амино-1-винилтетразола являются линейными.⁸⁴ Активность 5-ацетиламино-1-винилтетразола (**14f**) в реакциях полимеризации значительно ниже предполагаемой на основе данных корреляций. Причиной

этого являются уже упомянутые выше стерические затруднения на стадии роста цепи.

По активности в радикальной полимеризации винилтетразолы стоят в одном ряду с метилакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом. Их высокая реакционная способность не противоречит общепринятым представлениям об активирующем действии электроноакцепторных заместителей при двойной связи. Однако существуют и другие мнения по поводу высокой полимеризационной активности винилтетразолов. Так, в работах^{128, 129} 5-винил-1-метил- и 5-винил-2-метилтетразолы с точки зрения химического строения рассматривают как близкие аналоги стирола, хотя при 40°C величина $K_p/K_o^{0.5}$ для 5-винил-1-метилтетразола в 25 (см.¹²⁹), а для 5-винил-2-метилтетразола в 17.5 раз¹²⁸ выше, чем для стирола. Для объяснения этого факта авторы работы¹²⁸ предполагают существенное снижение скорости обрыва цепи при полимеризации винилтетразолов, а авторы работы⁶⁹ — существование поворотной изомерии у 5-винил-2-метилтетразола (отсутствующей у стирола), что способствует благоприятной ориентации винильной группы при акте роста цепи. Однако первое предположение экспериментально не доказано, и отсутствуют причины для существенного различия в величинах K_o для стирола и винилтетразолов. Второе предположение не выдерживает критики, поскольку в случае 5-винил-1-метилтетразола проявление поворотной изомерии затруднено, но его реакционная способность по-прежнему высока. Наиболее вероятной причиной повышенной активности винилтетразолов по сравнению со стиролом является то, что тетразолильные заместители при двойной связи более сильные акцепторы, чем фенильные. Как известно, при одинаковой степени сопряжения акцепторные заместители способствуют увеличению активности мономеров в гомополимеризации.¹²⁵

2. Влияние природы растворителя на радикальную полимеризацию винилтетразолов

Винильные производные тетразола относятся к полярным (причем, в большинстве случаев, к водорастворимым) мономерам. Гетероциклические заместители при двойной связи содержат атомы азота как «пиррольного», так и «пиридинового» типа. В зависимости от положения винильной группы в гетероцикле винилтетразолы проявляют свойства либо ионизующихся (незамещенные *C*-винилтетразолы, такие как 5-винил- и 5-изопропенилтетразолы), либо вследствие своей слабой основности — неионогенных мономеров (замещенные *C*-винил- и *N*-винилтетразолы). Однако даже последние не являются инертными по отношению к реакционной среде из-за наличия неподеленных электронных пар атомов азота и ароматической π -системы гетероцикла. Это обуславливает существование различного рода взаимодействий между мономером и растворителем, что сказывается на полимеризационной активности винилтетразолов. Отмечены факты влияния самоассоциации молекул 1-винилтетразола и 5-винил-1-метилтетразола в различных растворителях на

Таблица 6. Параметры полимеризации *N*-винилтетразолов в воде (ПА, 60°C).^{43, 60, 84}

Мономер	$E_{\text{эф}},$ кДж·моль ⁻¹	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4,$ л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ⁻¹	$K_{\text{ин}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$K_p/K_o^{0.5},$ л ^{0.5} ·(моль·с) ^{-0.5}	$E_p - 0.5 E_o,$ кДж·моль ⁻¹	σ_1	σ_R
1-Винилтетразол (14a)	90.9	95.9	1.42	2.54	23.9	0.65	—0.33
5-Метил-1-винилтетразол (14b)	84.3	73.3	1.29	2.09	22.2	0.64	—0.34
5-Амино-1-винилтетразол (14d)	75.2	48.0	1.46	1.46	19.0	0.59	—0.37
5-Ацетиламино-1-винилтетразол (14f)	85.0	41.4	1.40	1.16	24.2	—	—

полимеризационную активность мономеров,^{86, 124} эффекты ускоряющего действия воды^{124, 130, 132} и некоторых низкомолекулярных добавок¹³³ на процессы полимеризации винилтетразолов. Природа полимеризационной среды существенно влияет на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Так, отмечено резкое увеличение ММ полимерных продуктов, полученных в системах, содержащих воду.^{79, 124, 130} Варьирование природы растворителя является наиболее действенным способом управления процессом полимеризации винилтетразолов и влияния на строение и свойства получаемых полимеров. Данные табл. 7 подтверждают важную роль растворителя в процессе полимеризации как ионогенного мономера — 5-винилтетразола, так и неионогенных С- и N-винилтетразолов. Переход от полимеризации в отсутствие растворителя к полимеризации в растворе, как правило, способствует повышению конечного выхода полимерного продукта, но может по-разному влиять на реакционную способность мономеров. Так, активность 5-винил-2-метилтетразола при полимеризации без растворителя и в хлороформе практически одинакова.¹²⁸ В то же время характеристические вязкости получаемых полимеров существенно снижаются по мере уменьшения начальной концентрации мономера в полимеризующейся системе. Проведение полимеризации в более полярных растворителях, особенно в воде, способствует увеличению активности винилтетразолов и росту ММ образующихся полимеров.^{43, 124} Активирующее действие воды проявляется также при полимеризации в смешанных растворителях. Добавление воды к ДМФА или ацетонитрилу приводит к монотонному увеличению скорости полимеризации, параметров $K_p/K_o^{0.5}$ 5-винил-, 5-винил-1-метил- и 5-винил-2-метилтетразолов^{43, 124, 130, 132} и степени полимеризации образующихся полимеров (рис. 2). При иницируемой ДАК полимеризации 1-винилтетразола и 5-винил-2-метилтетразола в системе H_2O –MeCN резкий рост величин $K_p/K_o^{0.5}$ отмечен при содержании воды > 0.8 об.% (см. рис. 2,а).^{43, 124} В воде полимеризационная активность неионогенных 5-винил-2-метил-, 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов, характеризуемая параметром $K_p/K_o^{0.5}$, возрастает соответственно в 6, 7.5 и 10 раз по сравнению с таковой в ацетонитриле (см. табл. 7). Если в ацетонитриле активность указанных мономеров ниже, чем незамещенного 5-винилтетразола, то в воде значения параметров $K_p/K_o^{0.5}$ N-винилтетразолов больше, чем С-винилтетразола. По-видимому, наиболее вероятной причиной роста полимеризационной способности неионогенных

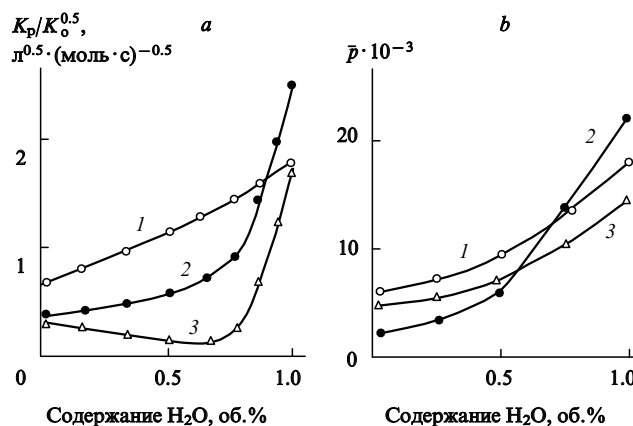


Рис. 2. Зависимость относительной константы скорости роста цепи $K_p/K_o^{0.5}$ (а) и степени полимеризации образующихся полимеров ($\bar{p}$) (б) при полимеризации 5-винилтетразола (1), 1-винилтетразола (2) и 5-винил-2-метилтетразола (3) от состава смеси MeCN–H₂O (60°C).^{43, 124}

винилтетразолов в воде является повышение концентрации мономера в микроокружении активных центров растущих макрорадикалов за счет сорбции на них гидрофобного мономера.¹²⁴ Этот эффект избирательной сорбции органического мономера полимерными клубками, приводящий к ускорению полимеризации, неоднократно отмечали также для других водорастворимых мономеров.^{134, 135} В воде молекулярные массы образующихся поливинилтетразолов возрастают в несколько раз (см. рис. 2,б).

Особо следует отметить влияние воды на процесс полимеризации ионизирующегося 5-винилтетразола. Константа $K_{эф} = W/[M_o]^{-1}$ и константа скорости иницирования $K_{ин}$ при проведении реакции в ацетонитриле и в воде по-разному зависят от концентрации мономера (рис. 3).¹²⁴ В ацетонитриле на $K_{ин}$ и $K_{эф}$ не влияет исходное содержание 5-винилтетразола, тогда как при полимеризации в воде под действием ПА эти константы связаны с концентрацией мономера. Более того, вид формально-кинетического выражения для скорости полимеризации в воде и энергетические параметры реакции зависят от концентрации мономера. Классическое выражение $W = K[M][I]^{0.5}$ соблюдается только при начальных концентрациях 5-винилтетразола

Таблица 7. Влияние природы растворителя на кинетические параметры полимеризации С- и N-винилтетразолов (60°C).

Мономер	Растворитель	$E_{эф}$, кДж·моль ⁻¹	$K_p/K_o^{0.5}$, л ^{0.5} ·(моль·с) ^{-0.5}	$E_p - 0.5 E_o$, кДж·моль ⁻¹	Ссылки
5-Винилтетразол (1)	AcOH	—	0.65	—	43, 124
	MeCN	74.8	0.67	16.7	43, 124
	EtOH	83.3	0.90	19.4	43, 124
	H ₂ O	65.8	1.82	14.8	43, 124
	Без растворителя	—	0.69	20.0	129
5-Винил-1-метилтетразол (5a)	DMF	87.95	0.85	—	130
	DMF–H ₂ O ^a	—	1.02	—	130
	Без растворителя	—	0.69	20.0	129
5-Винил-2-метилтетразол (5b)	MeCN	81.3	0.31	19.9	43
	DMF	82.3	0.46	—	130
	DMF–H ₂ O ^a	85.1	0.75	—	130
	H ₂ O	77.6	1.86	—	43
	Без растворителя	—	0.69	20.0	129
1-Винилтетразол (14a)	MeCN	80.4	0.34	20.6	43, 124
	H ₂ O	90.9	2.54	23.9	43, 124
1-Винил-5-метилтетразол (14b)	MeCN	81.8	0.21	21.3	43, 124
	H ₂ O	84.3	2.09	22.2	43, 124

Примечание. В органических растворителях в качестве инициатора использовали ДАК, в воде — ПА. ^a Содержание воды 9.2 моль·л⁻¹.

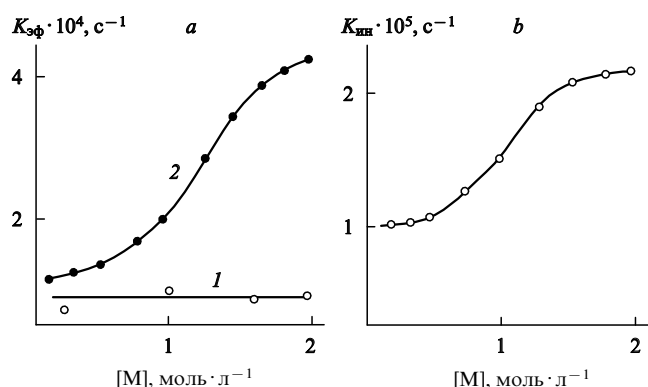


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости ($K_{эф}$) полимеризации 5-винилтетразола (а) в ацетонитриле (1) и в воде (2) и константы иницирования ($K_{ин}$) в воде (б) от концентрации мономера (60°C).

< 0.3 моль $\cdot$ л $^{-1}$. При этом эффективная энергия активации $E_{эф}$ составляет 65.8 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (см.¹²⁴). Увеличение начальных концентраций мономера в интервале 0.5 – 2.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ сопровождается ростом значений $K_{ин}$ и $K_{эф}$. Формальный порядок скорости реакции по мономеру в этой области концентраций > 1 , а эффективная энергия активации полимеризации составляет 49.3 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (см.^{43, 136}). При таких концентрациях мономера имеет место окислительно-восстановительное иницирование с участием 5-винилтетразола.

5-Винилтетразол проявляет свойства слабой кислоты, поэтому его полимеризационная способность, например, выраженная через приведенную скорость полимеризации, зависит от pH среды (рис. 4).^{124, 136} Максимальные значения скорости реакции и молекулярных масс образующихся полимеров достигаются при pH, обусловленном собственной диссоциацией мономера, а минимальные значения этих параметров — при pH, близком к точке полной нейтрализации NH-кислоты. Подобная симбатная зависимость кинетических и молекулярно-массовых характеристик от pH наблюдается также для ненасыщенных карбоновых кислот и определяется изменением электронного состояния полимеризующихся мономеров по мере ионизации.¹³⁷

Среди N-винилтетразолов чувствительным к изменению pH среды при полимеризации является 5-амино-1-винил-

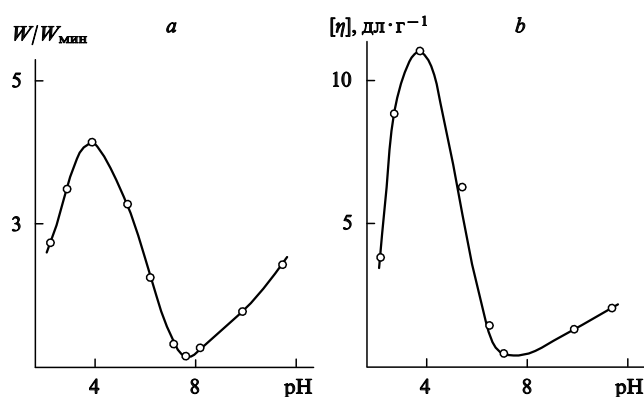


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости ($W/W_{мин}$) полимеризации 5-винилтетразола (а) и характеристической вязкости $[\eta]$ образующихся полимеров (б) от pH (H_2O , 60°C).

$W_{мин} = 0.13 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$; концентрация мономера — 0.25 моль $\cdot$ л $^{-1}$; концентрация ПА — 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$.

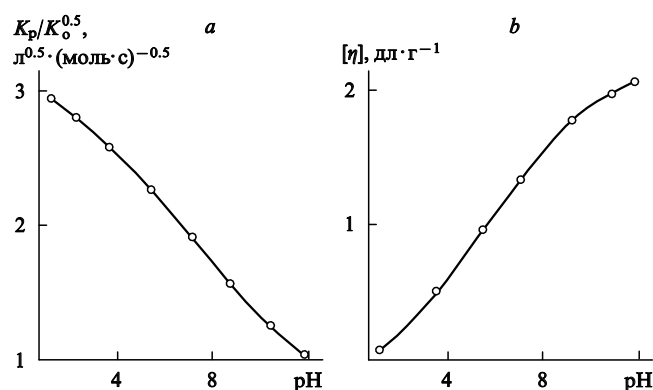
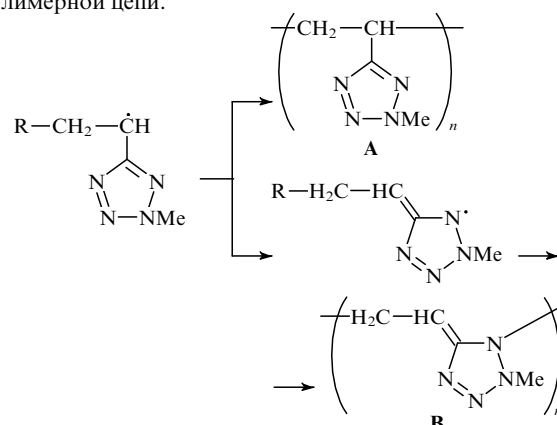


Рис. 5. Влияние pH водного раствора на относительную константу скорости роста цепи $K_p/K_o^{0.5}$ (а) и характеристическую вязкость $[\eta]$ образующихся полимеров (б) при полимеризации 5-амино-1-винилтетразола (60°C).

тетразол, что, вероятно, связано с повышением основных свойств тетразольного цикла и его способности к протонированию в кислых средах. Для этого мономера с уменьшением pH увеличиваются значения параметра $K_p/K_o^{0.5}$ (рис. 5).⁴³ Напротив, характеристические вязкости образующихся полимеров увеличиваются с ростом pH. Синтезированные при pH > 11 полимеры теряют растворимость.

На процесс полимеризации винилтетразолов влияют также добавки некоторых низкомолекулярных солей, например роданида натрия.¹³³ В водных растворах этой соли на основе 1-винил-, 1-винил-5-метил- и 5-винил-2-метилтетразолов получают значительно более высокомолекулярные полимерные продукты, чем в отсутствие растворителей или в органических средах.

Природа среды влияет также на структуру полимеров. По данным работы¹²² 5-винил-2-метилтетразол в условиях радикального иницирования способен полимеризоваться по изомеризационному механизму с синхронным раскрытием связи $\text{C}=\text{C}$ винильной группы и связи $\text{C}=\text{N}$ тетразольного цикла и образованием связи $\text{C}=\text{C}$ в главной полимерной цепи.



При увеличении полярности растворителя преимущественно получается форма А, уменьшение полярности среды способствует увеличению в конечном полимерном продукте доли формы В.

Таким образом, при полимеризации винилтетразолов путем варьирования природы реакционной среды можно в значительной степени управлять как процессом полимеризации, так и молекулярно-массовыми характеристиками синтезируемых полимеров.

3. Влияние способа иницирования на полимеризацию винилтетразолов

Использование различных способов иницирования при полимеризации винильных производных тетразола дает возможность управлять процессом полимеризации, изменять структуру и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимерных продуктов.

В условиях анионного (катализатор BuONa) и катионного (катализатор $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$) иницирования полимеризации 5-винил-2-метилтетразола получен полимер, содержащий большое количество структур **B**.¹²² Молекулярные массы синтезированных полимеров составляют $(5-50) \cdot 10^3$, что на порядок ниже, чем ММ полимеров, полученных в условиях радикального иницирования. Кроме того, при ионной полимеризации возможно раскрытие тетразольного цикла по связи $\text{C}=\text{N}$ и образование сшитых структур. Высокомолекулярный поли-5-винилтетразол был получен электрохимической радикальной полимеризацией мономера в воде при 20°C в присутствии пересульфата калия с использованием стеклянного электрода.¹²¹ В аналогичных условиях при применении железного электрода был синтезирован полимерный комплекс хелатного типа поли-5-винилтетразола с Fe^{2+} (см.^{138, 139}). По радикальному механизму протекает радиационная полимеризация 5-винил-2-метилтетразола под действием γ -излучения: скорость процесса пропорциональна мощности дозы в степени 0.5.¹¹⁹ При прочих равных условиях реакционная способность тетразолсодержащего мономера при радиационной полимеризации превосходит таковую для стирола, акрилонитрила, метилметакрилата и винилацетата.^{119, 140} Варьирование условий облучения при полимеризации 5-винил-2-метилтетразола позволило получить полимерные продукты в широком диапазоне молекулярных масс ($2 \cdot 10^4 - 20 \cdot 10^5$). При радиационной полимеризации отмечено радиолитическое разложение тетразольного цикла с элиминированием азота.¹¹⁹

Наибольший практический интерес представляет радикальная полимеризация винилтетразолов в присутствии иницирующих соединений, в которой достигаются высокие степени превращения с образованием высокомолекулярных продуктов (ММ $\sim 10^6$). Для большинства мономеров наибольшие выход и ММ полимеров наблюдаются при полимеризации в воде под действием ПА. Использование окислительно-восстановительных систем позволяет в ряде случаев увеличить выход полимеров, сократив при этом время и понизив температуру реакции. Особенно резко возрастают скорость реакции и конверсия в присутствии окислительно-восстановительных систем в воде для 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов: при 20°C полимеризация протекает практически мгновенно с довольно сильным саморазогревом системы и количественным выходом полимеров.⁷⁹ В присутствии ПА и ПБ полимеризация 5-винилтетразола может протекать при 20°C (в условиях отсутствия термического распада инициатора) с образованием полимеров с наибольшей ММ.¹⁴¹ Структура тетразолсодержащих

мономеров предполагает возможность их донорно-акцепторного взаимодействия с соединениями, содержащими пероксидный $\text{O}-\text{O}$ -фрагмент, что влияет на процесс полимеризации винилтетразолов в присутствии пероксидных инициаторов.

а. Полимеризация 5-винилтетразола под действием пероксидных инициаторов

В одной из ранних работ¹¹⁸ было отмечено, что полимеризация 5-винил-1-метил- и 5-винил-2-метилтетразолов с одно-временной прививкой на целлюлозу, иницируемая H_2O_2 , характеризуется необычайно низкими эффективными энергиями активации — 49.6 и 43.2 кДж·моль⁻¹ соответственно. Подобные значения энергий активации типичны для реакций полимеризации, протекающих в условиях окислительно-восстановительного иницирования. Как отмечено выше, при полимеризации 5-винилтетразола в воде под действием ПА $K_{\text{ин}}$ и $E_{\text{эф}}$ зависят от концентрации мономера.¹²⁴ Очевидно, что в присутствии пероксидных инициаторов тетразолсодержащий мономер участвует в стадии иницирования. Как и следовало ожидать, наиболее выраженное взаимодействие с инициатором проявляет 5-винилтетразол, в котором имеются атомы азота с неподеленной электронной парой и протонодонорная NH -связь.

Результаты кинетических исследований полимеризации 5-винилтетразола под действием различных инициаторов представлены в табл. 8. В условиях термического распада ПБ взаимодействие мономера с инициатором не влияет на кинетику полимеризации 5-винилтетразола. Из табл. 8 видно, что в одних и тех же условиях полимеризация под действием ПБ требует больших энергетических затрат и проходит с меньшей скоростью, чем процесс в присутствии ДАК, что обусловлено более низкими значениями (в ~ 5 раз) константы скорости иницирования. Такое соотношение $K_{\text{ин}}$ для полимеризации под действием ПБ и ДАК характерно для винильных мономеров.¹²⁵

Иная картина наблюдается при полимеризации 5-винилтетразола в воде при 50–70°C в присутствии ПА в качестве инициатора. В области концентраций мономера 0.5–2 моль·л⁻¹, помимо концентрационной зависимости $K_{\text{ин}}$ и $K_{\text{эф}}$, наблюдается завышенный кинетический порядок по мономеру, а величина $E_{\text{эф}}$ соизмерима с энергиями активации реакций, иницируемых окислительно-восстановительными системами (см. табл. 8). Величина $K_{\text{ин}}$ в этом случае больше $K_{\text{ин}}$ для полимеризации в присутствии ДАК и ПБ в 2 и 8 раз соответственно, что обеспечивает большие скорости реакции. Таким образом, полученные данные указывают на возможность взаимодействия 5-винилтетразола с ПА, что сказывается на кинетике полимеризации.

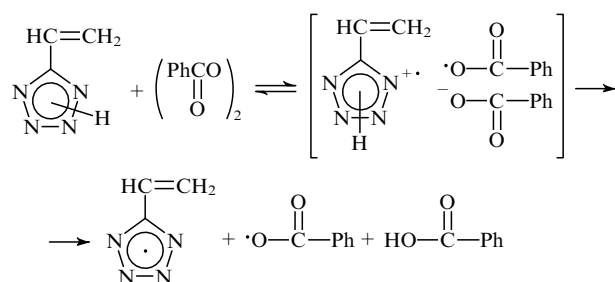
В системах 5-винилтетразол – ПБ и 5-винилтетразол – ПА полимеризация винильного мономера происходит при температурах, исключающих термическое разложение инициаторов.¹⁴¹ При этом низкотемпературная (10–30°C) полимеризация 5-винилтетразола в воде под действием ПА проте-

Таблица 8. Кинетические параметры полимеризации 5-винилтетразола в присутствии ДАК, ПБ и ПА.^{43, 141}

Инициатор	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Кинетические порядки		$E_{\text{эф}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$	$K_{\text{ин}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$
			[M]	[I]			
ДАК	EtOH	60	1.5	0.5	83.3	28.0	0.96
ПБ	EtOH	60	1.5	0.6	92.0	12.9	0.20
	EtOH	20	1.9	0.8	22.1	0.87	0.007
ПА	H ₂ O	60	1.8	0.26	49.3	16.4	1.67
	H ₂ O	20	1.85	0.5	25.4	2.2	0.16

кает с заметно более высокими скоростями, чем в присутствии ПБ, что обусловлено большим значением константы иницирования $K_{ин}$ в системе 5-винилтетразол–ПА (см. табл. 8). Это может свидетельствовать о том, что донорно-акцепторное взаимодействие 5-винилтетразола с ПА, приводящее к образованию иницирующих полимеризацию радикалов, протекает легче, чем с органическим пероксидом.

Предложен^{43, 141} механизм участия 5-винилтетразола в стадии продуцирования радикалов, иницирующих полимеризацию мономера в присутствии ПБ при пониженных температурах.



Производные тетразола — более слабые доноры электронов по сравнению с третичными аминами, поэтому 5-винилтетразол менее склонен к донорно-акцепторному взаимодействию с пероксидными соединениями, чем, например, алкиламины или *N,N*-диметиланилин. Однако наличие кислого протона в тетразольном цикле способствует распаду получившихся комплексов с переносом заряда с образованием частиц радикальной природы, иницирующих полимеризацию. Если в гетероцикле отсутствует кислый протон (в *N*-метильных или *N*-винильных производных), полимеризация в присутствии ПА или ПБ в среде апротонных растворителей при 20°C не происходит. Добавление в эти системы воды вызывает полимеризацию как 5-винил-2-метилтетразола, так и 1-винилтетразола. Этот факт указывает на необходимость участия протона в реакциях тетразолсодержащих соединений с ПА или ПБ.

6. Спонтанная полимеризация 5-винилтетразола

Особенностью 5-винилтетразола является способность самопроизвольно полимеризоваться в отсутствие инициаторов при 20°C и ниже при его растворении в воде, этаноле, формамиде, ДМФА, ДМСО.¹⁴² В таких растворителях, как ацетон или ацетонитрил, спонтанная полимеризация мономера не происходит. Скорость спонтанной полимеризации 5-винилтетразола и выход полимера зависят от природы растворителя и pH среды, достигая максимальных значений в воде при pH 4.3. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации 5-винилтетразола в воде при 60°C от концентрации мономера имеет вид

$$\lg W = (-5.79 \pm 0.05) + (1.90 \pm 0.11) \lg [M].$$

Найденное из температурной зависимости $K_{эф}$ ($1.13 \cdot 10^{-6}$ (50°C), $1.49 \cdot 10^{-6}$ (60°C), $1.98 \cdot 10^{-6}$ л·(моль·с)⁻¹ (70°C)) значение $E_{эф}$ спонтанной полимеризации 5-винилтетразола равно 25.8 кДж·моль⁻¹ (см.^{43, 142}), что объясняет протекание реакции при 20°C и ниже.

Молекулярные массы полимерных продуктов, синтезированных спонтанной полимеризацией 5-винилтетразола в воде, не зависят от начальных концентраций мономера и соизмеримы с аналогичными величинами для образцов поли-5-винилтетразола, полученных иницированной полимеризацией.

VII. Сополимеризация винилтетразолов

Сополимеризацию, так же как и химическую модификацию, используют для изменения физико-химических, физико-механических, химических и других свойств полимеров и придания им новых, порой не характерных для гомополимеров свойств. Винильные производные тетразола являются весьма перспективными объектами для синтеза новых полимерных материалов путем совместной полимеризации с другими винильными мономерами. Активность винилтетразолов в реакциях сополимеризации позволяет легко варьировать состав, а значит и свойства получаемых полимерных продуктов.

Обсуждение результатов исследования реакции сополимеризации с участием винилтетразолов следует начать с рассмотрения реакционной способности винилазолов, которая, как полагают, зависит от количества атомов азота в гетероцикле.

Анализ обширных (часто противоречивых) данных по совместной полимеризации винилазолов^{53, 54, 143–158} показал, что они проявляют пониженную активность при сополимеризации с такими стандартными сомономерами, как стирол и метилметакрилат (ММА). В то же время увеличение числа атомов азота в гетероцикле винилазолов, приводящее к усилению π-акцепторного влияния азотильного заместителя на двойную связь, сопровождается увеличением активности винилазолов в реакции с макрорадикалом, оканчивающимся звеном стирола.⁵³ При сополимеризации с ММА прослеживается обратная тенденция.¹⁵⁸ На наш взгляд, наиболее корректный подход к изучению взаимосвязи строения винилазолов с их активностью в сополимеризации продемонстрирован в работах^{54, 144}. Для систем *N*-винилазолы–диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК) и *N*-винилазолы–1-винилпирролидон (ВПД) было установлено, что при взаимодействии винилазолов с радикалом ДЭМК активность мономеров тем выше, чем больше полярность С=С-связи и отрицательный заряд на β-углеродном атоме винильной группы винилазола. При взаимодействии с радикалом ВПД активность винилазолов, наоборот, растет с уменьшением полярности и q_{β} . Таким образом, при взаимодействии с акцепторными радикалами (ДЭМК, а также ММА) активность *N*-винилазолов уменьшается с увеличением числа атомов азота в гетероцикле. При взаимодействии с донорными радикалами (ВПД) активность *N*-винилазолов увеличивается с увеличением числа атомов азота в цикле. Следовательно, *N*-винилтетразол в ряду винилазолов должен отличаться наименьшей активностью при сополимеризации с акцепторными мономерами и наибольшей — с донорными. В обнаруженную закономерность не вписывается система *N*-винилазолы–стирол. Активность винилазолов в реакции с макро-радикалом, оканчивающимся звеном стирола, которая характеризуется параметром $1/r_2$ (r — эффективные константы относительной активности), меняется в ряду: 1-винилимидазол (0.1 (см.¹⁴⁵)) < 1-винилтетразол (0.27 (см.¹⁴⁹)) < 1-винил-1,2,4-триазол (0.67 (см.¹⁴⁸)).

С-Винилтетразолы активнее *N*-винильных производных в сополимеризации со стиролом и ММА (табл. 9) и их активность существенно зависит от наличия и положения заместителей в молекуле мономера. Наличие метильной группы в винильном фрагменте или в положении 1 С-винилтетразола приводит к тому, что 5-изопропенилтетразол при совместной полимеризации со стиролом обладает одинаковой с ним активностью, а 5-винил-1-метилтетразол превосходит по активности и стирол, и ММА (см. табл. 9). 5-Винил-2-метилтетразол по отношению к радикалу стирола менее активен ($1/r_2 = 0.84$),⁸⁶ чем незамещенный 5-винилтетразол ($1/r_2 = 1.28$).¹⁵² При этом объем алкильного заместителя в

Таблица 9. Константы сополимеризации винилтетразолов с другими винильными мономерами в присутствии ДАК.

Винилтетразол	r_1	Сомonomер	r_2	Растворитель	Температура, °C	Ссылки
5-Винилтетразол (1)	0.29 ± 0.05	Акриловая кислота	0.67 ± 0.11	ДМФА	60	159
	2.93 ± 0.23	Винилацетат	0.07 ± 0.03	ДМФА	60	160
	0.44 ± 0.03	N-Винилпирролидон	0.30 ± 0.07	ДМФА	60	150
	0.44 ± 0.09	Малеиновая кислота	0.21 ± 0.02	ДМФА	60	161
	0.61 ± 0.18	5-Винил-2-метилтетразол	0.52 ± 0.16	Ацетонитрил	60	162
	0.31 ± 0.02	Стирол	0.78 ± 0.03	ДМФА	60	152
	0.36 ± 0.04	»	0.97 ± 0.03	ДМФА	—	63
5-Изопропенил-тетразол (2)	0.37 ± 0.02	N-Винилпирролидон	0.27 ± 0.05	ДМФА	60	154
	0.27 ± 0.01	»	0.10 ± 0.02	Этанол	60	154
	3.60 ± 0.50	»	0.25 ± 0.08	Вода (pH 2.3)	60	154
	0.70 ± 0.11	1-Винилтетразол	1.78 ± 0.28	ДМФА	60	163
	0.90 ± 0.07	Малеиновая кислота	0.13 ± 0.06	ДМФА	60	161
	0.42 ± 0.02	Стирол	0.45 ± 0.04	ДМФА	60	161
	0.99 ± 0.04	Акрлонитрил	0.068 ± 0.05	ДМФА	60	156
5-Винил-1-метил-тетразол (5a)	2.12 ± 0.07	»	0.013 ± 0.01	ДМФА	60	164
	0.98 ± 0.06	Метилметакрилат	0.64 ± 0.06	ДМФА	60	53
	1.36 ± 0.06	5-Винил-2-метилтетразол	0.65 ± 0.05	ДМФА	65	165
	0.50 ± 0.07	»	0.49 ± 0.03	Без растворителя	65	164
	0.57 ± 0.07	Стирол	0.28 ± 0.09	ДМФА	60	157
	0.86 ± 0.02	»	0.48 ± 0.04	ДМФА	65	164
	0.18 ± 0.03	Хлоропрен	2.94 ± 0.5	Хлороформ	60	155
5-Винил-2-метил-тетразол (5b)	0.22 ± 0.01	Акрлонитрил	0.37 ± 0.07	ДМФА	60	156
	2.39 ± 0.20	»	0.07 ± 0.03	Без растворителя	65	153
	2.18 ± 0.18	»	0.02 ± 0.01	Водная эмульсия ^a	40	153
	1.49 ± 0.08	Бутилметакрилат	0.51 ± 0.05	Без растворителя	—	166
	2.5	Винилацетат	0.1	Вода ^{a, b}	—	167
	23.0	»	0.01	Хлороформ	65	86
	0.52 ± 0.16	5-Винилтетразол	0.61 ± 0.18	Ацетонитрил	60	162
	0.76 ± 0.07	»	0.49 ± 0.03	ДМФА	65	63
	0.59 ± 0	Гидроксиэтилметакрилат	0.54 ± 0.03	Без растворителя	65	153
	0.19 ± 0	Глицидиловый эфир метакриловой кислоты	1.04 ± 0.06	Хлороформ	60	153
	0.60 ± 0	Метакриловая кислота	1.0 ± 0.12	Ацетон	60	153
	0.65 ± 0.05	5-Винил-1-метилтетразол	1.36 ± 0.06	ДМФА	65	165
	0.49 ± 0.03	»	0.50 ± 0.07	Без растворителя	65	164
	0.48	Метилметакрилат	1.0	Хлороформ	65	86
	0.51 ± 0.02	»	1.47 ± 0.07	Без растворителя	—	166
	0.77	Стирол	1.18	Хлороформ	65	86
	0.64	»	1.07	Без растворителя	65	27
	0.08 ± 0.02	Хлоропрен	10.76 ± 0.8	Хлороформ	65	155
5-Винил-2-этил-тетразол (5c)	0.83	Стирол	1.04	Без растворителя	65	27
5-Винил-2-изопропил-тетразол (5d)	0.64	»	0.99	То же	65	27
	0.37	Метилметакрилат	1.01	»	65	27
2-мет-Бутил-5-винилтетразол (5e)	0.53	Стирол	1.12	»	65	27
	0.43	Метилметакрилат	1.05	»	65	27
1-Винилтетразол (14a)	0.34 ± 0.01	Акрлонитрил	0.57 ± 0.05	ДМФА	65	149
	0.23	N-Винилпирролидон	0.03	Без растворителя	60	54
	9.55	Диэтиловый эфир малеиновой кислоты	0.19	То же	60	54
5-Амино-1-винил-тетразол (14d)	1.78 ± 0.28	5-Изопропенилтетразол	0.70 ± 0.11	Этанол	60	163
	0.29 ± 0.01	Метилметакрилат	6.68 ± 0.09	ДМФА	65	149
	0.20 ± 0.02	Стирол	3.74 ± 0.09	ДМФА	65	149
	0.95	Бутилметакрилат	1.04	ДМФА	—	168
	1.24 ± 0.10	Винилацетат	0.55 ± 0.06	ДМФА	60	160
	0.15	N-Винилпирролидон	0.78	ДМФА	—	168
	0.69 ± 0.07	»	0.51 ± 0.05	ДМФА	60	150
2-Изопропенил-5-метилтетразол	0.83 ± 0.05	Малеиновая кислота	0.27 ± 0.05	Вода ^c	60	161
	0.23	Метакриловая кислота	1.30	ДМФА	—	168
	0.42 ± 0.05	Стирол	1.20 ± 0.05	ДМФА	60	151
	0.72 ± 0.09	Метилметакрилат	1.19 ± 0.15	Без растворителя	65	63
	0.32 ± 0.01	Стирол	1.19 ± 0.02	То же	65	63

^a Окислительно-восстановительная система Fe²⁺ – H₂O₂. ^b Привитая сополимеризация на целлюлозу. ^c В присутствии ПА.

положении 2 практически не сказывается на активности мономеров в реакции сополимеризации.²⁷

Долгое время интерес к тетразолсодержащим полимерам был связан исключительно с возможностью их использования в технике благодаря высокой энергоемкости. Однако тетразольный цикл, сочетающий одновременно несколько реакционноспособных центров, обуславливает разнообразие свойств полимеров на его основе. Для сополимеров винилтетразолов с другими винильными мономерами эти свойства иногда проявляются более ярко. Поэтому с точки зрения синтеза новых, представляющих практический интерес тетразолсодержащих полимерных материалов реакция совместной полимеризации является наиболее перспективной.

VIII. Области возможного практического применения винильных производных тетразола

Несмотря на многообразие свойств винилтетразолов и их полимерных производных, возможность их практического применения обсуждается мало. В данной главе мы рассмотрим перспективы практического использования винилтетразолов.

Винилтетразолы могут представлять интерес в качестве промежуточных веществ в органическом синтезе. Так, на основе винилтетразолов получены тетразолсодержащие бромгидрины,⁹⁴ эпокситетразолы,⁹⁴ гидроксизилтетразол,¹⁹ производные азиридина,⁹⁷ 2-(5-тетразолил)бисцикло[2.1.2]гепт-5-ен и 2-метил-5-винил-1,3,4-оксадиазол.²¹ Найдены пути получения 5-иод- и ртутьзамещенных винилтетразолов,⁴⁸ показана возможность алкилирования 5-винилтетразола в электрофильных условиях.³² На основе 1-винил-5-хлорметилтетразола синтезированы различные функционально замещенные производные, для которых возможно проявление биологической активности.⁴¹ Винилтетразолы легко образуют комплексы с ионами металлов, в том числе с Ni^{2+} и Pd^{2+} ; можно ожидать, что эти комплексы будут проявлять каталитическую активность в реакциях гидрирования.¹⁰¹

Наиболее перспективно создание на основе винильных производных тетразола новых полимерных материалов с оригинальными свойствами. Высокие энергетические характеристики полимеров тетразолов, их относительно низкая чувствительность к удару, трению, относительно высокая термостабильность, малая токсичность и образование большого количества нейтрального газа при разложении позволяют рассматривать полимеры и сополимеры на основе винилтетразолов как перспективные компоненты порохов, взрывчатых композиций и реактивных топлив.^{1, 14–20, 28} В большинстве работ подтверждается, что тетразолсодержащие полимеры при использовании в топливных системах выгодно отличаются от других полимерных аналогов повышенной энергоемкостью, хорошей совместимостью с компонентами композиций и большей безопасностью в обращении.

Между тем, в последние годы все большее внимание исследователей привлекают другие свойства полимеров на основе винилтетразолов. Так, тройные сополимеры 5-винил-2-метилтетразола с акриловой кислотой и ее эфирами предложены как компоненты резиновых композиций, обладающих высокими механическими свойствами.¹⁶⁹ Заявлено получение на основе гидроксизиламмониевой соли поли-5-винилтетразола пленкообразующего вещества в косметических препаратах.¹⁷⁰ Сополимер 5-винил-2-метилтетразола с 1-винилпирролидоном, метилметакрилатом и α,ω -гексаметакрилоилолигоакрилатом предлагается для производства линз, корректирующих зрение.¹⁷¹ Сообщается,¹⁷² что ацетатцеллюлозная композиция, содержащая поливинилтетразол, может быть использована для получения ультрафильтрационных мембран. Запатентован сополимер

5-винил-2-метилтетразола с хлоридом *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмония в качестве пленкообразующего вещества, обладающего полупроводниковыми и антистатическими свойствами.¹⁷³ С целью улучшения адсорбционных свойств хлопкового и целлюлозного волокон предложено использовать прививочную полимеризацию 5-винил-2-метилтетразола.¹⁷⁴ В работе¹⁷⁵ сообщается, что сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом и 5-винилтетразолом может быть применен в качестве полимерного связующего рабочих слоев магнитных носителей информации и в качестве адгезивных материалов. Учитывая высокую комплексобразующую способность поливинилтетразолов по отношению к ионам тяжелых металлов в водных средах,^{43, 176–178} можно ожидать создания на основе этих полимеров высокоэффективных сорбентов для решения экологических проблем или использования в технологиях выделения ценных металлов. На способности натриевой соли поли-5-винилтетразола под действием ионов Cr^{3+} образовывать гидрогелевые композиции разработана методика и получен патент на применение указанного полимера в качестве загущающего агента в водонаполненных взрывчатых композициях.^{179, 180}

Многообещающие результаты исследований физиологической активности тетразолсодержащих полимеров открывают перспективы создания на их основе новых лекарственных препаратов.

Незамещенные поли-*C*-винилтетразолы проявляют свойства кислот и способны к интерполимерным реакциям с природными высокомолекулярными веществами, что обуславливает наличие у них антикоагулянтных свойств.^{181, 182} Антикоагулянтную активность можно существенно варьировать, комбинируя в полимерной цепи структурные фрагменты винилтетразолов и других сомономеров.^{183, 184} Совершенно противоположным действием обладают четвертичные соли поливинилтетразолов, которые связывают в крови гепарин и тем самым способствуют свертываемости крови.¹⁸⁵ По своей антигепариновой активности тетразолсодержащие поликатионы не уступают применяемым в медицинской практике препаратам. Натриевая соль поли-5-винилтетразола является полиэлектролитом, за счет чего обладает ярко выраженной противовоспалительной активностью при асептическом воспалительном процессе, ускоряет заживление ран и подавляет формирование рубцов.^{43, 186, 187}

Тетразолсодержащие полиэлектролиты проявляют выраженный, нередко превышающий стандартные показатели, иммуноадьювантный эффект по отношению к различным антигенам.^{183, 188–190} В работах^{191–194} предлагается применять гомо- и сополимеры поли-5-винил- и поли-5-изопропенилтетразолов для создания антигенных диагностикумов, превосходящих по чувствительности используемые в настоящее время.

Таким образом, широкий спектр свойств полимеров на основе винилтетразолов позволяет надеяться на их реальное применение в различных областях деятельности человека. Мы полагаем, что развитие исследований в области синтеза тетразолсодержащих мономеров и полимеров будет способствовать снижению их себестоимости, что безусловно имеет значение при внедрении новых разработок.

* * *

В представленном обзоре обобщены известные методы синтеза *C*- и *N*-винильных производных тетразола, основанные на формировании тетразольного кольца из открытоцепных соединений, содержащих винильную группу, а также на создании неопределенного фрагмента в уже готовом гетероцикле. Некоторые из методов синтеза винилтетразолов ис-

пользуют на опытном производстве Санкт-Петербургского государственного технологического института (СКТБ «Технолог», РФ), где разработана и введена в эксплуатацию гибкая производственная система «Тетразолы».

Рассмотрение строения и геометрии молекул винилтетразолов, обобщение их физико-химических и спектральных характеристик, исследование взаимного влияния двух ненасыщенных фрагментов — винильной группы и гетероцикла — позволяют прогнозировать химические свойства рассматриваемых соединений в реакциях присоединения по винильной группе, алкилирования, кватернизации, комплексообразования и т.д.

Одним из наиболее важных свойств винилтетразолов является их склонность к реакциям радикальной полимеризации. Детальный анализ влияния различных факторов (строения мономеров, природы реакционной среды, способа иницирования) на процесс полимеризации винилтетразолов позволяет разрабатывать новые полимерные материалы. На двух предприятиях России организовано опытно-промышленное производство поливинилтетразолов. Широкий спектр ценных свойств винилтетразолов и их полимеров позволяет надеяться на практическое применение данного класса соединений в различных областях науки и техники.

Литература

1. Пат. 3004959 США; *Chem. Abstr.*, **56**, 15518 (1962)
2. W.G.Finnegan, R.A.Henry. *J. Org. Chem.*, **24**, 1565 (1959)
3. *Гетероциклические соединения*. Т. 8. (Под ред. Р.Эльдерфильда). Мир, Москва, 1969
4. K.Schofield, M.R.Grimmett, B.Keene. *Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles*. Cambridge University Press, London; New York, 1976
5. R.N.Butler. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Vol. 21. Academic Press, Norwich, 1977
6. Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.С.Поплавский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1981)
7. R.N.Butler. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Vol. 5. Pergamon Press, Oxford, 1984
8. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 857 (1985)
9. S.J.Wittenberg. *Org. Prep. Proced. Int.*, **26**, 499 (1994)
10. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Успехи химии*, **63**, 847 (1994)
11. R.N.Butler. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. II. Vol. 4. Pergamon Press, Oxford; New York, 1996
12. В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Рос. хим. журн.*, **41** (2), 84 (1997)
13. V.A.Ostrovskii, M.S.Pevzner, T.P.Kofman, M.B.Shcherbinin, I.V.Tselinskii. *Targets Heterocycl. Syst. Chem. Prop.*, **3**, 467 (1999)
14. Пат. 3351627 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 114605 (1968)
15. Пат. 3383389 США; *Chem. Abstr.*, **69**, 27428 (1968)
16. Пат. 3036086 США; *Chem. Abstr.*, **57**, 6147 (1962)
17. Пат. 3332353 США; *Chem. Abstr.*, **67**, 100663 (1967)
18. Пат. 3055911 США; *Chem. Abstr.*, **58**, 5705 (1963)
19. Пат. 3564005 США; *Chem. Abstr.*, **74**, 112805 (1971)
20. Пат. 3397186 США; *Chem. Abstr.*, **69**, 79078 (1968)
21. C.Arnold Jr., D.N.Thatcher. *J. Org. Chem.*, **34**, 1141 (1969)
22. W.G.Finnegan, R.A.Henry, R.Lofquist. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3908 (1958)
23. И.Е.Титова, В.С.Поплавский, Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.Д.Николаев, Г.Б.Ерусалимский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1086 (1986)
24. A.J.Para. *J. Org. Chem.*, **31**, 1426 (1966)
25. L.Lee, R.A.Evans, J.W.Wheeler. *J. Org. Chem.*, **37**, 343 (1972)
26. А.О.Корень, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 1643 (1990)
27. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, T.V.Kovalyova, N.I.Makarevich, N.I.Sushko. *Makromol. Chem., Macromol. Chem. Phys.*, **193**, 1369 (1992)
28. Пат. 3716550 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 136307 (1973)
29. А.с. 9376452 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 108 (1982)
30. С.Р.Бузилова, В.М.Шульгина, Г.А.Гареев, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 842 (1980)
31. С.Р.Бузилова, В.М.Шульгина, Г.В.Сакович, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1279 (1981)
32. A.O.Koren, P.N.Gaponik, O.A.Ivashkevich, T.V.Kovalyova. *Mendeleev Commun.*, 10 (1995)
33. M.Casey, C.J.Moody, C.W.Rees. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1933 (1984)
34. О.С.Аттарян, Г.В.Астарян, Г.Ф.Элиазян, Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацоян. *Арм. хим. журн.*, **39**, 630 (1986)
35. J.Torres, J.L.Lavandera, P.Cabildo, R.M.Claramunt, J.Elguero. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 771 (1988)
36. Г.И.Колдобский, Д.С.Солдатенко, Е.С.Герасимова, Н.Р.Хохрякова, М.Б.Щербинин, В.П.Лебедев, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **33**, 1854 (1997)
37. S.V.Voitekhovich, P.N.Gaponik, A.O.Koren. *Mendeleev Commun.*, 41 (1997)
38. А.с. 504772 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 53 (1976)
39. А.с. 1028669 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 74 (1983)
40. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, М.М.Дегтярик. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **28** (11), 43 (1985)
41. Л.И.Верещагин, С.Р.Бузилова, Т.К.Митюкова, А.Г.Пройдаков, В.Н.Кижняев, В.В.Ильина, Г.Т.Суханов, Г.А.Гареев, А.К.Богенс. *Журн. орг. химии*, **22**, 1979 (1986)
42. О.В.Ротарь, В.М.Сутягин, В.Н.Куртукова. В кн. *Химическая технология, свойства и применение пластмасс*. Изд-во ЛТИ, Ленинград, 1987. С. 55
43. В.Н.Кижняев. Дис. д-ра хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1997
44. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай. *Химия гетероцикл. соединений*, 1422 (1985)
45. П.Н.Гапоник, М.М.Дегтярик, В.П.Каравай, В.Ф.Комаров, А.И.Лесникович, В.В.Свиридов. *Докл. АН БССР*, **28**, 543 (1984)
46. А.О.Корень, В.А.Островский, П.Н.Гапоник, И.Е.Титова, В.С.Поплавский, Г.Б.Аветикян, Г.И.Колдобский. *Журн. общ. химии*, **58**, 825 (1988)
47. А.К.Богенс, Г.А.Гареев, Н.В.Алексеева, Л.И.Верещагин. *Журн. орг. химии*, **25**, 416 (1989)
48. Ю.В.Григорьев, П.Н.Гапоник. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (1), 73 (1992)
49. D.M.Zimmerman, R.A.Olofson. *Tetrahedron Lett.*, 5081 (1969)
50. J.Lykkeberg, N.A.Klitgaard. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 266 (1972)
51. K.Sisido, K.Nabika, T.Isida, S.Kozima. *J. Organomet. Chem.*, **33**, 337 (1971)
52. K.Y.Yi, S.Yoo. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1679 (1995)
53. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, O.N.Bubel, T.V.Kovalyova. *Makromol. Chem.*, **B189**, 1363 (1988)
54. Г.В.Ратовский, О.А.Шиверновская, Е.И.Бирюкова, А.И.Смирнов. *Журн. общ. химии*, **66**, 648 (1996)
55. В.Г.Харатян, В.Б.Гавалян, Н.Ш.Маилян, Г.В.Асратян, О.Н.Бубуль, Е.М.Рахманько, Э.Г.Дабинян, С.Г.Мацоян. *Арм. хим. журн.*, **38**, 751 (1985)
56. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, O.N.Bubel. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 407 (1987)
57. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, A.O.Koren, O.N.Bubel, E.V.Fronchek. *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 813 (1992)
58. О.А.Ивашкевич, А.А.Тузик, П.Н.Гапоник. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (4), 48 (1996)
59. Р.С.Асатрян, Н.Ш.Маилян, В.Г.Харатян, Г.В.Асратян. *Высокомолекулярные соединения*, **33B**, 91 (1991)
60. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, О.А.Шиверновская, Г.В.Ратовский, Л.Е.Протасова, Л.И.Верещагин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2234 (1991)
61. В.Н.Кижняев, Г.В.Ратовский, Д.Н.Баженов, А.И.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **40A**, 1750 (1998)
62. В.И.Иванский. *Химия гетероциклических соединений*. Изд-во Высшая школа, Москва, 1978
63. П.Н.Гапоник. Дис. д-ра хим. наук. СПГТИ, Санкт-Петербург, 2000

64. Ю.Л.Фролов, Н.Н.Чипанина, Ф.С.Лурье, Д.С.Д.Таряшинова, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1562 (1980)
65. М.В.Сигалов, Г.А.Калабин, А.Г.Пройдаков, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2676 (1981)
66. Н.И.Садова, А.А.Иванов, М.В.Попик, И.Ф.Шишков, Л.В.Вилков, Ю.А.Панкрушев. *Журн. структ. химии*, **30** (2), 56 (1989)
67. А.В.Афонин, Л.И.Верещагин, С.Р.Бузилова, А.К.Богенс, Ю.В.Брехов, О.А.Засядко. *Химия гетероцикл. соединений*, 1662 (1989)
68. А.В.Афонин, Л.Б.Кривдин, Д.К.Данович. *Химия гетероцикл. соединений*, 197 (1989)
69. В.П.Рошупкин, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 756 (1987)
70. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, В.И.Биба, В.Н.Науменко, Т.Н.Андреева. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, (1), 55 (1990)
71. Н.И.Сушко, Н.И.Макаревич, Н.А.Матвеева, О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 923 (1991)
72. Н.А.Матвеева, Н.И.Сушко, Н.И.Макаревич, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, А.О.Корень. *Журн. прикл. спектроскопии*, **57**, 442 (1992)
73. А.В.Афонин. Дис. канд. хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1988
74. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник. *Докл. АН БССР*, **30**, 523 (1986)
75. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник, В.Н.Науменко. *Химия гетероцикл. соединений*, 236 (1987)
76. О.В.Воищева. Дис. канд. хим. наук. ВГУ, Воронеж, 1974
77. Г.В.Шаталов. *Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 1984
78. М.Н.Kaufman, F.M.Ernsberger, W.S.McEwan. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4197 (1956)
79. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Г.В.Ратовский, Л.Е.Протасова, Л.И.Верещагин, Г.А.Гареев. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 765 (1986)
80. В.Д.Безуглый. *Полярография в химии и технологии полимеров*. Химия, Москва, 1989
81. В.А.Лопыров, Т.Г.Ермакова, Т.Н.Кашик, Л.Е.Протасова, Т.И.Вакульская. *Химия гетероцикл. соединений*, 315 (1986)
82. Ph.Bouchet, C.Coquelet, J.Elguero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 449 (1974)
83. В.А.Круглова, В.Н.Кижняев, Н.А.Иванова, Г.В.Ратовский, Л.И.Верещагин. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 416 (1987)
84. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Н.А.Иванова, Г.В.Ратовский, С.Р.Бузилова, Г.А.Гареев. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 2490 (1989)
85. Н.И.Сушко, Н.А.Матвеева, Н.И.Макаревич, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 323 (1990)
86. G.Woutves, G.Smets. *Makromol. Chem.*, **B183**, 1861 (1982)
87. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. (Под ред. Л.Беллами). Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
88. P.N.Garopik, O.A.Ivashkevich, V.N.Naumenko, T.V.Kovalyova, T.N.Andreeva, A.O.Koren. *Spectrochim. Acta*, **49A**, 135 (1993)
89. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, О.Н.Бубель, М.М.Дегтярик, В.Н.Науменко. *Теорет. эксперим. химия*, **25**, 33 (1989)
90. В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Слабые органические основания*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990
91. В.А.Островский, Г.Б.Ерусалимский, М.Б.Щербинин. *Журн. орг. химии*, **29**, 1297 (1993)
92. В.Н.Науменко, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Н.Андреева. *Докл. АН БССР*, **33**, 826 (1989)
93. Г.А.Швехгеймер, К.И.Кобраков, О.Г.Митягина, В.К.Королев, В.К.Промоненков. *Химия гетероцикл. соединений*, 711 (1986)
94. С.Б.Братилов, С.М.Ковалева, Т.В.Щетинина, В.В.Петров, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **28**, 2344 (1992)
95. В.В.Петров, С.Б.Братилов, С.В.Пантилеев. *Рос. хим. журн.*, **41** (2), 98 (1997)
96. С.Б.Братилов, В.Г.Соболев, В.В.Петров, Т.В.Щетинина. *Журн. орг. химии*, **29**, 2453 (1993)
97. Т.В.Щетинина, В.В.Петров, С.Б.Братилов. *Журн. орг. химии*, **29**, 2331 (1993)
98. J.C.Salamone, B.Snider, S.Israel, P.Taylor, D.Raia. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **13**, 271 (1972)
99. J.C.Salamone, S.C.Israel, P.Taylor, B.Snider. *Polymer*, **14**, 639 (1973)
100. Т.Г.Ермакова, Л.А.Татарова, А.И.Грица, Н.П.Кузнецова, Н.Н.Чипанина, В.А.Лопырев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1412 (1984)
101. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова. *Журн. прикл. химии*, **65**, 1879 (1992)
102. Л.Г.Лавренева, А.Н.Богатиков, В.Н.Икорский, Л.А.Шелудякова, Е.Г.Богуславский, П.Н.Гапоник, С.В.Ларионов. *Журн. неорг. химии*, **41**, 423 (1996)
103. А.Г.Стариков, Г.И.Джардималиева, И.Е.Уфлянд, Т.К.Гончаров, А.Д.Помогайло. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 76 (1993)
104. Т.К.Гончаров, Б.С.Селенова, А.Д.Помогайло. В кн. *Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Т. 1. (Тез. докл. XVI Всесоюз. конф.)*. Красноярск, 1987. С. 571
105. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, В.П.Рошупкин. *Коорд. химия*, **16**, 570 (1990)
106. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин. *Коорд. химия*, **17**, 1101 (1991)
107. В.В.Неделько, В.П.Рошупкин, Т.К.Гончаров, Т.С.Ларионова, С.В.Курмаз, Д.А.Крицкая. *Коорд. химия*, **19**, 571 (1993)
108. О.С.Рошупкина, М.В.Клюев. *Коорд. химия*, **8**, 188 (1982)
109. В.П.Каравай, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 66 (1991)
110. C.J.Moody, C.W.Rees, R.G.Young. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 329 (1991)
111. В.Г.Прокудин, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2209 (1996)
112. А.И.Лесникович, В.В.Свиридов, П.Н.Гапоник, В.П.Каравай, Г.М.Целовальникова, М.М.Дегтярик. *Докл. АН БССР*, **29**, 824 (1985)
113. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, А.К.Богенс, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 994 (1984)
114. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Л.И.Верещагин. *Журн. прикл. химии*, **63**, 2721 (1990)
115. В.Н.Кижняев, Н.А.Цыпина, Л.В.Адамова, О.П.Горковенко. *Высокомолекулярные соединения*, **42Б**, 1246 (2000)
116. В.А.Островский, Г.И.Колдобский, В.С.Поплавский. В кн. *Перспективные направления химии и химической технологии*. Химия, Ленинград, 1991
117. Г.Т.Суханов, Г.А.Гареев, В.Н.Кижняев, Л.П.Кириллова. В кн. *Химические реактивы. (Тез. докл. III Всесоюз. конф.)*. Ашхабад, 1989. С. 101
118. О.Н.Матвеева, Л.С.Гальбрайт, Э.В.Фрончек, В.А.Морозов. *Химия древесины*, (1), 43 (1982)
119. А.Т.Говорков, Е.В.Мурышкина, Г.П.Хохлова, Е.А.Баннова. *Высокомолекулярные соединения*, **33А**, 1234 (1991)
120. А.с. 1781232 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), 101 (1992)
121. С.А.Саргисян, А.Г.Смбатян, К.С.Маргарян, А.С.Степанян, С.Г.Мацоян. *Арм. хим. журн.*, **50** (1–2), 163 (1997)
122. Б.В.Озерковский, Г.Н.Комратов, Ю.Л.Фролов. *Докл. АН СССР*, **315**, 143 (1990)
123. В.П.Рошупкин, С.В.Курмаз. В кн. *Кинетика и механизмы химических реакций в твердом теле. Т. 1. (Тез. докл. X Всесоюз. конф.)*. Черноголовка, 1989. С. 191
124. В.Н.Кижняев, А.И.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **37А**, 746 (1995)
125. Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
126. Ю.Л.Спирин. *Кинетика и катализ*, **8**, 38 (1967)
127. С.К.Игнатов, Ю.Д.Семчиков, В.В.Изволенский. *Высокомолекулярные соединения*, **37Б**, 709 (1995)
128. А.Г.Кригер, В.П.Грачев, Б.Р.Смирнов, Э.В.Фрончек, В.А.Морозов, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 231 (1985)
129. Г.Г.Асатрян, З.А.Карапетян, Г.В.Асратян, Б.Р.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 537 (1986)
130. В.Г.Харатян. Дис. канд. хим. наук. ЕГУ, Ереван, 1990

131. В.П.Шипанов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1130 (1983)
132. В.Г.Харатян, Р.В.Егоян, В.В.Григорян. В кн. *Радикальная полимеризация. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Горький, 1989. С. 206
133. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Н.Андреева, Т.Б.Ковалева. *Вестн. Белорусс. ун-та*, (1), 24 (1991)
134. В.Ф.Громов, Ю.С.Богачев, Е.Н.Бунэ. *Докл. АН СССР*, **309**, 871 (1989)
135. Ю.С.Богачев, Е.Н.Бунэ, В.Ф.Громов, И.Л.Журавлева, Э.Н.Телешов, А.П.Шейнкер. *Высокомол. соединения*, **33А**, 1464 (1991)
136. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Н.А.Иванова, С.Р.Бузилова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33** (7), 106 (1990)
137. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. *Полимеризация ионизующихся мономеров*. Наука, Москва, 1975
138. С.А.Саргисян, Л.А.Саакян, К.С.Маргарян. *Электрохимия*, **34**, 917 (1998)
139. С.А.Саргисян, А.В.Мирзоян, К.С.Маргарян. *Арм. хим. журн.*, **51** (2), 75 (1998)
140. В.С.Иванов. *Радиационная химия полимеров*. Наука, Ленинград, 1988
141. В.Н.Кижняев, Д.Н.Баженов, А.И.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **41Б**, 722 (1999)
142. В.А.Круглова, В.Н.Кижняев. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 243 (1985)
143. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Г.В.Ратовский, О.А.Шиверновская. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 233 (1988)
144. Е.И.Бирюкова, В.Н.Кижняев, Г.В.Ратовский, Д.И.Чувашов, Л.Б.Кривдин, А.И.Смирнов. В сб. *Труды Ангарского технологического института*. Ангарск, 1993. С. 63
145. K.L.Petrak. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 393 (1978)
146. Л.В.Карамзина, В.Я.Починок, Г.В.Гураш, Г.Н.Анищенко, Р.Я.Муший, В.И.Серая. *Укр. хим. журн.*, **42**, 850 (1976)
147. А.И.Скушников, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Высокомол. соединения*, **21Б**, 8 (1979)
148. Л.А.Татарова, И.С.Морозова, Т.Г.Ермакова, В.А.Лопырев, Н.Ф.Кедрина, Н.С.Ениколопан. *Высокомол. соединения*, **25А**, 14 (1983)
149. P.N.Gaponik, O.A.Ivashkevich, T.V.Kovalyova, T.A.Andreeva. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 769 (1987)
150. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Р.Л.Большедворская, Л.М.Добрынина, А.В.Калабина. *Высокомол. соединения*, **28Б**, 528 (1986)
151. Пек Ман Су, В.Я.Починок, И.П.Федорова, В.А.Чуйгук. *Укр. хим. журн.*, **50**, 1223 (1984)
152. В.А.Круглова, В.В.Анненков, С.Р.Бузилова. *Высокомол. соединения*, **28Б**, 257 (1986)
153. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Б.Ковалева, В.А.Морозов, А.Г.Кригер, Э.В.Фрончек, В.Л.Цайлингольд, В.П.Грачев. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 39 (1988)
154. В.А.Круглова, В.В.Анненков, И.В.Аксаментов, Л.В.Зайцева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33** (10), 103 (1990)
155. В.Г.Харатян, В.Б.Гавалян, Г.В.Асратян, Л.Х.Симонян, Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацоян. *Арм. хим. журн.*, **41**, 491 (1988)
156. В.Г.Харатян, Н.Ш.Маилян, Р.С.Асатрян, М.Ц.Гаспарян, Ф.М.Киноян, Г.В.Асратян, Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацоян. *Арм. хим. журн.*, **42**, 736 (1989)
157. В.Г.Харатян, Ф.С.Киноян, Г.В.Асратян, Э.Г.Дарбинян. В кн. *Радикальная полимеризация. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Горький, 1989. С. 49
158. В.В.Николаенко. Дис. канд. хим. наук. Институт иммунологии, Москва, 1991
159. В.А.Круглова, Е.Ф.Воропаева, В.В.Анненков, В.Н.Кижняев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30** (12), 105 (1987)
160. В.А.Круглова, В.Н.Кижняев, М.А.Шафеев, С.Р.Бузилова, Г.А.Гареев. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. ГГУ, Горький, 1987. С. 22
161. В.В.Анненков. Дис. канд. хим. наук. ИОХ СО РАН, Иркутск, 1989
162. В.Н.Кижняев, А.И.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **35А**, 1997 (1993)
163. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова. В кн. *Водорастворимые полимеры и их применение. (Тез. докл. VI Всесоюз. конф.)*. Иркутск, 1991. С. 67
164. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник, Т.Б.Ковалева, Э.В.Фрончек. В кн. *Радикальная полимеризация. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Горький, 1989. С. 21
165. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Б.Ковалева, З.А.Карпетян, Г.Г.Асатрян, А.Г.Кригер, Э.В.Фрончек, Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **32Б**, 418 (1990)
166. С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 1557 (1997)
167. О.Н.Матвеева, Л.С.Гальбрайт, Т.Х.Калмыкова, Е.П.Высоцкая. *Химия древесины*, (1), 74 (1983)
168. Пек Ман Су. Дис. канд. хим. наук. КГУ, Киев, 1985
169. Пат. 3700636 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 73365 (1973)
170. Пат. 2068420 РФ; *Бюл. изобрет.*, (30), 127 (1996)
171. Пат. 2070893 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), 169 (1996)
172. Пат. 1729562 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 40 (1992)
173. Пат. 2080331 РФ; *Бюл. изобрет.*, (15), 112 (1997)
174. Е.Р.Высоцкая, Л.С.Гальбрайт, Ю.В.Грунин, Т.А.Литвинова. *Хим. волокна*, (1), 21 (1988)
175. А.с. 2001047 СССР; *Бюл. изобрет.*, (37), 38 (1991)
176. В.А.Круглова, В.В.Анненков, О.В.Землянушнова, В.Б.Казимировская, Т.В.Шелкова, В.Н.Кижняев, Н.М.Бойко, Л.И.Верещагин. В кн. *Синтетические полимеры медицинского назначения. (Тез. докл. VII Всесоюз. конф.)*. Минск, 1985. С. 88
177. А.с. 1650592 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 87 (1991)
178. А.В.Игрунова, Н.В.Сиротинкин, М.В.Успенская. *Журн. прикл. химии*, **74**, 793 (2001)
179. Пат. 2146236 РФ; *Бюл. изобрет.*, (15), 112 (1997)
180. В.Н.Кижняев, Т.Л.Петрова, В.П.Гущин, А.И.Смирнов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **5**, 507 (1997)
181. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Л.И.Верещагин, В.В.Павленко, В.Б.Казимировская, Л.Г.Москвитина, Н.М.Бойко, Л.А.Мансурова, А.Б.Скорнякова, С.В.Калмыков. *Хим.-фармацевт. журн.*, 159 (1987)
182. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Л.Т.Москвитина, Н.М.Бойко, С.Р.Бузилова, В.Б.Казимировская, В.Н.Кижняев, М.Н.Левина. *Хим.-фармацевт. журн.*, 195 (1989)
183. В.В.Анненков, В.А.Круглова, В.Б.Казимировская, С.М.Лещук, Л.Т.Москвитина, Н.М.Бойко, В.А.Ананьев. *Хим.-фармацевт. журн.*, (1), 38 (1995)
184. М.Н.Левина, В.В.Анненков, Л.Т.Москвитина, В.Н.Кижняев. В кн. *Синтетические и природные физиологически активные соединения. (Тез. докл. X Всесоюз. конф.)*. Ереван, 1990. С. 7
185. А.И.Смирнов, В.Н.Кижняев, Е.И.Бирюкова, Д.Н.Баженов, В.С.Ефимов. В кн. *Человек и лекарство. (Тез. докл. II Всерос. национал. конгресса)*. Москва, 1995. С. 20
186. А.И.Смирнов, В.Н.Кижняев, П.Г.Апарин, Л.С.Васильева. В кн. *Синтетические полимеры медицинского назначения. (Тез. докл. XI Всесоюз. конф.)*. Звенигород, 1991. С. 52
187. Е.И.Бирюкова, В.Н.Кижняев, Т.Л.Петрова, О.П.Горковенко, А.И.Смирнов. *Русский журн. ВИЧ/СПИД и родств. проблемы*, **2**, 65 (1998)
188. В.Н.Кижняев, А.И.Смирнов, Е.И.Бирюкова, В.И.Новиков, П.Г.Апарин. *Хим.-фармацевт. журн.*, (11–12), 35 (1992)
189. В.В.Анненков, Н.М.Бойко, С.И.Лещук. В кн. *Целенаправленное изыскание лекарственных веществ. (Тез. докл. IX Всесоюз. конф.)*. Рига, 1991. С. 50
190. А.с. 1578143 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 92 (1990)
191. С.И.Лещук, В.В.Анненков, В.А.Круглова, И.А.Скопинцева. *Вопросы вирусологии*, **41**, 135 (1996)
192. Пат. 2111013 РФ; *Бюл. изобрет.*, (14), 240 (1998)
193. Пат. 2129014 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), 325 (1999)
194. В.В.Анненков. Дис. д-ра хим. наук. ИГУ, Иркутск, 2001

VINYLTETRAZOLES. SYNTHESIS AND PROPERTIES

V.N.Kizhnyayev, L.I.Vereshchagin

Department of Chemistry, Irkutsk State University

1, Ul. K.Marksa, 664003 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)224–2238

Institute of Petroleum and Coal-Chemical Synthesis at Irkutsk State University

126, Ul. Lermontova, 664003 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)242–4881

Published data on the synthesis of C- and N-vinyltetrazoles and chemical transformations involving the heterocycle or the vinyl group including homo- and copolymerisation are systematised and generalised. Possible practical applications are considered.

Bibliography — 194 references.

Received 15th May 2002