



Алкилирование 1-арил-1Н-тетразолов в хлорной кислоте и изомеризация образующихся солей тетразолия

Выполнил:

Аспирант СПбГТИ(ТУ)

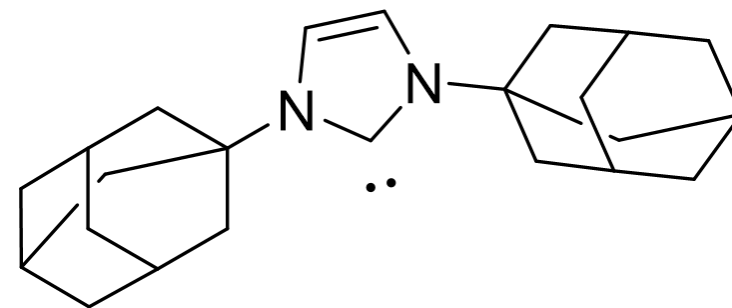
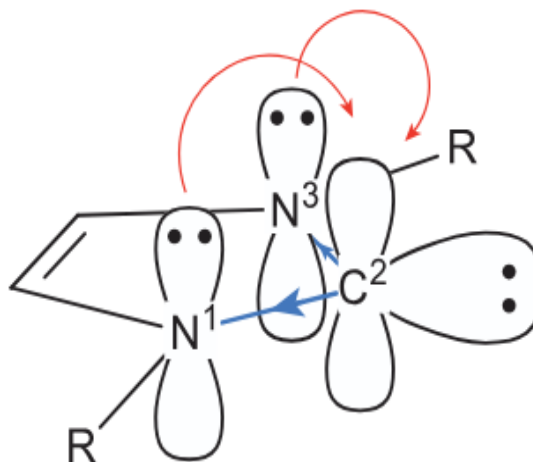
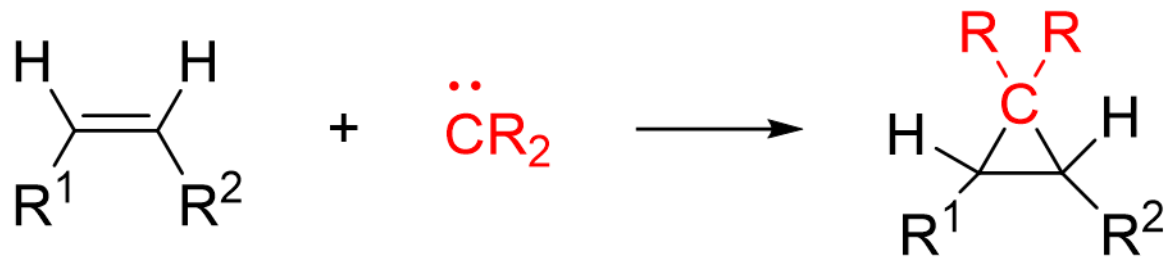
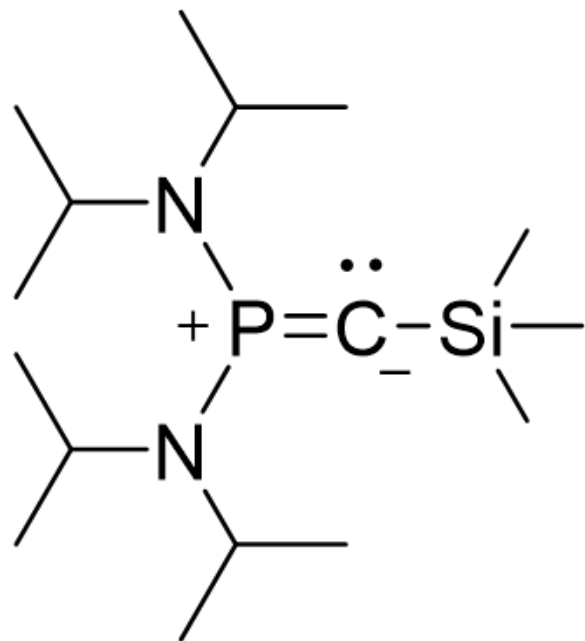
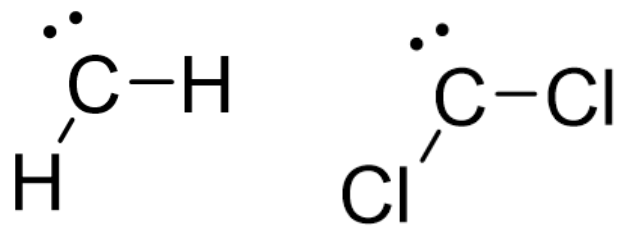
Козинцев М.А

Научный руководитель:

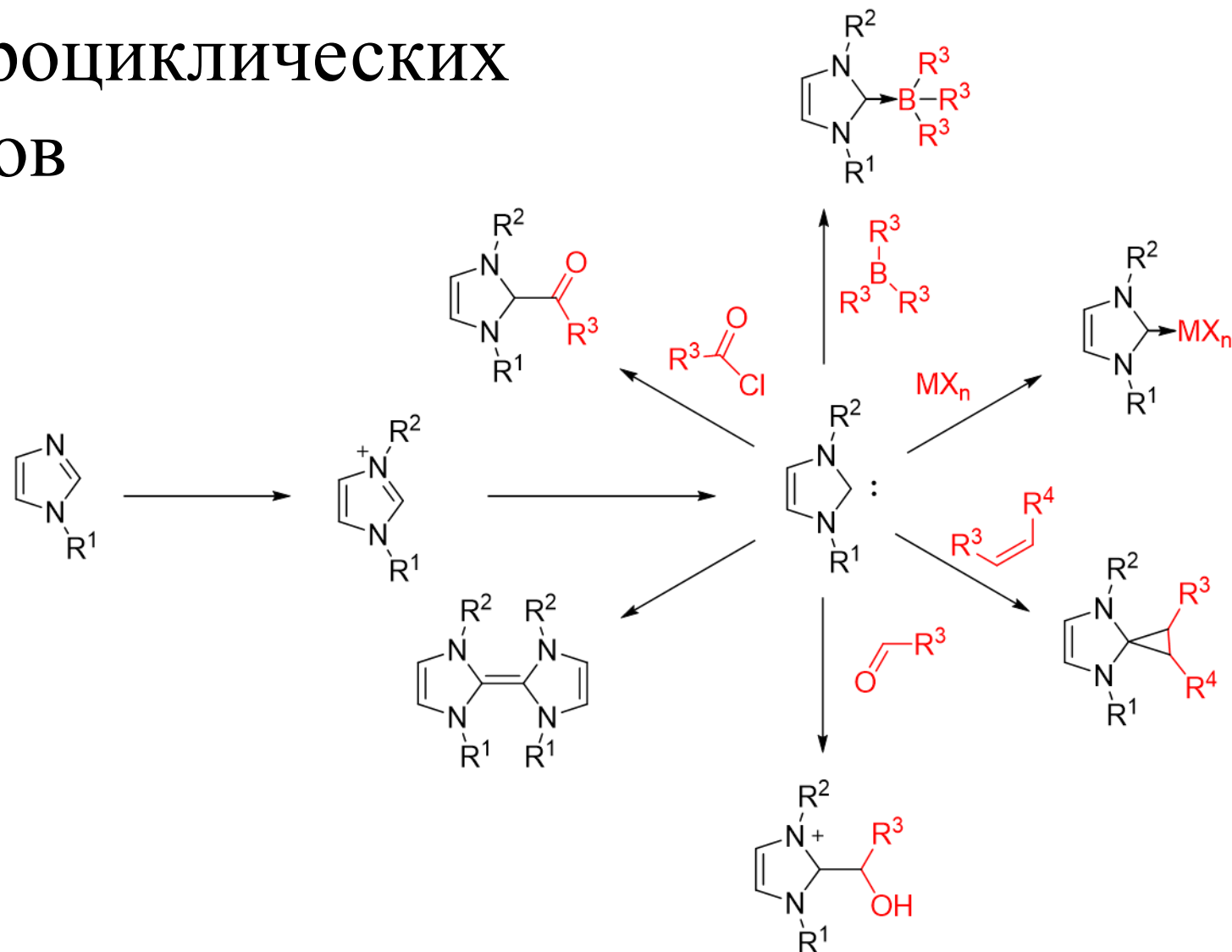
д.х.н., проф. Трифонов Р.Е.

Санкт-Петербург
20 ноября 2025 г.

Введение

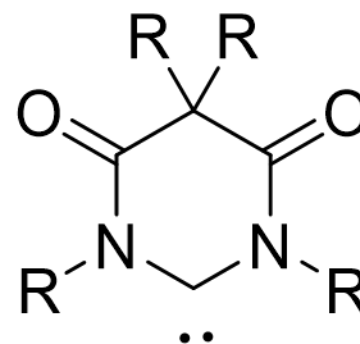
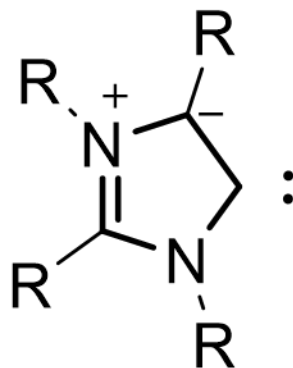
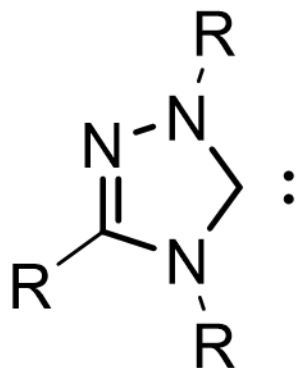
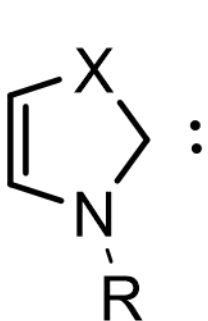
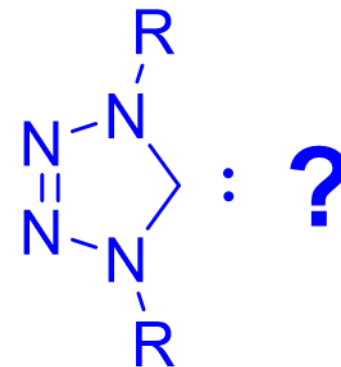
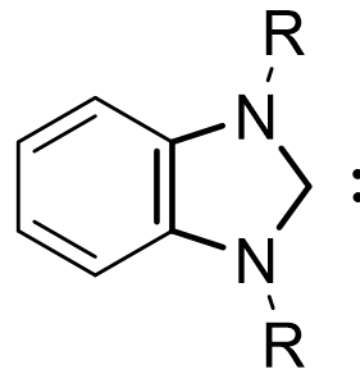
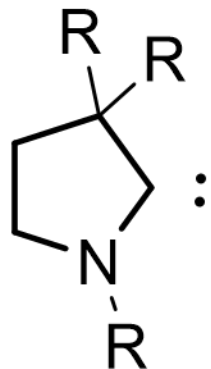
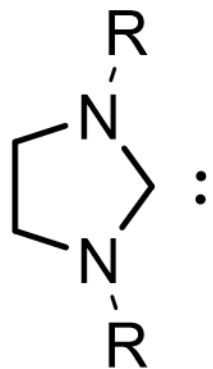
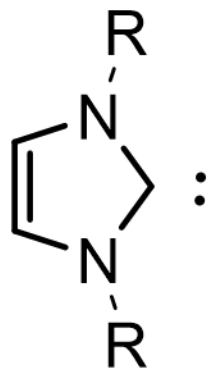


Синтетический потенциал N-гетероциклических карбенов



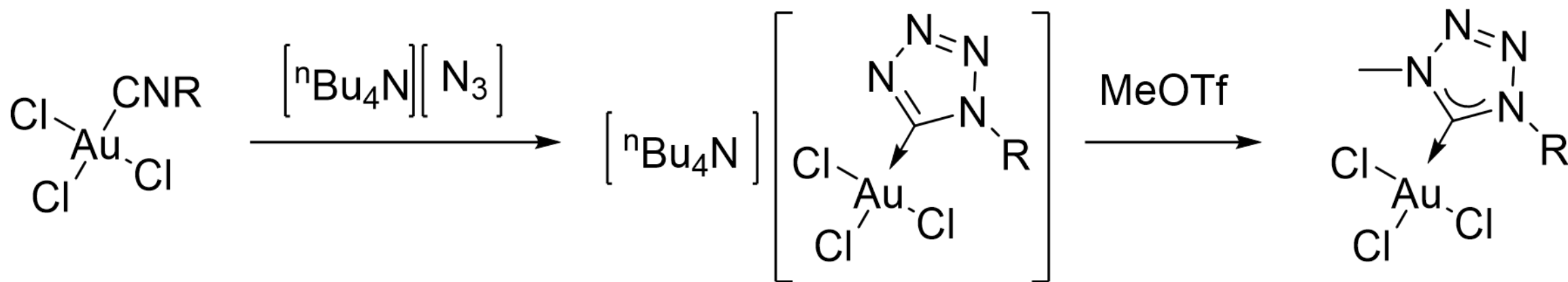
Hopkinson, M.N. An overview of N-heterocyclic carbenes / M.N Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F.Glorius; Nature, 510(7506), 2014. – P.485–496.

N-гетероциклические карбены различных циклов



M.N Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F.Glorius; Nature, 510(7506), 2014. P.485–496.

Комплексы N-гетероциклических карбенов с металлами



М. А. Кинжалов. — дис. д-ра. хим. наук, Санкт-Петербург, 2022., 276 с.

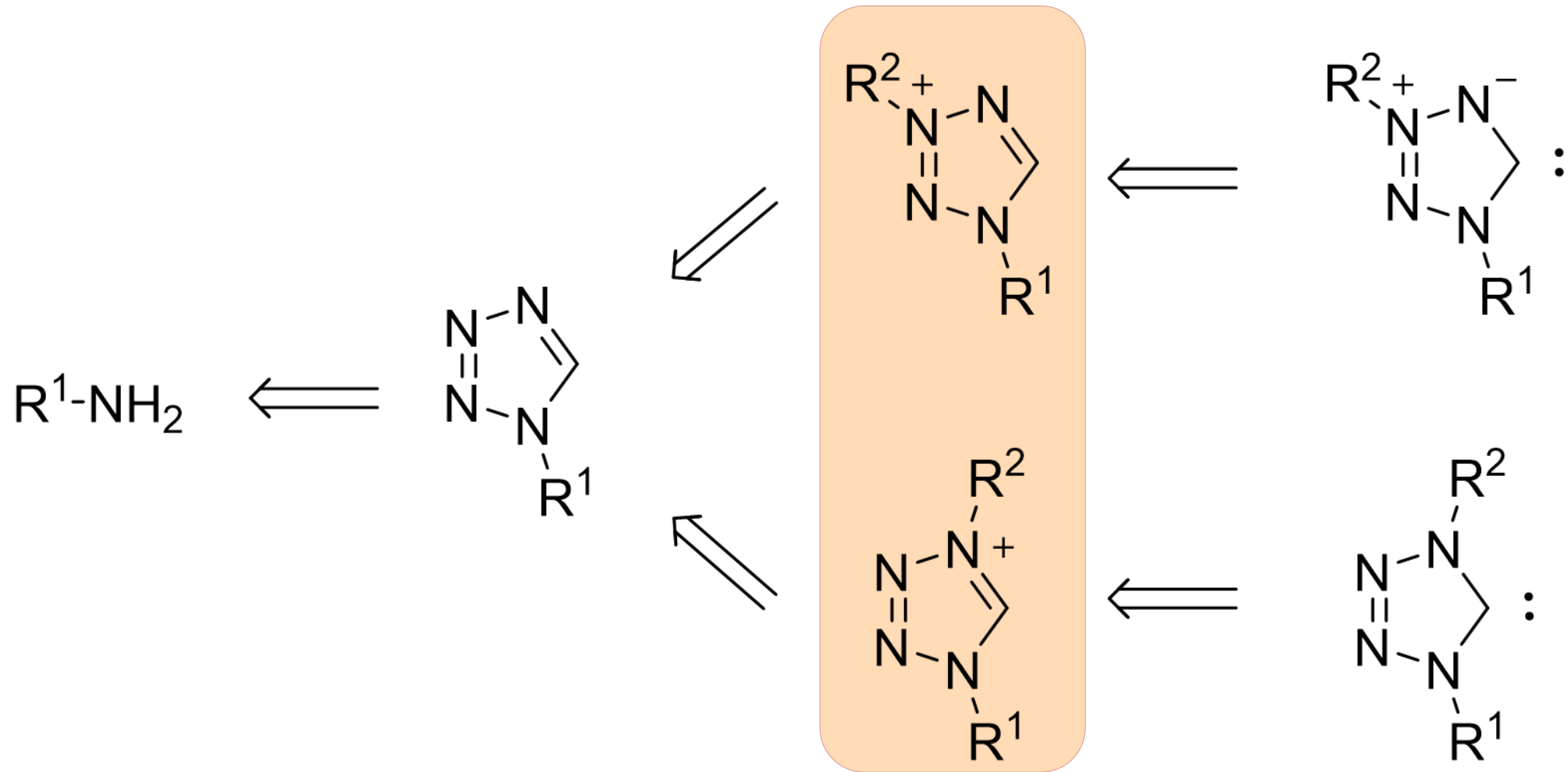
Цели и задачи

Цель работы – синтез солей 1,3- и 1,4-дизамещённого тетразолия и исследование их последующих химических превращений.

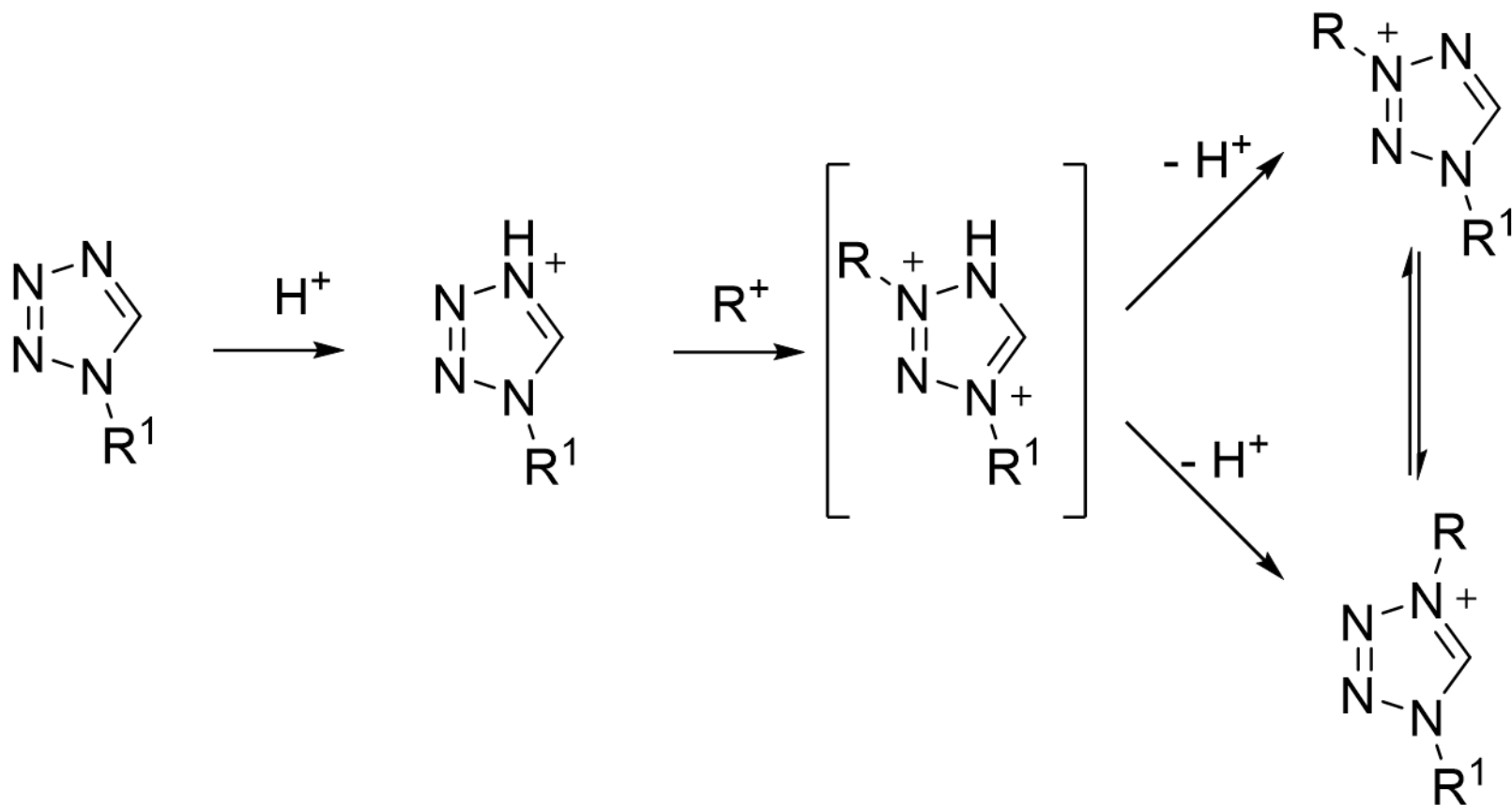
Задачи:

- Проведение теоретических квантово-химических расчётов структуры и свойств тетразолиевых солей и тетразолилиденов;
- Синтез двух серий изомерных солей тетразолия и подтверждение структуры полученных продуктов;
- Проведение кинетического исследования алкилирования 1-фенил-1Н-тетразола *трет*-бутанолом;
- Проведение кинетического исследования изомеризации тетразолиевых ионов.

Получение N-гетероциклических карбенов из тетразолов

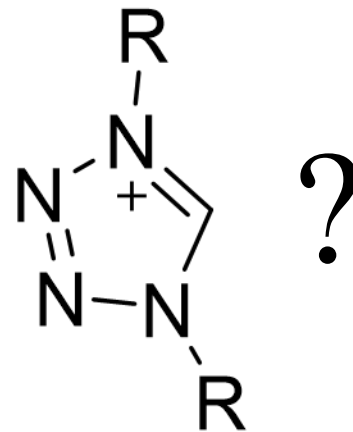
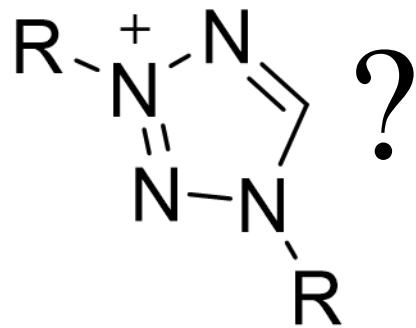
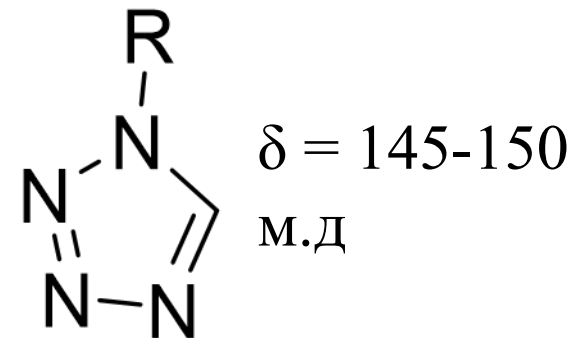
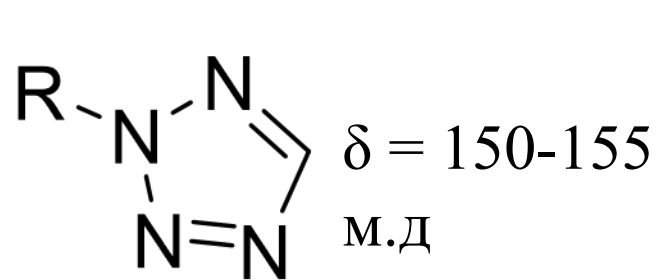


Алкилирование 1-*R*-1*H*-тетразолов в среде сильных минеральных кислот

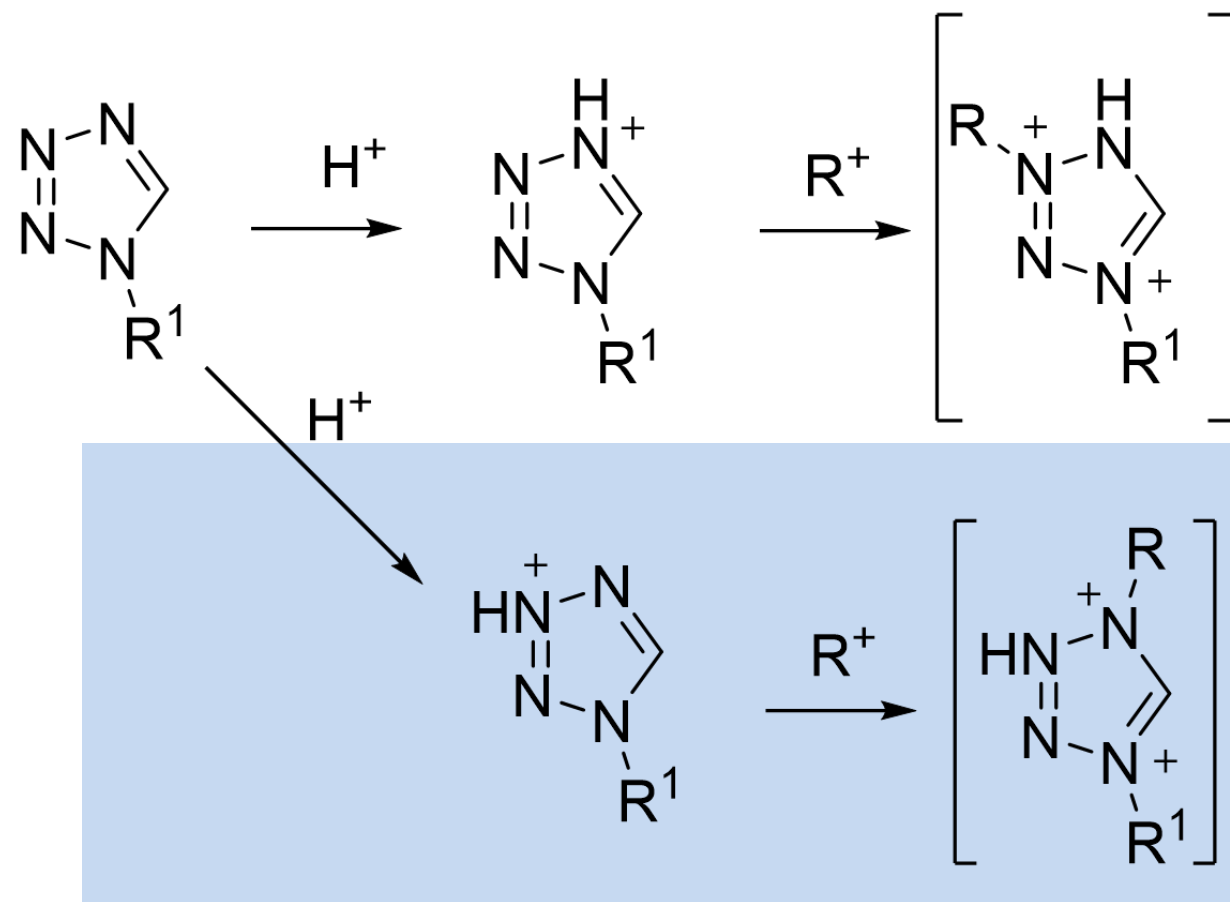


P.N. Gaponik, S.V. Voitekhovich, I.I. Maruda; Polish J. Chem., 72, 1998. P.2247-2253.

Проблемы известных методов



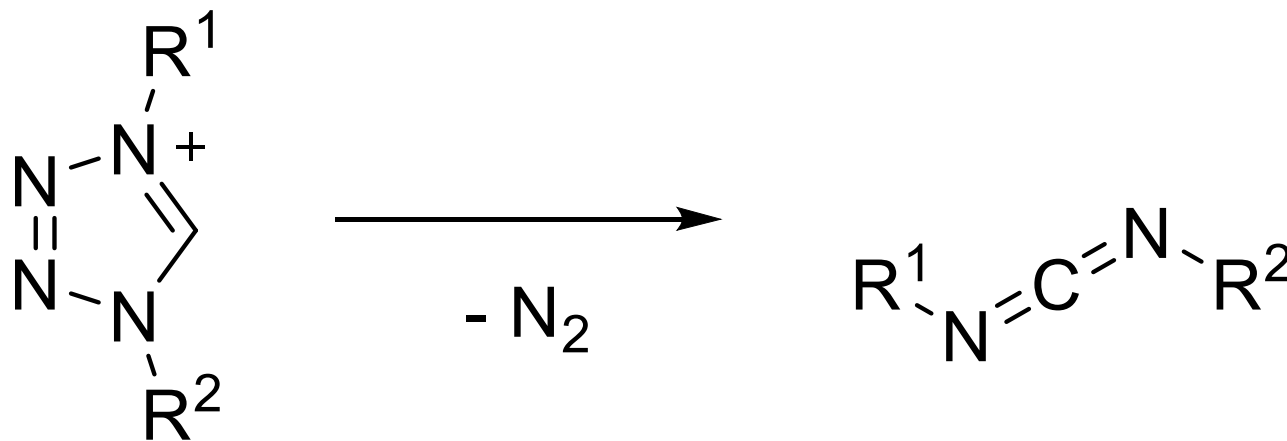
Предполагаемый механизм



P.N. Gaponik, S.V. Voitekhovich, I.I. Maruda; Polish J. Chem., 72, 1998. P.2247-2253.

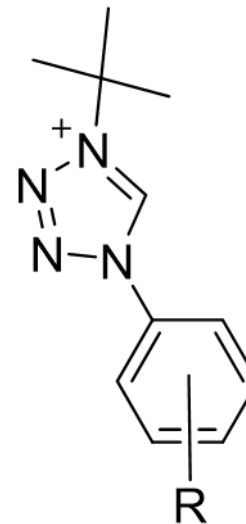
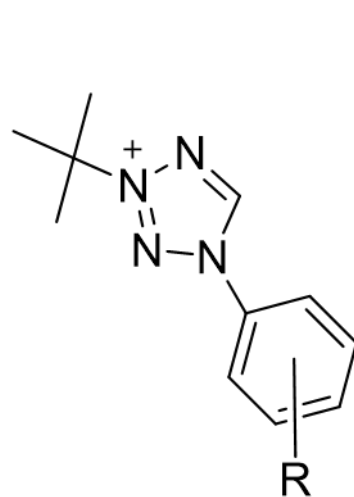
R.E Trifonov, I. Alkorta, V. A. Ostrovskii, J. Elguero; Journal of Molecular Structure: THEOCHEM., 668(2-3), 2004. P.123-132.

Разложение солей 1,4-дизамещённого тетразолия



D. M. Zimmerman, R. A. Olofson, Tetrahedron Lett., 11 (39), 1970. P.3453-3456.

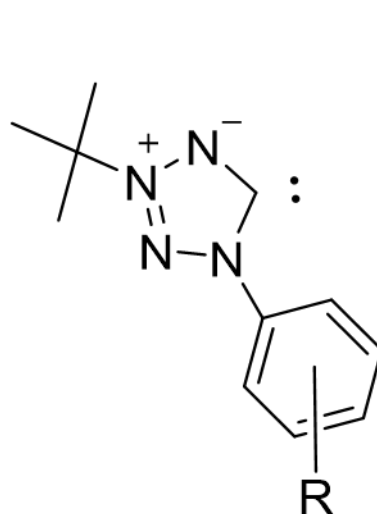
Квантово-химические расчёты



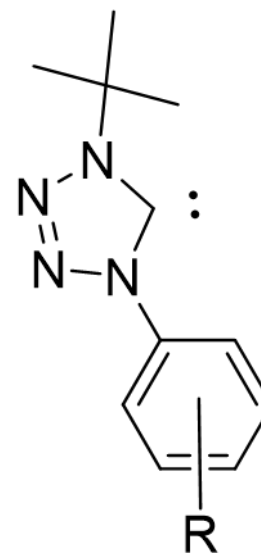
R = H, NO₂, F, Me, 2,4,6-Me₃

ΔG , ккал/моль	0	-1.3 ÷ 1.7
------------------------	---	------------

Квантово-химические расчёты

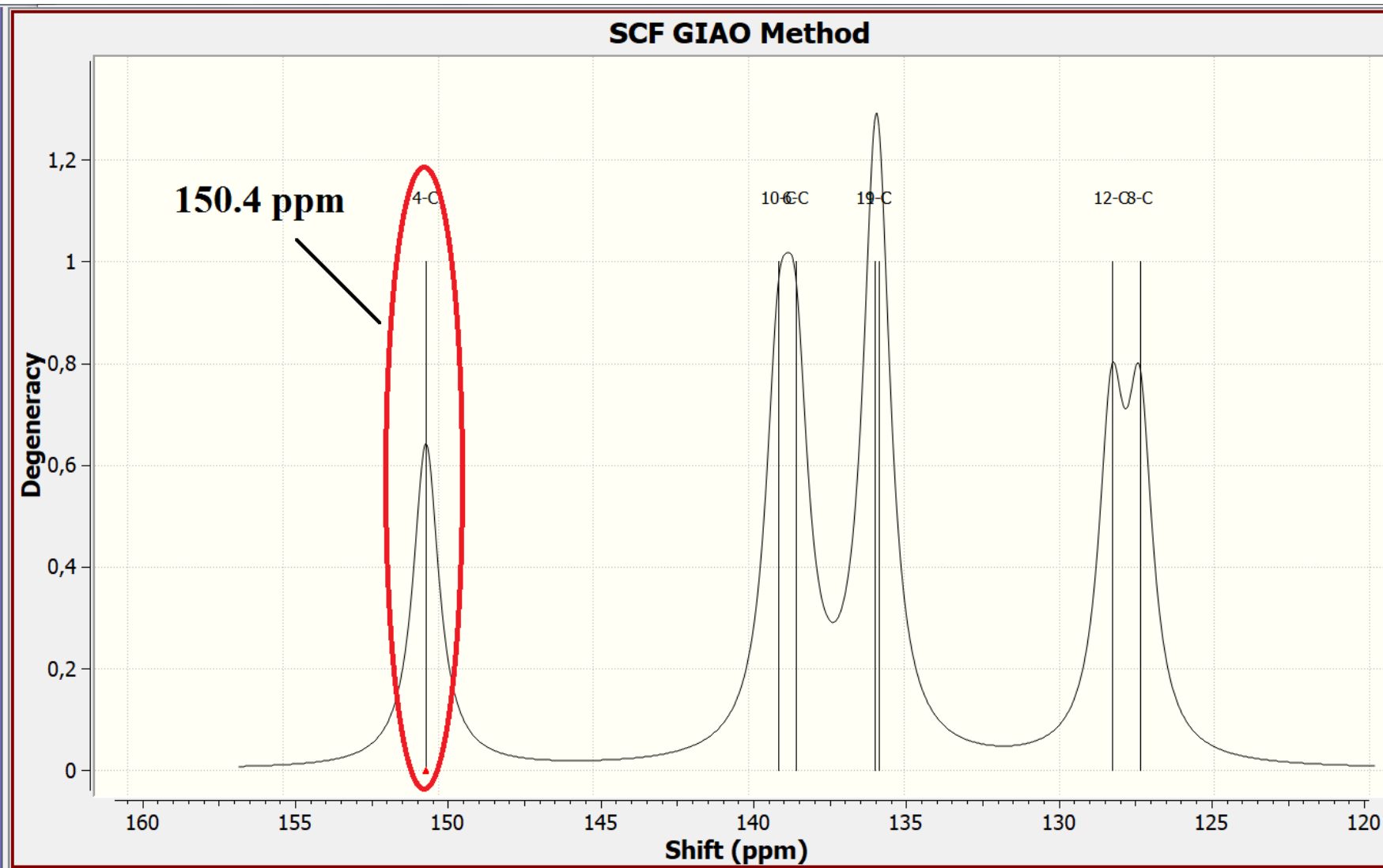
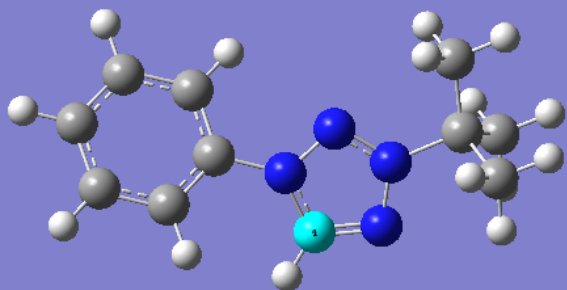


R = H, NO₂, F, Me, 2,4,6-Me₃



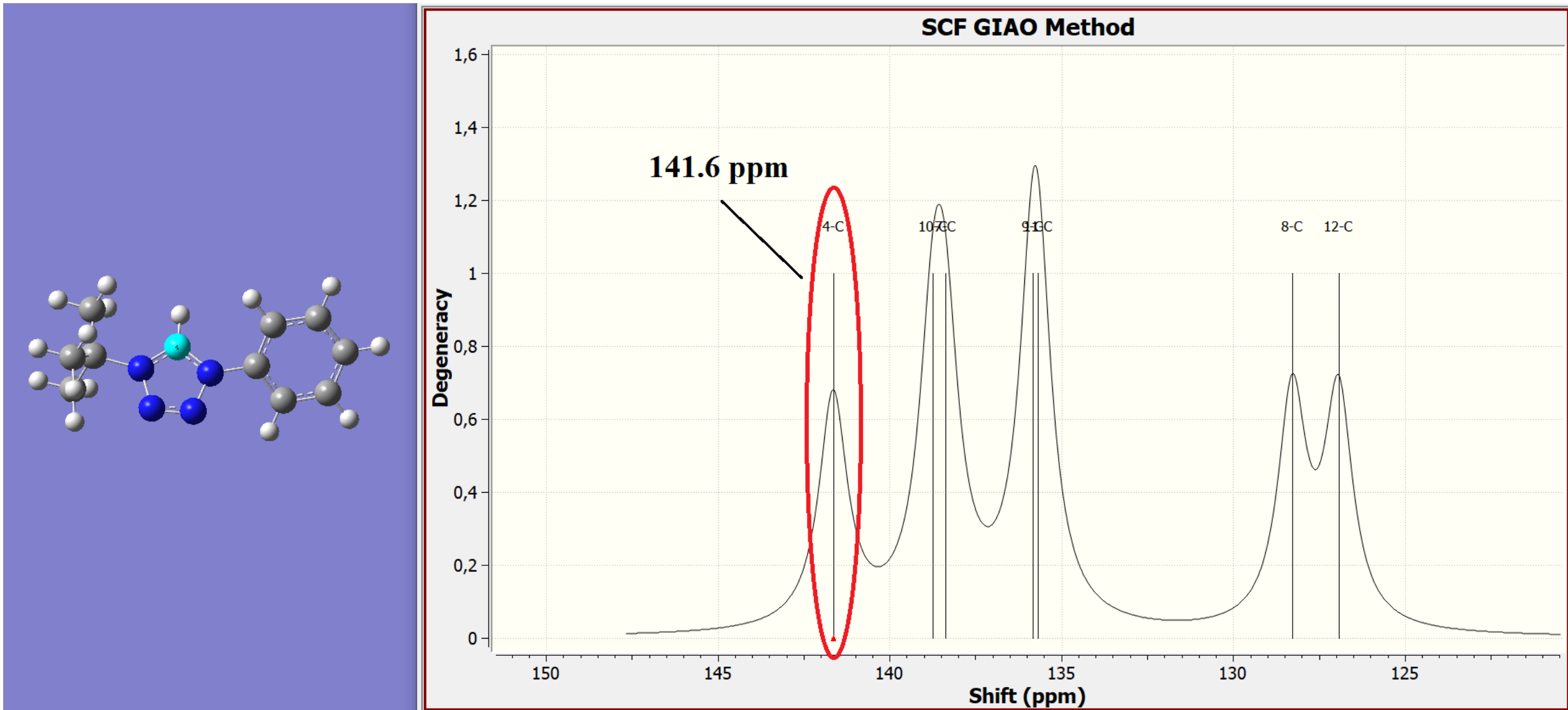
ΔG , ккал/моль	0	-15.58 ÷ -15.56
δ	-0.52 ÷ -0.31	-0.75 ÷ -0.46
μ , Д	4.44 ÷ 7.55	0.87 ÷ 6.36

Квантово-химические расчёты



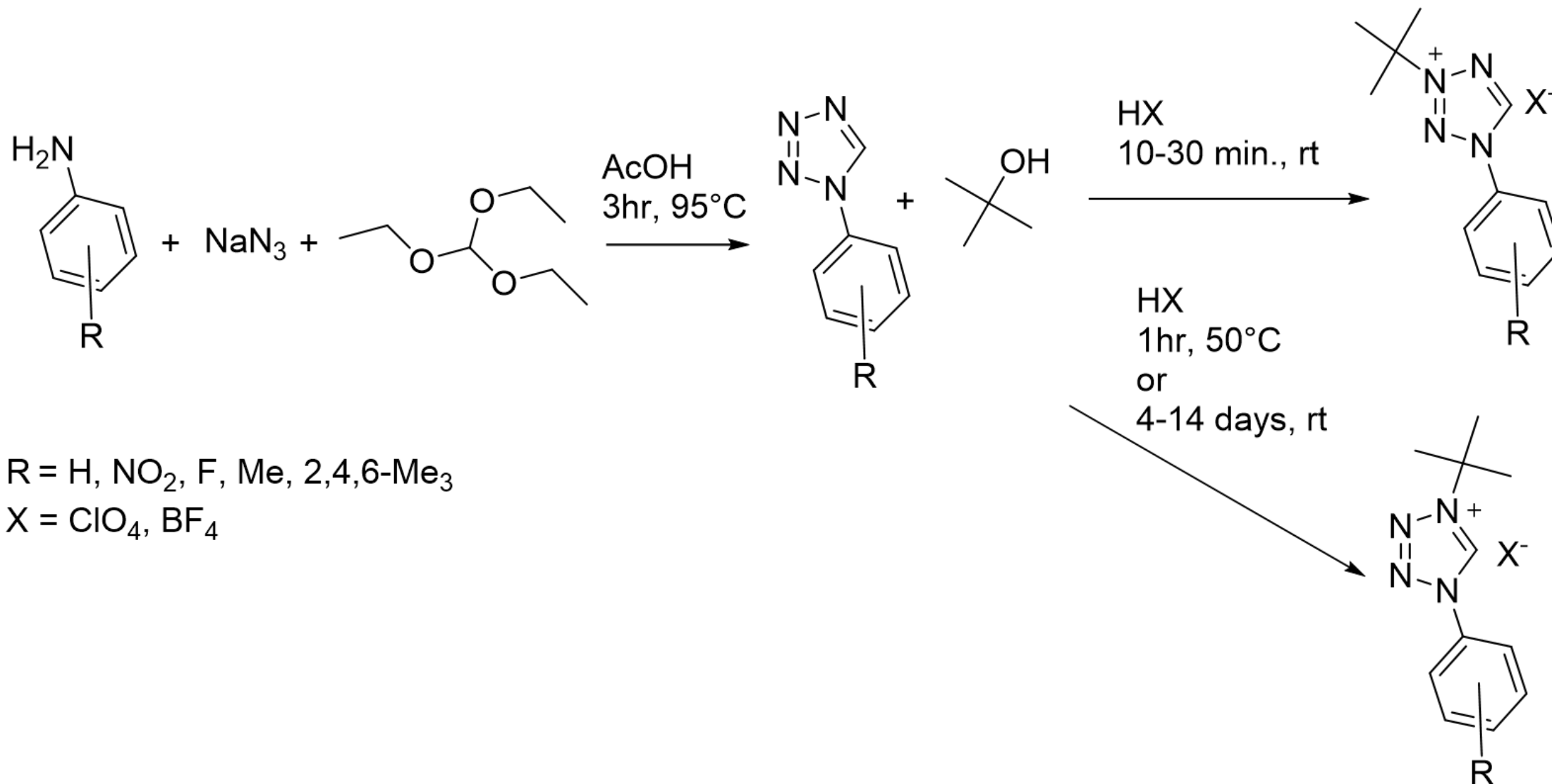
B3LYP/6-311G+(2d, p) GIAO.

Квантово-химические расчёты

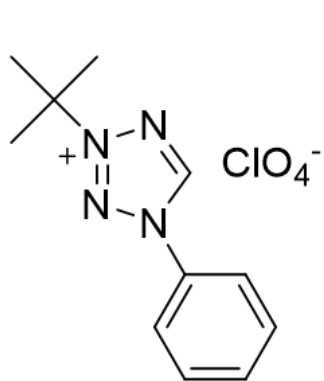


B3LYP/6-311G+(2d, p) GIAO.

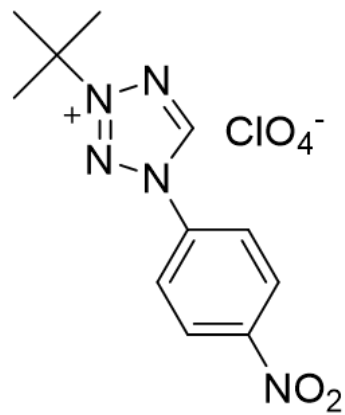
Препаративный синтез тетразолиевых солей



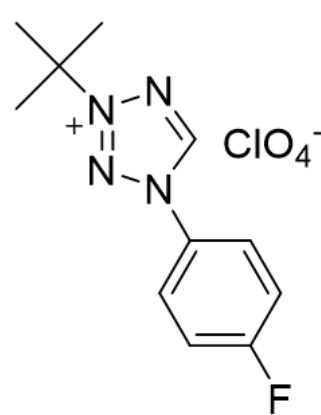
Соли 1,3-тетразолия



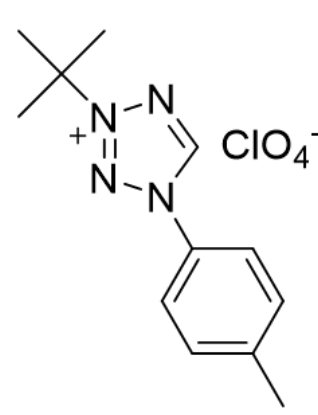
56%



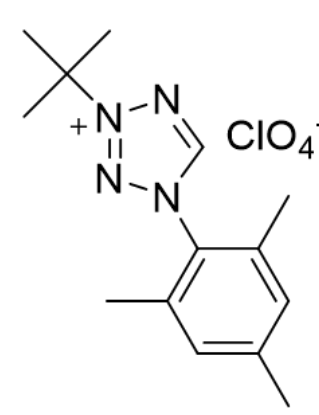
24%



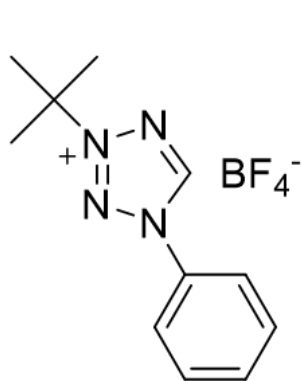
34%



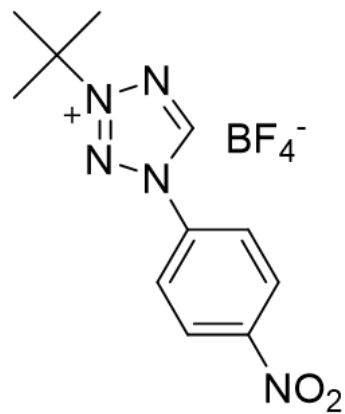
38%



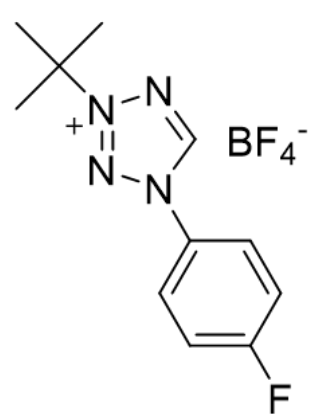
44%



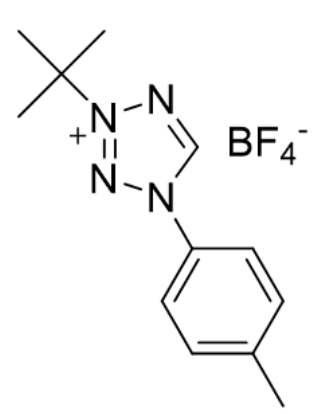
50%



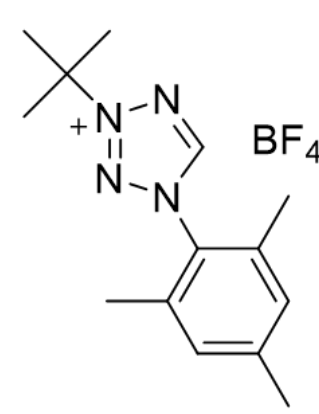
26%



32%

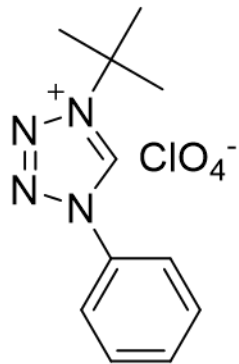


26%

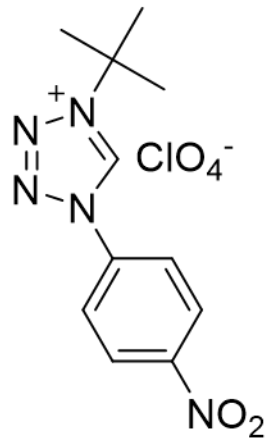


40%

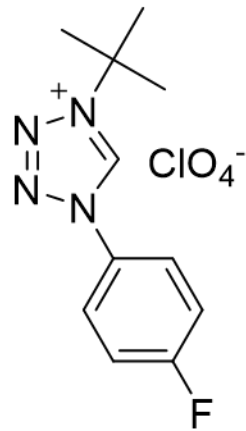
Соли 1,4-тетразолия



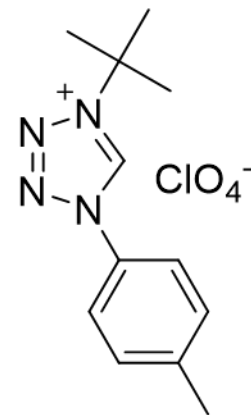
88%



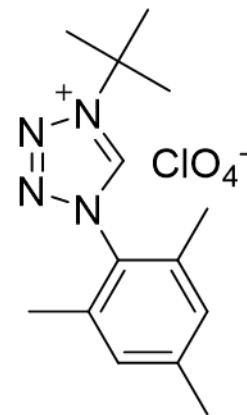
37%



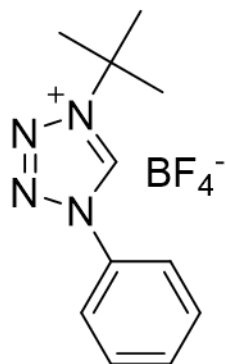
40%



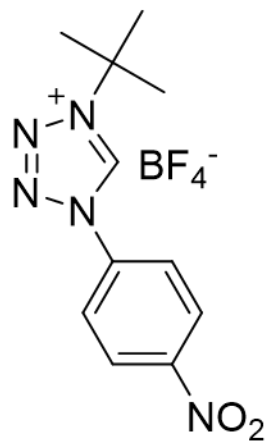
52%



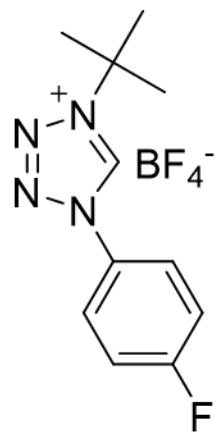
84%



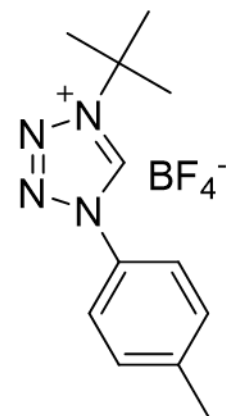
80%



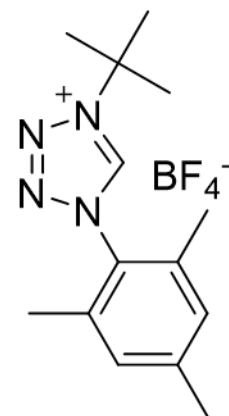
41%



39%



49%

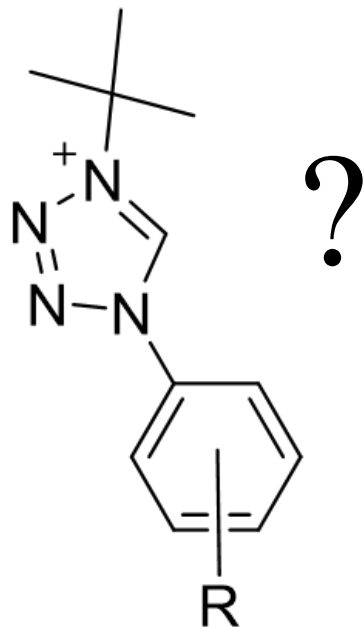


78%

Сравнение сдвигов ЯМР ^{13}C

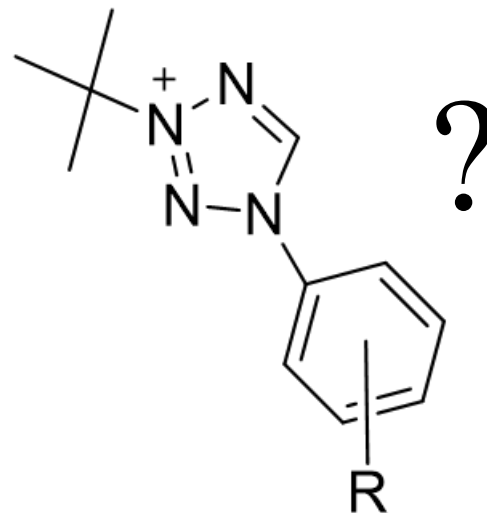
Продукты первой
стадии:

$\delta = 147\text{-}150$ м.д

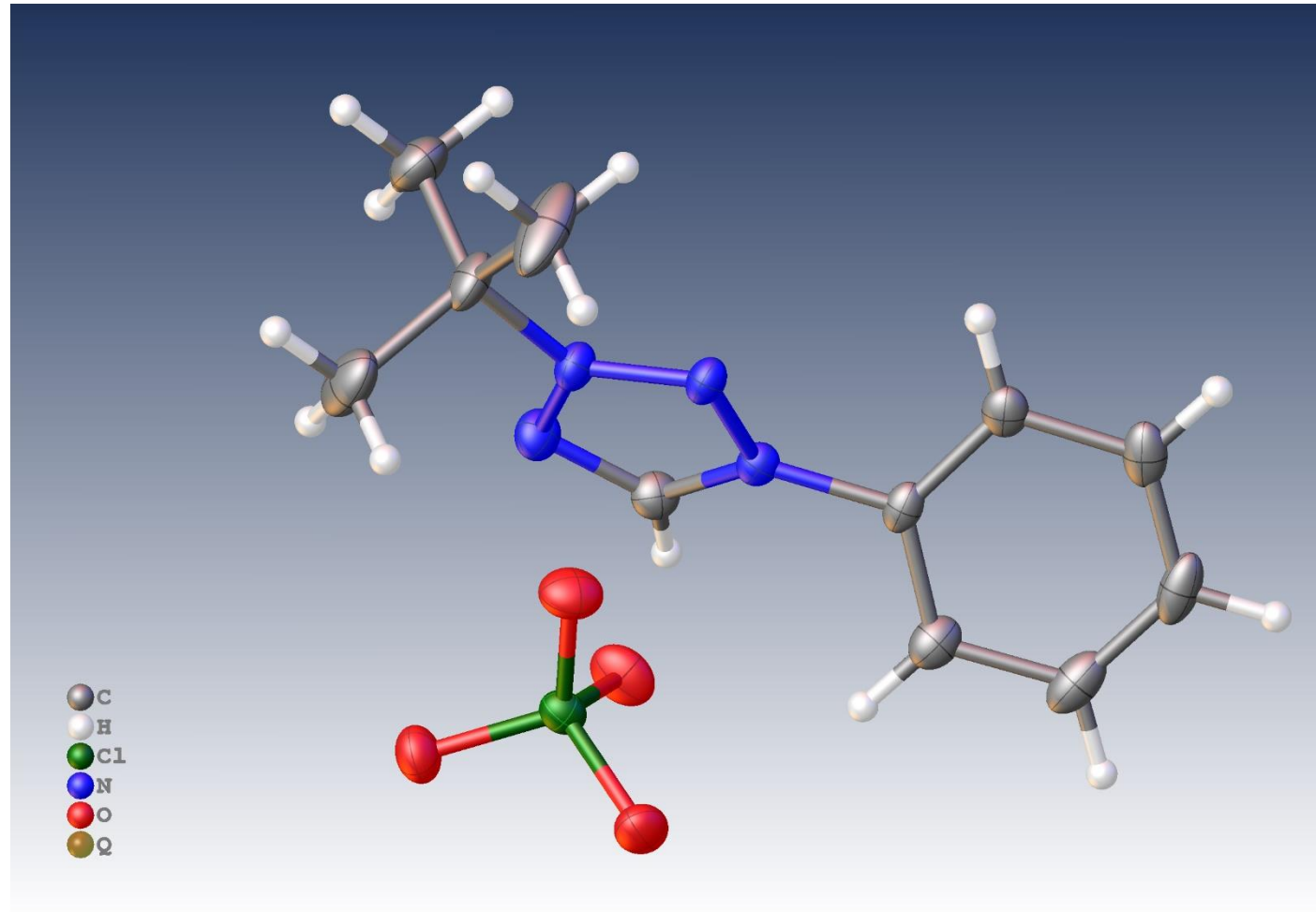


Продукты второй
стадии:

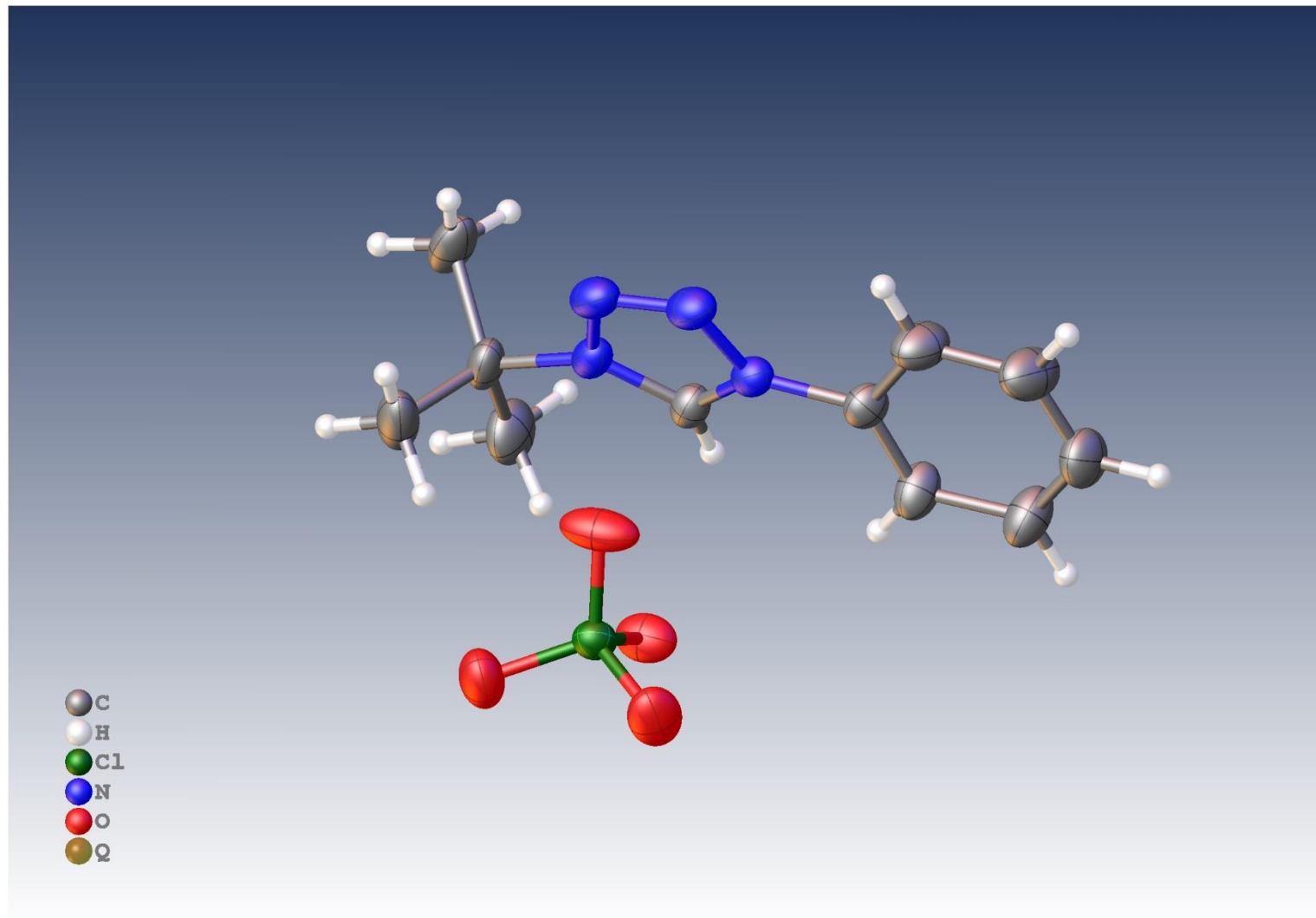
$\delta = 153\text{-}157$ м.д



РСА перхлората 3-*трет*-бутил-1-фенил-1Н-тетразолия



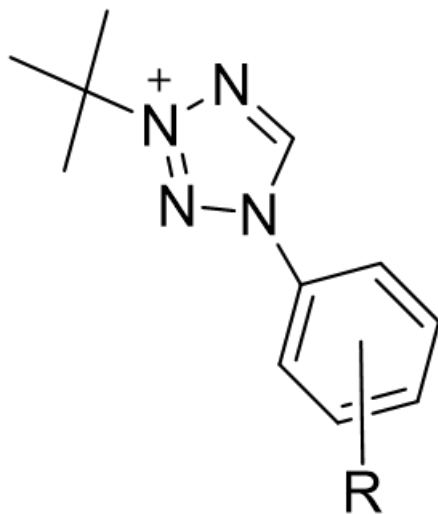
РСА перхлората 4-*трет*-бутил-1-фенил-1*H*-тетразолия



Сравнение сдвигов ЯМР ^{13}C

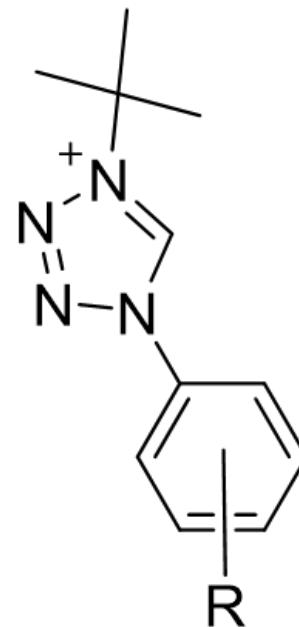
Продукты первой
стадии:

$\delta = 147\text{-}150$ м.д

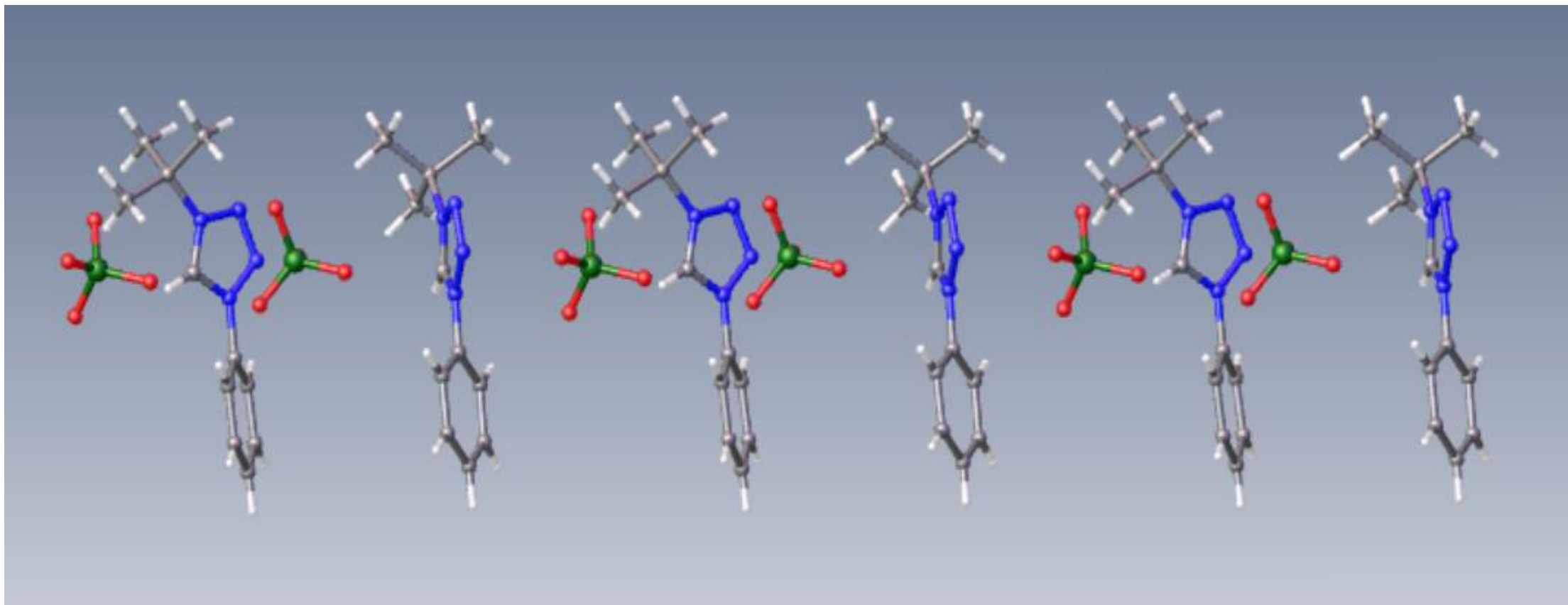


Продукты второй
стадии:

$\delta = 153\text{-}157$ м.д



Слой кристаллической решётки

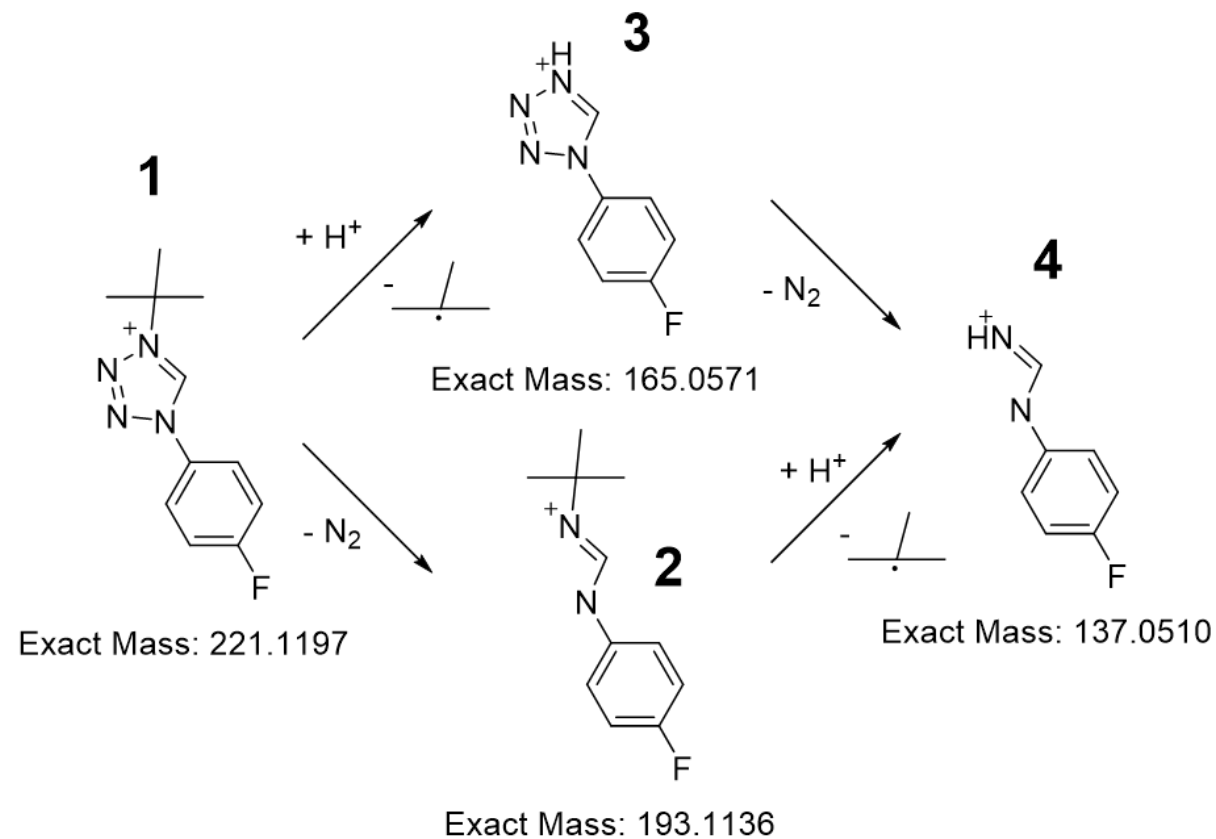
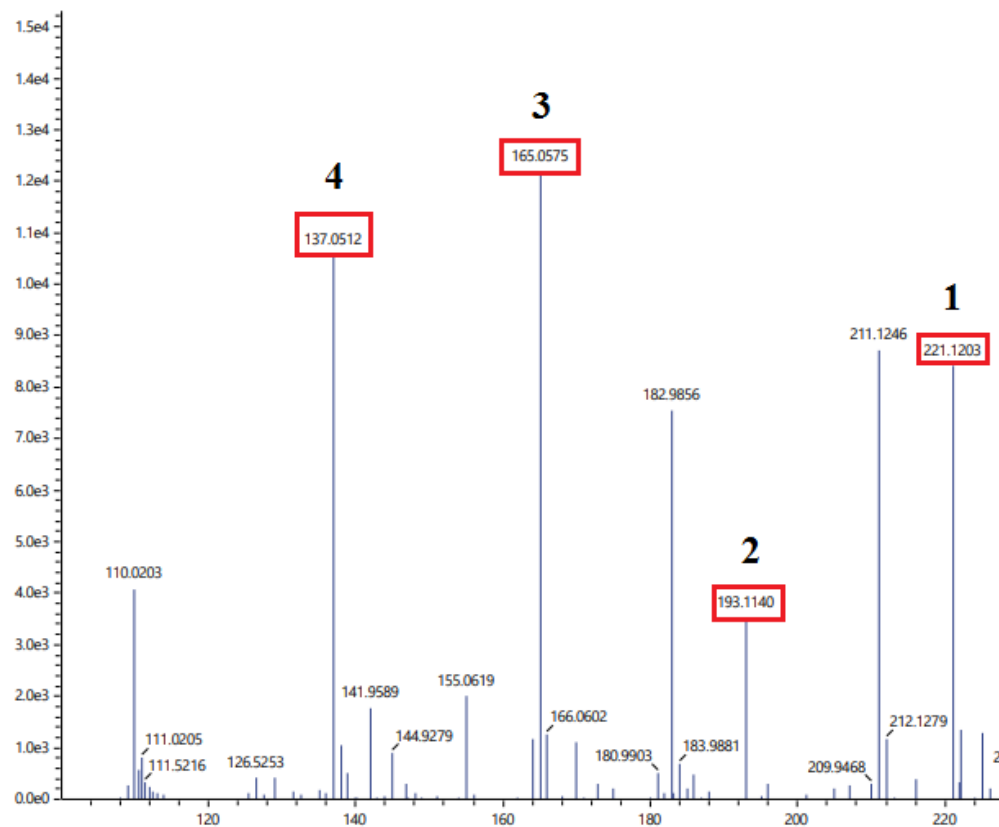


Масс-спектр

Instrument Name: Shimadzu
Nexera X2 LCMS-9030
Sample Name: **МКR72**
Acquired: 28/05/2025
Interface: **ESI**
Nebulizing Gas Flow: 3,0L/min
Heating Gas: On
Heating Gas Flow: 10,0 L/min

Interface heater: On
Interface Temperature: 250 °C
Drying Gas:
Drying Gas Flow: 10,0 L/min
DL Temperature: 250 °C
Heat Block: 400 °C

1:MS(+) RT:[0.600-0.617]-[multiple]



Масс-спектр

Instrument Name: Shimadzu

Nexera X2 LCMS-9030

Sample Name: **МКR43**

Acquired: 28/05/2025

Interface: **ESI**

Nebulizing Gas Flow: 3,0L/min

Heating Gas: On

Heating Gas Flow: 10,0 L/min

Interface heater: On

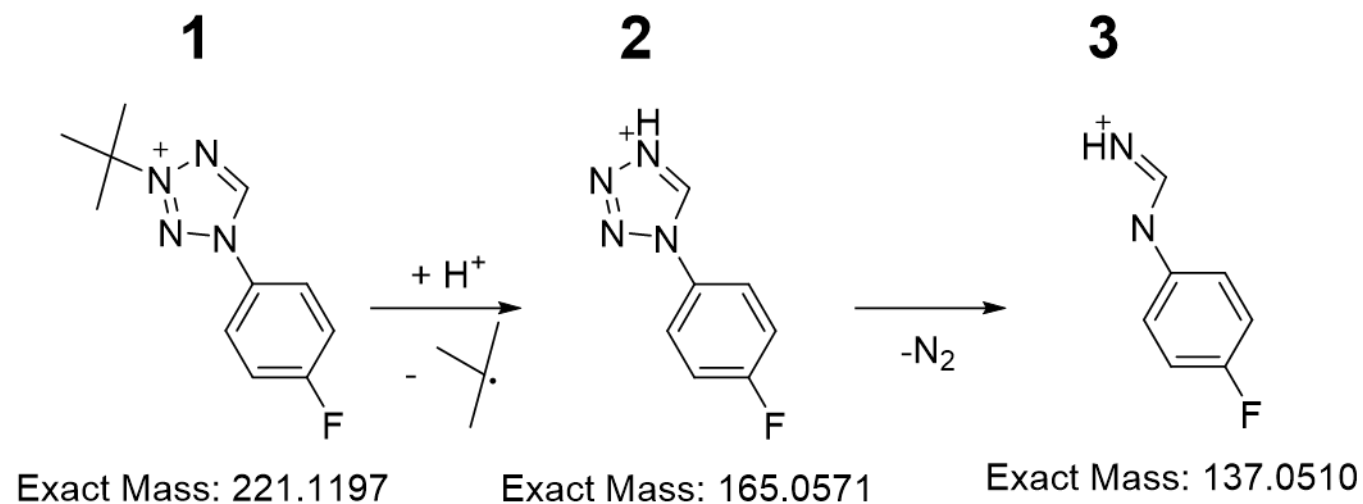
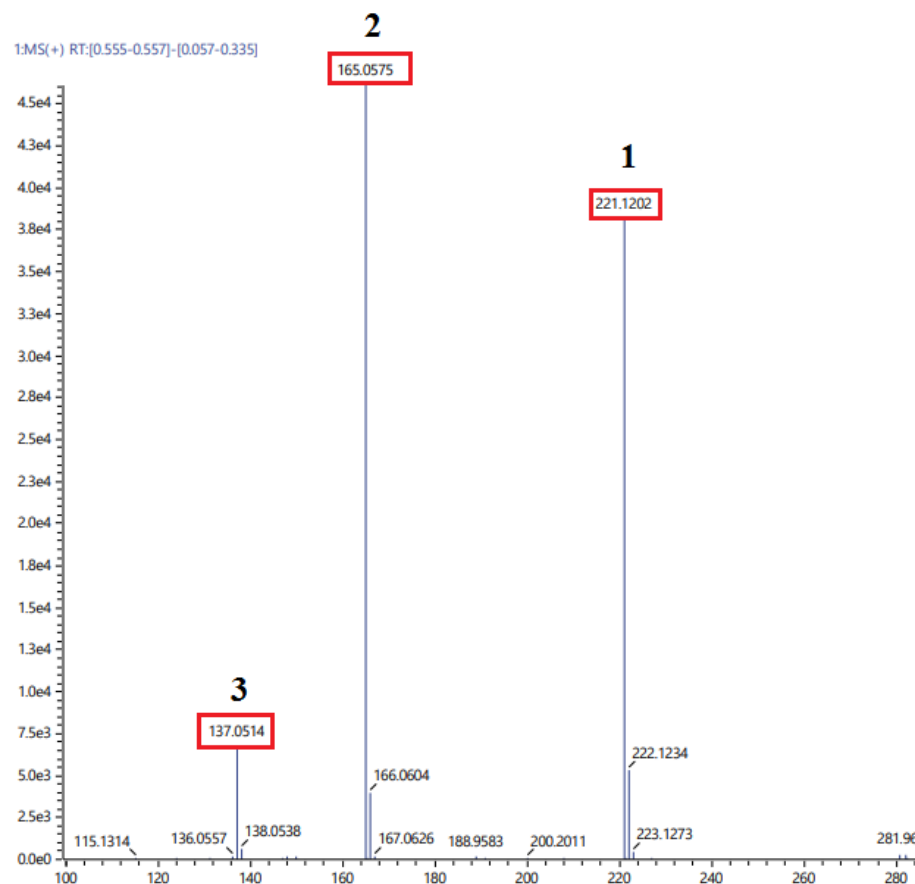
Interface Temperature: 250 °C

Drying Gas:

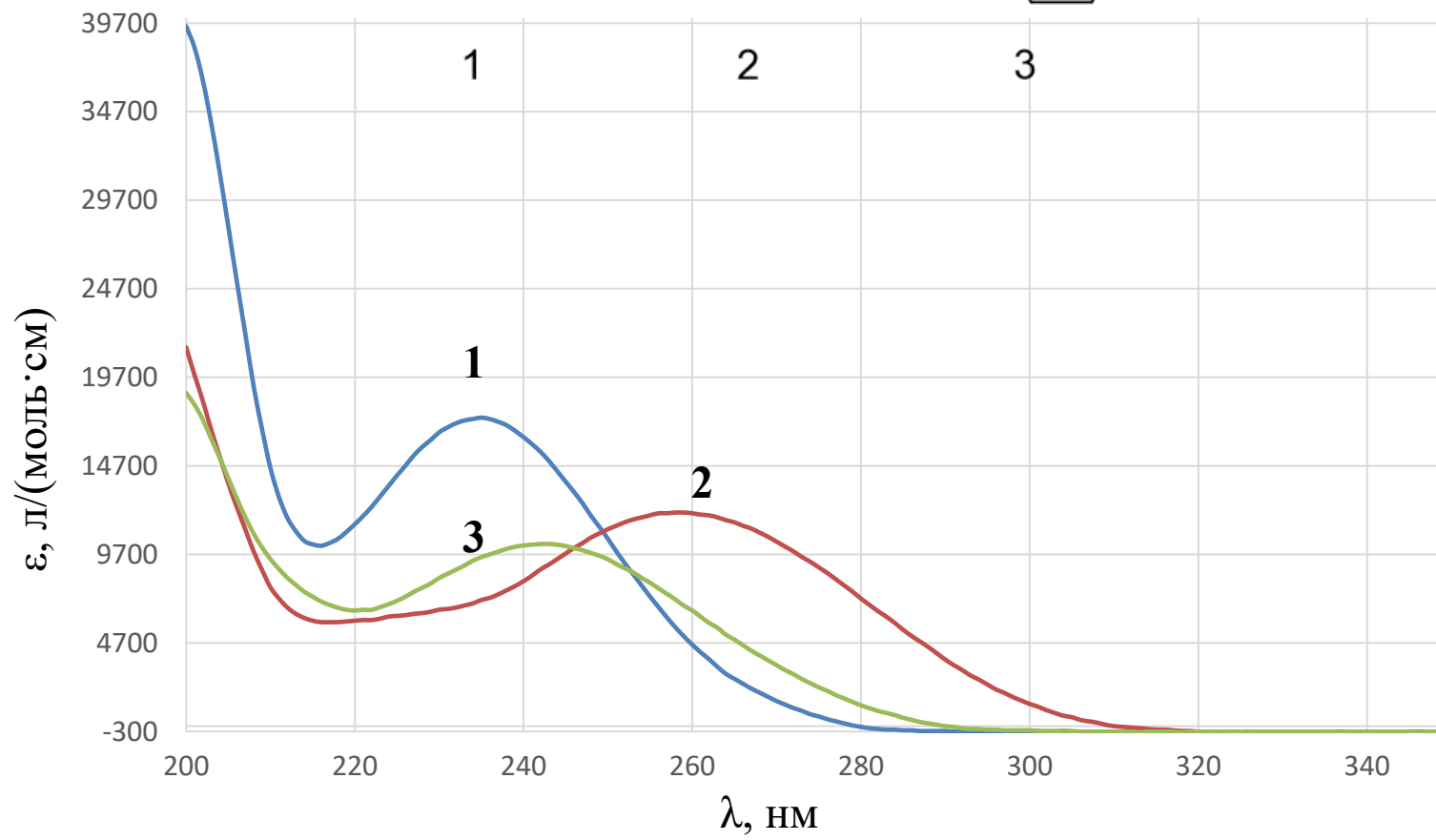
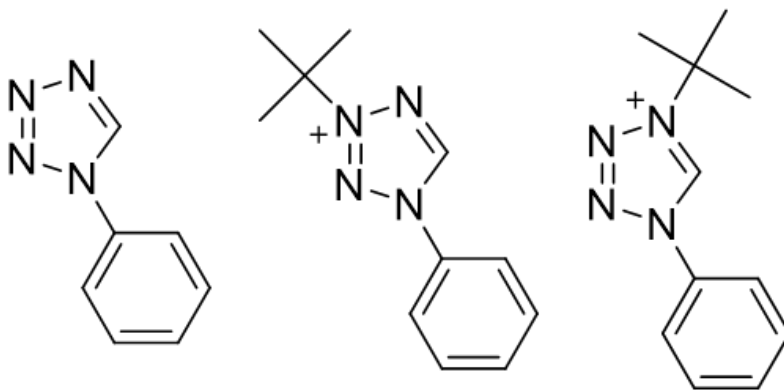
Drying Gas Flow: 10,0 L/min

DL Temperature: 250 °C

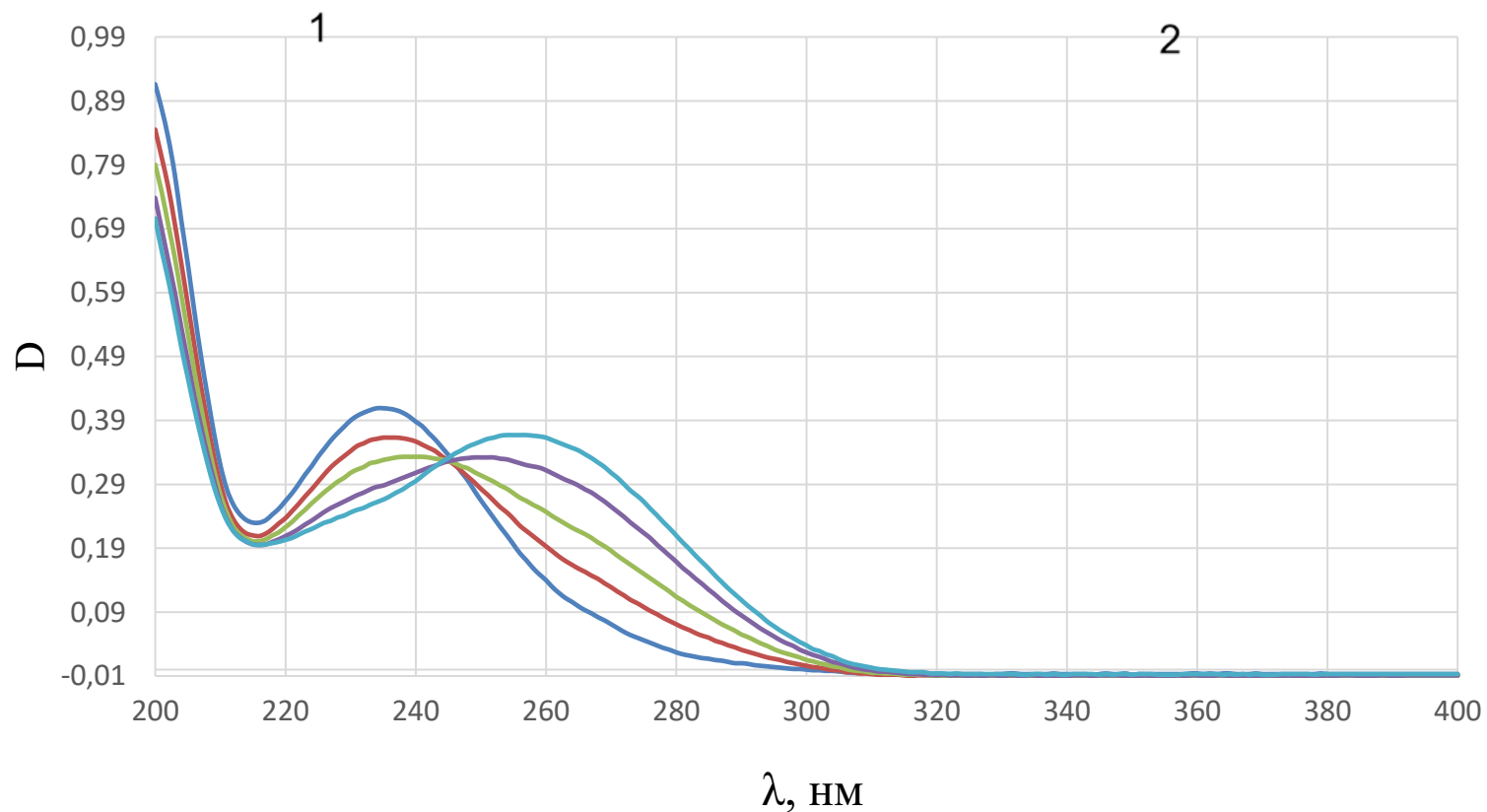
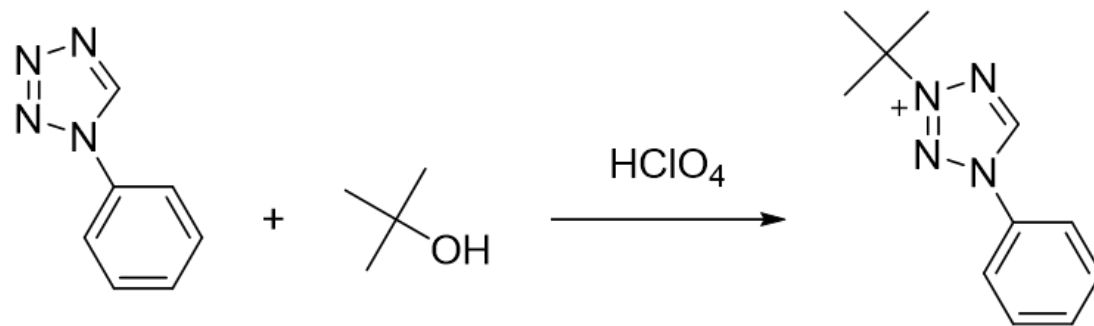
Heat Block: 400 °C



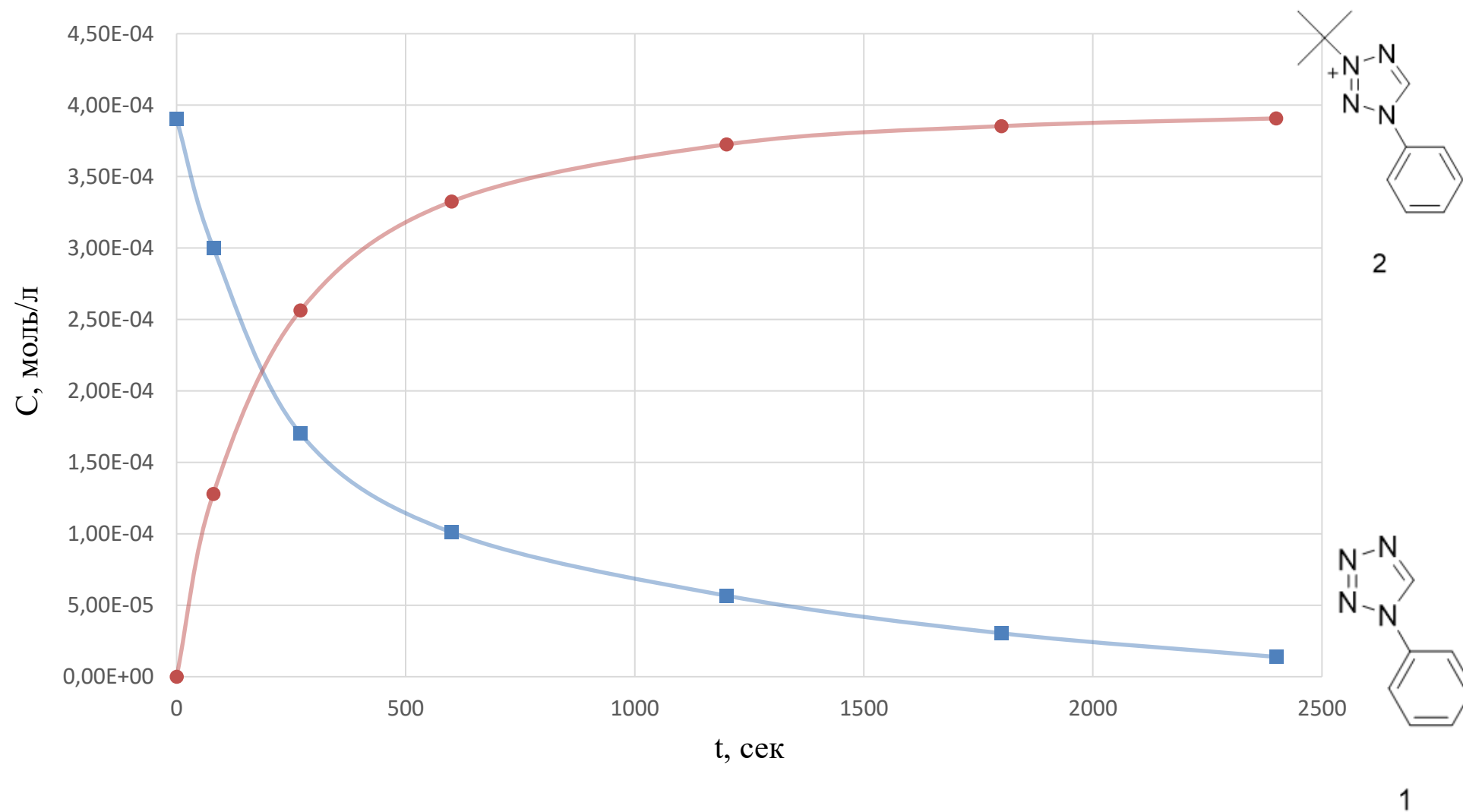
УФ-спектры



Алкилирование 1-фенил-1*H*-тетразола



Зависимость концентрации от времени при 35⁰С



Термодинамические параметры алкилирования

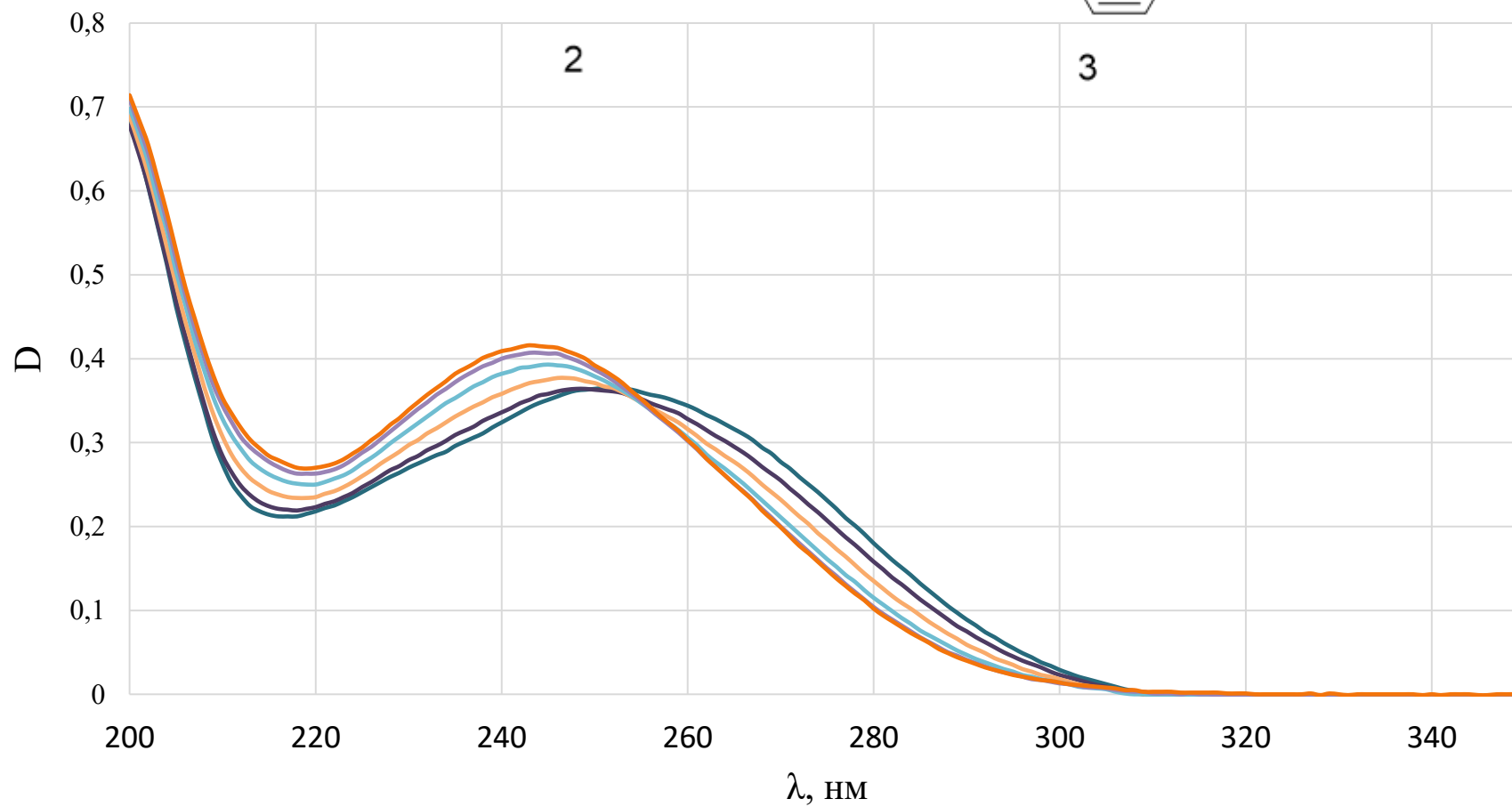
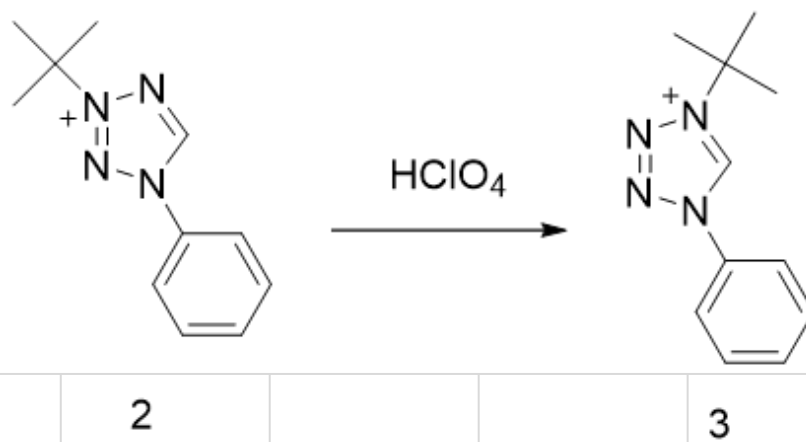
$T, ^\circ\text{C}$	$k_I, \text{с}^{-1}$	$k_{II},$ $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
25	0.617	0.110
32	0.873	0.180
35	1.602	0.227
42	2.136	0.361
45	2.301	0.431

$$E_a \text{ 54 кДж/моль}$$

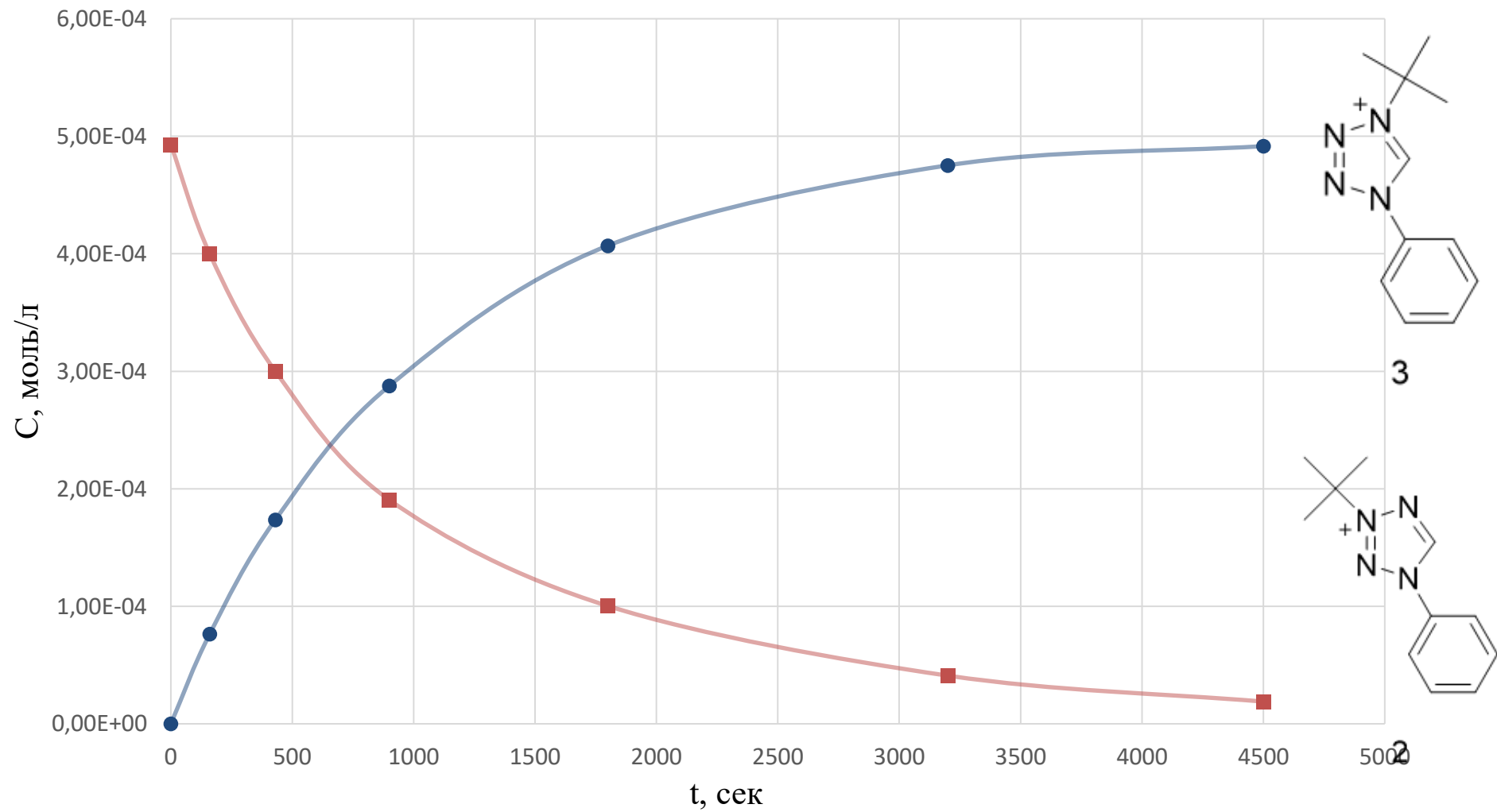
$$\Delta H^\ddagger \text{ 52 кДж/моль}$$

$$\Delta S^\ddagger \text{ - 89 Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

Изомеризация



Зависимости концентрации от времени при 50⁰С



Термодинамические параметры изомеризации

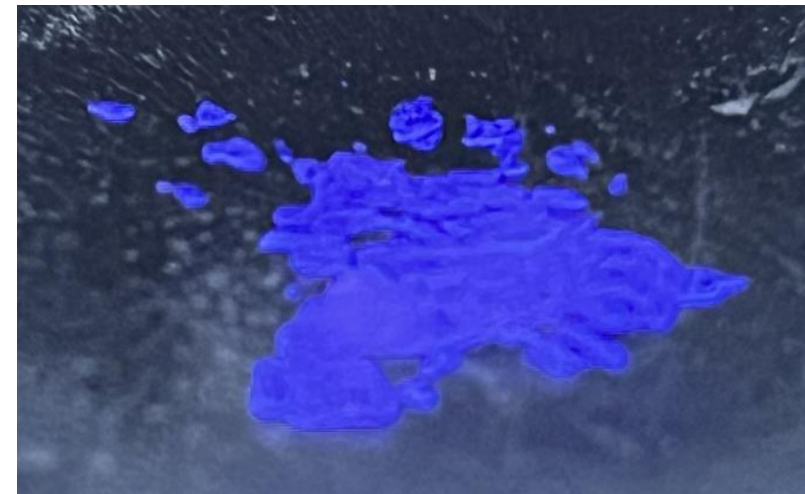
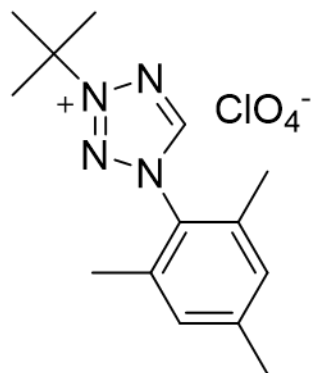
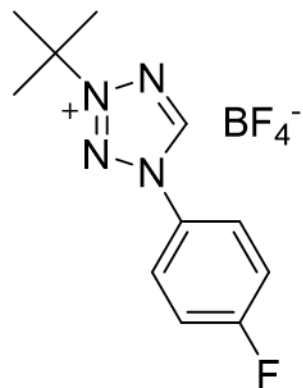
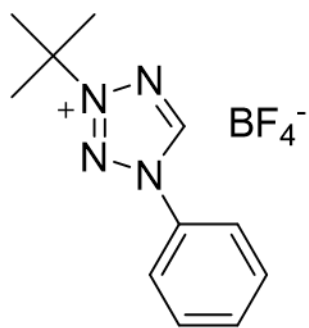
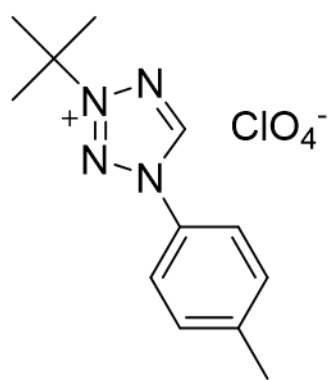
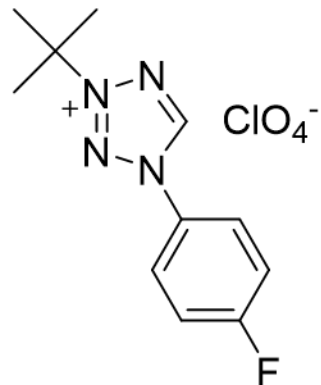
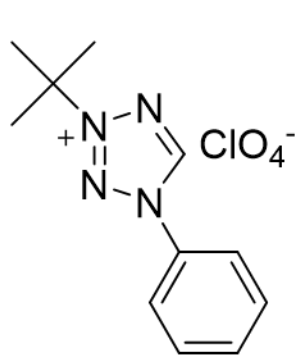
$T, ^\circ\text{C}$	k_I, c^{-1}
33	0.102
45	0.304
50	0.964
55	1.695

$$E_a \text{ 107 кДж/моль}$$

$$\Delta H^\ddagger \text{ 105 кДж/моль}$$

$$\Delta S^\ddagger \text{ 21 Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

Люминесценция



Перхлорат
3-*tert*-бутил-1-фенил-1*H*-
тетразолия

Заключение

В ходе данной работы были проведены исследования методов получения и свойств изомерных тетразолиевых солей и продуктов их химических превращений.

Согласно данным квантово-химических расчётов, изомерные соли тетразолия незначительно различаются по энергии.

Были разработаны методы препаративного синтеза солей 1,3- и 1,4-дизамещённого тетразолия и был проведён синтез двух рядов солей. Структура и состав полученных соединений подтверждена методами ЯМР, HRMS, PCA.

Проведены кинетические исследования алкилирования 1-фенилтетразола в кислотных средах и изомеризации тетразолиевых солей.

Спасибо за внимание