**Зубарев, Вадим Юрьевич.**

## Разработка общего метода синтеза и исследование физико-химических и химических свойств полиядерных гетероциклических соединений с терминальными тетразол-5-ильными фрагментами : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03. - Санкт-Петербург, 1999. - 160 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Зубарев, Вадим Юрьевич

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ \_\_4

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР: «МЕТОДЫ СИНТЕЗА MOHO- И ПОЛИЯДЕРНЫХ NH-ТЕТРАЗОЛИЛЬИЫХ СОЕДИНЕНИЙ»\_7

1.1. Методы получения NH-незамещенных тетразолов\_9

1.1.1. Формирование тетразол-5-ильного цикла с участием азотистоводородной кислоты или ее производных\_9

1.1.2. Получение 5-И-тетразолов диазотированием амидразонов карбоновых кислот\_\_\_\_\_16

1.1.3. Получение S-R-тетразолов модификацией структуры других тетразолсодержащих соединений \_\_17

1.2. Методы синтеза полиядерных соединений, содержащих терминальные NH-тетразолильные группы\_\_21

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ \_\_\_\_\_\_\_30

2.1. Полиядерные тетразол-5-ильные производные:к ^\_\_\_\_30

2.1.1. Общая концепция создания полиядернЁщтёгр'аздлсодержащих соединений\_\_!\_!\_\_\_\_\_\_30

2.1.2. Реакция цианоэтилирования, ее механизм и использование \_32

2.1.3. Получение 2-цианоэтильных субстратов для синтеза 2-(тетразол-5-ил)этильных соединений\_\_\_\_\_\_\_36

2.1.4. Физико-химические свойства и строение 2-цианоэтильных производных\_\_\_37

2.1.5. Синтез полиядерных 2-(тетразол-5-ил)этильных соединений\_39

2.1.6. Рентгеноструктурный анализ трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана43

2.1.7. Спектральные свойства полиядерных 2-(тетразол-5-ил)этильных соединений \_\_\_47

2.1.8. Кислотно-основные свойства полиядерных 2-(тетразол-5-ил)этильных соединений\_\_\_51

2.1.9. Исследование газофазной кислотности полиядерных тетразолов\_51

2.2. Исследование взаимного внутримолекулярного влияния тетразол-5-ильных фрагментов на примере а, са-щл( 1 Я-тетразол-5-ил)алканов\_56

2.2.1. Синтез а, ¿у-ди(Ш-тетразол-5-ил)алканов\_56

2.2.2. Спектральные характеристики <2,бУ-ди(Ш-тетразол-5-ил)алканов\_59

2.2.3. Кислотно-основные свойства а, й>ди(1Я-тетразол-5-ил)алканов\_65

2.2.4. Взаимное сопоставление констант кислотной диссоциации и оценка влияния терминальных групп на кислотность в рядах а, ¿>ди(Ш-тетразол-5-ил)алканов и двухосновных предельных карбоновых кислот\_71

2.2.5. Газофазная кислотность а, й>-ди( 1 /7-тетразол-5-ил)алканов и двухосновных предельных карбоновых кислот\_77

2.2.6. Сопоставление констант кислотной диссоциации а, £>-ди( 1 Я-тетразол-5-ил)алканов и двухосновных предельных карбоновых кислот со значениями

их газофазной кислотности\_\_\_\_

2.3. Модификация структуры 1,5-ди(тетразол-5-ил)-3-оксапентана\_84

2.3.1. Модификация многоосновных >Ш-тетразолильных субстратов\_84

2.3.2. Алкилирование 1,5-ди(тетразол-5-ил)-3-оксапентана этилхлорацетатом87

2.3.3. Селективные способы модификации структуры 1,5-ди(тетразол-5-ил)-3-оксапентана\_89

2.3.4. Синтез тетразолсодержащих аналогов 12-краун-4\_90

2.3.5. Конформационный анализ 4,13-диокса-1,7,8,9,17,18,19,20-октаазатрицикло[14.2.1.17'10]икоза-8Д0(20),16(19)Д7-тетраена\_91

2.3.6. Рентгеноструктурные исследования тетразолсодержащих макроциклов94 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ \_\_112

3.1. Приборы и материалы \_\_\_\_\_\_\_\_

3.2. Синтез 2-цианоэтильных производных\_112

3.3. Синтез 2-(тетразол-5-ил)этильных производных\_117

3.4. Синтез а,<гьди(1//-тетразол-5-ил)алканов\_120

3.5. Взаимодействие 1,5-ди(тетразол-5-ил)-3-оксапентана с электрофильными агентами \_\_\_\_121

3.6. Рентгеноструктурные исследования \_124

3.7. Потенциометрическое титрование\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_125

3.8. Проведение теоретических расчетов\_129

ВЫВОДЫ\_130

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ\_132

ПРИЛОЖЕНИЯ \_\_