

СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРГИДРИНОВ И ЭПОКСИДОВ

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Ю. М. ЮРКОВА²⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Аннотация. Установлено, что удобным методом получения тетразолсодержащих эпоксидов является алкилирование NH-незамещенных тетразолов и 1-замещенных 5-меркаптотетразолов эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидринов. Показано, что реакция алкилирования с выходом более 90 % протекает как в присутствии оснований в качестве катализатора, так и в их отсутствие при использовании избыточного количества эпихлоргидрина. При этом более предпочтительным в плане образования побочных продуктов и, как следствие, очистки целевых соединений является проведение алкилирования эпихлоргидрином в отсутствие оснований в качестве катализатора. Тетразолилэпоксиды также могут быть получены путем двустадийного процесса, включающего стадии гидроксигромирования тетразолсодержащих алкенов с образованием промежуточных бромгидринов и их последующего дегидробромирования.

Ключевые слова: производные тетразола; функционализация; хлоргидрины; эпоксиды; синтез.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (отдельный проект «Разработка эффективных методов синтеза перспективных для использования в составе энергоемких конденсированных систем тетразолсодержащих эпоксидов», № гос. регистрации 20231505).

Образец цитирования:

Григорьев ЮВ, Юркова ЮМ, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Синтез тетразолсодержащих хлоргидринов и эпоксидов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:36–45.
EDN: QYAIIM

For citation:

Grigoriev YV, Yurkova YM, Grigorieva IM, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole-containing chlorohydrins and epoxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:36–45. Russian.
EDN: QYAIIM

Авторы:

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Юлия Михайловна Юркова – младший научный сотрудник отдела 4 «Трение, смазка и эксплуатационная стойкость материалов».

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

Yulia M. Yurkova, junior researcher at the department 4 «Friction, lubrication and workability of materials».

yu.m.yurkova@gmail.com

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

inna.61@mail.ru

Oleg A. Ivashkevich, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevicho@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

SYNTHESIS OF TETRAZOLE-CONTAINING
CHLOROHYDRINS AND EPOXIDESY. V. GRIGORIEV^a, Y. M. YURKOVA^b, I. M. GRIGORIEVA^a, O. A. IVASHKEVICH^a^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^bV. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
32a Kirava Street, Gomel 246050, Belarus

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

Abstract. The alkylation of NH-unsubstituted tetrazoles and 1-substituted 5-mercaptotetrazoles with epichlorohydrine followed by dehydrochlorination of the resulting chlorohydrins was found to be a convenient method for the preparation of tetrazole-containing epoxides. Alkylation reaction was shown to proceed with a yield more than 90 %, both in the presence of bases as a catalyst and without the catalytic action of bases using excess of epichlorohydrine. Alkylation with epichlorohydrine in the absence of bases as a catalyst is more preferable in terms of formation of by-products and, as a consequence, purification of target compounds. Tetrazole epoxides can also be obtained by a two-step process involving hydroxybromination of tetrazole-containing alkenes to form intermediate bromohydrins and subsequent dehydrobromination of latter.

Keywords: tetrazole derivatives; functionalisation; chlorohydrins; epoxides; synthesis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project «Development of effective methods for the synthesis of tetrazole-containing epoxides promising for use in energy-intensive condensed systems», state registration No. 20231505).

Введение

В настоящее время синтетическая химия как тетразолов, так и эпоксидов активно развивается, что связано с перспективами практического использования этих органических соединений. Так, тетразолы привлекают внимание исследователей благодаря возможности их применения в медицине, сельском хозяйстве, различных отраслях техники. Уникальные свойства тетразольного цикла – термостабильность при высокой энергоёмкости и высоком содержании азота, своеобразные кислотно-основные, комплексообразующие, фотохимические, фармакологические и другие особенности – предопределяют большой интерес к производным тетразола как перспективным многоцелевым материалам [1–9]. Количество научных публикаций, посвященных синтезу и применению производных тетразола, в последние десятилетия устойчиво возрастает. Соединения, содержащие в своем составе эпоксидный фрагмент, являются мономерами для создания полимерных материалов, которые благодаря своим уникальным механическим свойствам, высокой адгезии ко многим основаниям, а также хорошей термической и химической стойкости интенсивно используются на практике (армированные волокнами материалы, клеи общего и специального назначения, высокоэффективные покрытия, герметики и др.). Не менее важные области применения эпоксидов – органический синтез и драг-дизайн [10–15]. Однако в доступной научной литературе сведения о химических соединениях, сочетающих в своей структуре тетразольный и эпоксидный циклы, ограничены лишь несколькими примерами [16–18]. В то же время тетразолсодержащие эпоксиды, включая полимеры на их основе, могут быть перспективны для практического использования, например, в качестве высокоэнергетических связующих, клеев, прекурсоров биологически активных соединений и др.

В продолжение наших исследований в области химии производных тетразола [19–27] настоящая статья посвящена разработке методов получения ранее неизвестных тетразолсодержащих хлоргидринов и эпоксидов.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 (США) при рабочих частотах 499,83 МГц (¹H) и 125,70 МГц (¹³C), в качестве растворителей использовали (CD₃)₂SO и (CD₃)₂CO. ИК-спектры записывали на фурье-ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Для синтетических целей применяли коммерчески доступные растворители и реагенты квалификации не ниже «ч.». Исходные тетразолы – тетразол (**1a**) [28], 5-*трет*-бутилтетразол (**1b**) [29], 5-(пирид-2-ил)тетразол (**1c**) [30], 5-(2-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол (**1d**) [31], 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол (**1e**) [32], 1-фенил-5-меркаптотетразол (**5**) [33], 1-аллил-5-меркаптотетразол (**7**) [33],

5-винил-2-метилтетразол (**11**) [34], 1-аллилтетразол (**13**) [35] – были синтезированы по известным методикам.

Алкилирование NH-незамещенных тетразолов (1с – 1е) эпихлоргидрином в присутствии оснований. К раствору 9,25 г (0,01 моль) эпихлоргидрина в 10 мл ацетона при перемешивании капельно добавляют раствор 0,01 моль NH-незамещенного тетразола (**1с – 1е**) и 1,11 г (0,011 моль) триэтиламина в 10 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и упаривают в вакууме. К остатку добавляют 5 мл H₂O и экстрагируют полученный раствор дихлорметаном (3 × 10 мл). Экстракт промывают водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Согласно данным спектроскопии ЯМР получают смеси соединений **2с – 2е**, **3с – 3е** и **4с – 4е** в виде бледно-желтых вязких жидкостей.

Смесь 1-хлор-3-(тетразол-2-ил)пропан-2-ола (2а) и 1-хлор-3-(тетразол-1-ил)пропан-2-ола (3а). Смесь 1,4 г (0,02 моль) тетразола (**1а**) и 8,0 г (0,086 моль) эпихлоргидрина перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании процесса избыток эпихлоргидрина отгоняют в вакууме при минимальной температуре. К остатку добавляют 50 мл тетрагидрофурана, перемешивают и фильтруют полученную смесь. После упаривания фильтрата в вакууме получают 2,6 г (81 %) смеси соединений **2а** и **3а** в виде бледно-желтой вязкой жидкости. По данным спектроскопии ЯМР, содержание в смеси 1-изомера составляет 60 %, 2-изомера – 40 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 3,68–3,83 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,29–4,31 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,47–4,52 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,62–4,93 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,98 (уш. с, 1H, OH, N²-изомер), 5,14 (уш. с, 1H, OH, N¹-изомер), 8,73 (с, H, CH_{Tz}, N²-изомер), 9,12 (с, 1H, CH_{Tz}, N¹-изомер). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 47,9, 48,1, 52,7, 57,5, 71,2, 71,3, 146,1, 154,8.

Смесь 1-((5-трет-бутил)тетразол-2-ил)-3-хлоропропан-2-ола (2б) и 1-((5-трет-бутил)тетразол-1-ил)-3-хлоропропан-2-ола (3б). Смесь 1,0 г (0,008 моль) 5-трет-бутилтетразола (**1б**) и 6,0 г (0,06 моль) эпихлоргидрина перемешивают при температуре 60 °C в течение 10 ч (до полного растворения 5-трет-бутилтетразола). По окончании процесса реакцию смесь упаривают в вакууме и получают 1,56 г (89 %) смеси соединений **2б** и **3б** в виде желтой вязкой жидкости. Содержание в смеси 1-изомера составляет 28 %, 2-изомера – 72 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 1,38 (с, 9H, *t*-Bu, N²-изомер), 1,50 (с, 9H, *t*-Bu, N¹-изомер), 3,69–3,89 (м, 2H, CH₂Cl, смесь изомеров), 4,44–4,49 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,54–4,60 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,68–4,82 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,94 (д, 1H, OH, N²-изомер), 5,02 (д, 1H, OH, N¹-изомер). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 30,6, 30,7, 30,8, 33,1, 48,3, 48,6, 53,5, 57,5, 71,4, 71,7, 163,5, 175,8.

Смесь 1-хлор-3-(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)пропан-2-ола (2с) и 1-хлор-3-(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)пропан-2-ола (3с). Смесь 7,4 г (0,08 моль) эпихлоргидрина и 0,735 г (0,005 моль) 5-(пиридин-2-ил)тетразола (**1с**) перемешивают при комнатной температуре до образования гомогенного раствора (около 48 ч). По окончании процесса к реакционной смеси добавляют 50 мл гексана, интенсивно перемешивают в течение 10 мин. Нижний слой отделяют и растворяют в 10 мл дихлорметана. Полученный раствор промывают водным раствором гидрокарбоната натрия, водой, сушат над сульфатом натрия, фильтруют и упаривают растворитель в вакууме. В итоге получают 0,91 г (75 %) смеси соединений **2с** и **3с** в виде желтой вязкой жидкости. Содержание в смеси 1-изомера составляет 40 %, 2-изомера – 60 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 3,75–3,84 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 4,43–4,49 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,57–4,63 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,90–5,01 (м, 1H, OH, смесь изомеров), 5,11–5,24 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 7,50–8,81 (м, 4H, Py). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 48,2, 48,5, 52,9, 58,0, 71,4, 71,8, 124,2, 126,3, 126,7, 127,6, 139,0, 140,0, 146,7, 148,9, 151,3, 151,9, 154,5, 166,5.

Смесь 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-2-ил)пропан-2-ола (2е) и 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-1-ил)пропан-2-ола (3е). Смесь 1,18 г (0,005 моль) 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразола (**1е**) и 8,0 г (0,086 моль) эпихлоргидрина перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании процесса реакцию смесь упаривают в вакууме. Остаток (вязкую желтую жидкость) растворяют в 50 мл дихлорметана. Полученный раствор промывают водой, 5 % водным раствором гидрокарбоната натрия, снова водой, сушат над сульфатом магния и упаривают в вакууме. В итоге получают 1,5 г (91 %) смеси соединений **2е** и **3е**. Содержание в смеси 1-изомера составляет 40 %, 2-изомера – 60 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. ((CD₃)₂CO): 2,30 (с, 3H, CH₃, N²-изомер), 2,32 (с, 3H, CH₃, N¹-изомер), 3,48–3,74 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 3,89–3,91 (м, 1H, OH, смесь изомеров), 4,03–4,09 (м, 1H, CH, N²-изомер), 4,25–4,31 (м, 1H, CH, N¹-изомер), 4,69–4,86 (м, 2H, CH₂, смесь изомеров), 7,04–7,83 (м, 8H, арил). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 22,0, 22,1, 47,9, 48,0, 51,8, 57,2, 71,0, 71,3, 128,4, 129,1, 129,4, 130,4, 130,5, 130,8, 131,1, 131,9, 132,1, 132,5, 133,2, 133,4, 157,2, 167,0.

1-Хлор-3-((1-фенилтетразол-5-ил)тио)пропан-2-ол (6). Метод 1. К раствору 4,45 г (0,025 моль) 1-фенил-5-меркаптотетразола (**5**) и 3,54 г (0,035 моль) триэтиламина в 70 мл ацетона при перемешивании капельно добавляют 3,24 г (0,035 моль) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивают при

комнатной температуре в течение 5 ч. По окончании процесса реакцию смесь упаривают в вакууме при температуре не выше 50 °С. Остаток растворяют в 50 мл хлороформа, полученный раствор промывают 5 % водным раствором гидрокарбоната натрия, водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Получают 6,4 г (95 %) соединения **6** в виде бледно-желтой вязкой жидкости с характерным «серным» запахом.

Метод 2. К 5,0 г (0,054 моль) эпихлоргидрина при перемешивании и комнатной температуре порционно добавляют 1,78 г (0,01 моль) 1-фенил-5-меркаптотетразола (**5**). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и отгоняют избыток эпихлоргидрина в вакууме. К остатку добавляют 10 мл толуола и снова упаривают в вакууме. Получают 2,7 г (99,8 %) соединения **6** в виде бледно-желтой вязкой жидкости с характерным «серным» запахом. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 3,51–3,80 (м, 4H, $2 \cdot \text{CH}_2$), 4,24–4,30 (м, 1H, CH), 4,96 (д, 1H, OH), 7,64–7,70 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 38,9, 49,7, 71,3, 126,2, 131,8, 132,3, 135,7, 156,2.

1-((Аллилтетразол-5-ил)тио)-3-хлорпропан-2-ол (8). К 5,0 г (0,054 моль) эпихлоргидрина при перемешивании и комнатной температуре порционно добавляют 0,71 г (0,005 моль) 1-аллил-5-меркаптотетразола (**7**), не допуская превышения температуры 30 °С. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 7 ч и упаривают в вакууме при минимальной температуре. К остатку добавляют 5 мл толуола и снова упаривают в вакууме (для удаления остаточного эпихлоргидрина). Получают 1,036 г (88 %) соединения **8** в виде желтой вязкой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3,34–3,71 (м, 4H, $2 \cdot \text{CH}_2$), 3,98–4,04 (м, 1H, CH), 4,98 (д, 2H, CH_2), 5,10 (д, 1H, CH_2), 5,30 (д, 1H, CH_2), 5,75–5,82 (м, 1H, OH), 5,93–6,01 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37,1, 48,0, 49,1, 68,5, 119,3, 130,5, 153,8.

1-Аллил-5-((оксиран-2-илметил)тио)тетразол (9). К перемешиваемой смеси 1,0316 г (0,0044 моль) соединения **7** и 70 мл тетрагидрофурана при температуре 0 °С порционно добавляют 1,2 г (0,0214 моль) мелко растертого гидроксида калия. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. К остатку добавляют 50 мл дихлорметана, органический слой промывают насыщенным раствором хлорида натрия, сушат над сульфатом натрия и упаривают в вакууме. Получают 0,726 г (83 %) соединения **9** в виде бледно-желтой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,70–2,81 (м, 2H, CH_2), 3,31–3,34 (м, 1H, CH), 3,41–3,61 (м, 2H, CH_2), 5,02 (д, 2H, CH_2), 5,19 (д, 1H, CH_2), 5,34 (д, 1H, CH_2), 5,99–6,07 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37,2, 48,6, 51,1, 51,7, 120,9, 132,3, 155,2.

Смесь 2- и 1-(оксиран-2-метил)тетразолов (10а). К раствору 4,875 г (0,03 моль) смеси 1-хлор-3-(тетразол-2-ил)пропан-2-ола (**2а**) и 1-хлор-3-(тетразол-1-ил)пропан-2-ола (**3а**) в 200 мл тетрагидрофурана при перемешивании и комнатной температуре порционно добавляют 8,4 г (0,15 моль) мелко растертого гидроксида калия. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме при минимальной температуре. Получают 3,18 г (84 %) смеси изомеров **10а** в виде бледно-желтой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,62 (дд, 1H, CH_2O , N^1 -изомер), 2,75 (дд, 1H, CH_2O , N^2 -изомер), 2,88–2,92 (м, 1H, CH_2O , смесь изомеров), 3,45–3,49 (м, 1H, CH, N^1 -изомер), 3,50–3,54 (м, 1H, CH, N^2 -изомер), 4,60 (дд, 1H, CH_2 , N^1 -изомер), 4,74 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 4,96 (дд, 1H, CH_2 , N^1 -изомер), 5,07 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 8,77 (с, 1H, CH_{Tz} , N^2 -изомер), 9,13 (с, 1H, CH_{Tz} , N^1 -изомер). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: N^1 -изомер – 46,8, 51,0, 51,5, 145,6; N^2 -изомер – 46,7, 50,8, 56,8, 155,0.

Смесь 5-(*трет*-бутил)-2-(оксиран-2-илметил)тетразола и 5-(*трет*-бутил)-1-(оксиран-2-илметил)тетразола (10б). Смесь 1,73 г (0,008 моль) 1-((5-*трет*-бутил)тетразол-2-ил)-3-хлоропропан-2-ола (**2б**) (72 %) и 1-((5-*трет*-бутил)тетразол-1-ил)-3-хлоропропан-2-ола (**3б**) (28 %) растворяют в 15 мл ацетона. К полученному раствору добавляют раствор 0,48 г (0,012 моль) гидроксида натрия в 1 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Получают 1,3 г (90 %) спектрально чистой смеси изомеров **10б** в виде светло-оранжевой маслянистой жидкости. Содержание в смеси 1-изомера составляет 28 %, 2-изомера – 72 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 1,39 (с, 9H, *t*-Bu, N^2 -изомер), 1,49 (с, 9H, *t*-Bu, N^1 -изомер), 2,72–2,75 (м, 1H, CH_2O , смесь изомеров), 2,87–2,90 (м, 1H, CH_2O , смесь изомеров), 3,48–3,52 (м, 1H, CH, смесь изомеров), 4,57–4,64 (м, 1H, CH_2 , смесь изомеров), 4,91–4,98 (м, 1H, CH_2 , смесь изомеров). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30,3, 30,7, 30,8, 33,0, 33,1, 46,7, 50,8, 51,4, 52,5, 56,4, 56,6, 163,0, 176,2.

Смесь 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)-1-(оксиран-2-илметил)тетразола и 5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)-2-(оксиран-2-илметил)тетразола (10е). К раствору 2,18 г (0,0066 моль) смеси 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-2-ил)пропан-2-ола (**2е**) и 1-хлор-3-(5-(4'-метил-[1,1'-дифенил]-2-ил)тетразол-1-ил)пропан-2-ола (**3е**) в 30 мл ацетона при перемешивании капельно добавляют раствор 0,4 г (0,01 моль) гидроксида натрия в 0,4 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме при температуре не выше 40 °С.

К остатку добавляют 5 мл воды и экстрагируют полученный раствор диэтиловым эфиром (3 × 20 мл). Экстракт сушат над сульфатом натрия и упаривают растворитель в вакууме. Получают 1,73 г (90 %) смеси изомеров **10e** в виде бледно-желтой вязкой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,29 (с, 3H, CH_3 , N^2 -изомер), 2,31 (с, 3H, CH_3 , N^1 -изомер), 2,36 (дд, 1H, CH_2O , N^2 -изомер), 2,56 (дд, 1H, CH_2O , N^1 -изомер), 2,65 (дд, 1H, CH_2O , N^2 -изомер), 2,79 (дд, 3H, CH_3 , N^1 -изомер), 2,86–2,88 (м, 1H, CH, N^2 -изомер), 3,34–3,37 (м, 1H, CH, N^1 -изомер), 3,86 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 4,01 (дд, 1H, CH_2 , N^2 -изомер), 4,68 (дд, 1H, CH_2 , N^1 -изомер), 7,04–7,80 (м, 8H, Ar, смесь изомеров). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22,0, 22,1, 46,5, 46,6, 50,5, 50,7, 51,0, 56,4, 124,6, 125,1, 128,4, 128,5, 129,1, 129,5, 130,4, 130,8, 131,1, 131,2, 131,9, 132,1, 132,2, 132,3, 132,4, 132,5, 133,2, 133,4, 138,1, 138,3, 139,6, 139,8, 143,8, 144,0, 156,8, 167,2.

5-(Оксиран-2-илметил)-2-метилтетразол (12). К раствору 0,425 г (0,003 83 моль) 5-винил-2-метилтетразола (**11**) в смеси 20 мл воды и 10 мл *трет*-бутанола при комнатной температуре небольшими порциями в течение 5 мин добавляют 0,751 г (0,004 22 моль) *N*-бромсукцинимид. Реакционную смесь перемешивают при температуре 40 °С в течение 1 ч, затем охлаждают до 5 °С, добавляют раствор 0,46 г (0,011 5 моль) гидроксида натрия в 5 мл воды и перемешивают еще 1 ч. Полученный раствор экстрагируют хлороформом (3 × 15 мл). Органический слой сушат над сульфатом магния, фильтруют и отгоняют хлороформ в вакууме. Получают 0,248 г (51,1 %) соединения **12** в виде светло-оранжевой вязкой жидкости. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3,24–3,34 (м, 2H, CH_2), 4,24–4,25 (т, 1H, CH), 4,36 (с, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 39,5 (CH_3), 43,5 (CH_2), 47,3 (CH), 162,9 (Tz).

Эпоксидирование 1-аллилтетразола (13). В смеси, состоящей из 20 мл *трет*-бутанола и 40 мл воды, растворяют 1 г (0,009 моль) 1-аллилтетразола. К полученному раствору добавляют 2,08 г (0,012 моль) *N*-бромсукцинимид. Реакционную смесь перемешивают при температуре 60 °С в течение 2 ч, затем охлаждают до 5 °С, добавляют раствор 1,08 г (0,027 моль) гидроксида натрия в 10 мл воды и перемешивают еще 1 ч. По окончании процесса реакционную смесь экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл), экстракт сушат над сульфатом магния, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме. Получают 0,98 г светло-желтой жидкости, которая согласно данным спектроскопии ЯМР содержит 75 % 1-(оксиран-2-илметил)тетразола (**14**) и 25 % исходного 1-аллилтетразола (**13**). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 2,60–2,61 (м, 1H, CH_2O), 2,85–2,86 (м, 1H, CH_2O), 3,43–3,46 (м, 1H, CHO), 4,50–4,54 (м, 1H, CH_2), 4,87–4,91 (м, 1H, CH_2), 9,41 (с, 1H, $\text{H}_{\text{аром}}$)¹. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44,9, 49,1, 49,4, 144,3².

Результаты и их обсуждение

Известно, что удобным и широко используемым в органической химии способом формирования эпоксидного цикла является внутримолекулярная циклизация галогенгидринов по Вильямсону в присутствии оснований [36] (рис. 1).

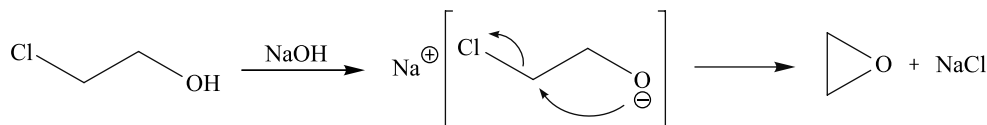


Рис. 1. Механизм внутримолекулярной циклизации галогенгидринов
Fig. 1. Mechanism of intramolecular cyclisation of halohydrins

Исходные галогенгидрины могут быть получены различными способами, среди которых наиболее распространенными являются алкилирование ароматических или алифатических субстратов 1-галоген-2,3-эпоксипропанами и обработка алкенов *N*-галогенсукцинимидами [36]. В рамках настоящей работы изучена возможность использования этих подходов для получения тетразолсодержащих галогенгидринов и превращения полученных соединений в соответствующие эпоксиды.

В результате изучения процессов алкилирования *NH*-незамещенных тетразолов эпихлоргидрином установлено, что реакция гладко протекает в присутствии оснований (Et_3N , NaOH , K_2CO_3) с образованием смеси изомерных 1-хлор-3-(5-*R*-тетразол-2-ил)пропан-2-олов (**2**) и 1-хлор-3-(5-*R*-тетразол-1-ил)пропан-2-олов (**3**). Следует отметить, что при этом в заметных количествах образуются *бис*-тетразолилпропанола (**4**) – продукты алкилирования исходных тетразолов целевыми хлоргидринами. Реакция протекает при комнатной температуре с суммарным выходом продуктов алкилирования более 90 % (рис. 2).

Поскольку алкилирование *NH*-незамещенных тетразолов эпихлоргидрином в условиях основного катализа сопровождается образованием *бис*-тетразолилпропанола (**4**), наличие которых в реакционной

¹Приведены только сигналы, относящиеся к 1-(оксиран-2-илметил)тетразолу (**14**).

²См. примеч. 1.

смеси существенно затрудняет выделение и очистку целевых хлоргидринов, нами осуществлен поиск условий проведения этой реакции, исключающих получение побочных продуктов. В результате было обнаружено, что реакция протекает и без каталитического действия оснований при использовании эпихлоргидрина как в качестве реагента, так и в качестве растворителя. При этом образования побочных бис-продуктов не наблюдалось, а целевые смеси изомерных хлоргидринов, как и в присутствии оснований, были выделены с выходом более 90 % (см. рис. 2). Выделить индивидуальные соединения из полученных смесей хлоргидринов стандартными методами органической химии не удастся.

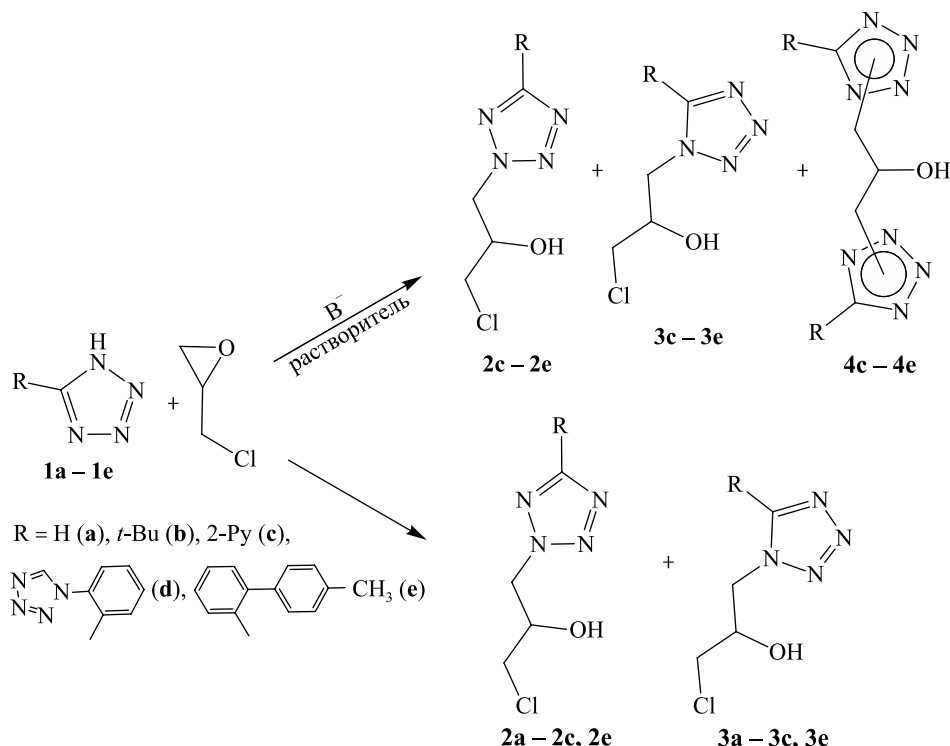


Рис. 2. Схема алкилирования NH-незамещенных тетразолов эпихлоргидрином

Fig. 2. Scheme for alkylation of NH-unsubstituted tetrazoles with epichlorohydrine

В аналогичных условиях в реакцию алкилирования эпихлоргидрином вступают и 1-замещенные 5-меркаптотетразолы. При этом, как показано на примере 1-фенил-5-меркаптотетразола (5) и 1-аллил-5-меркаптотетразола (7), реакция протекает по тиольной группе, приводя к получению соответствующих индивидуальных хлоргидринов 6 и 8 с практически количественным выходом (рис. 3). Образования бис-продуктов в процессе не наблюдается.

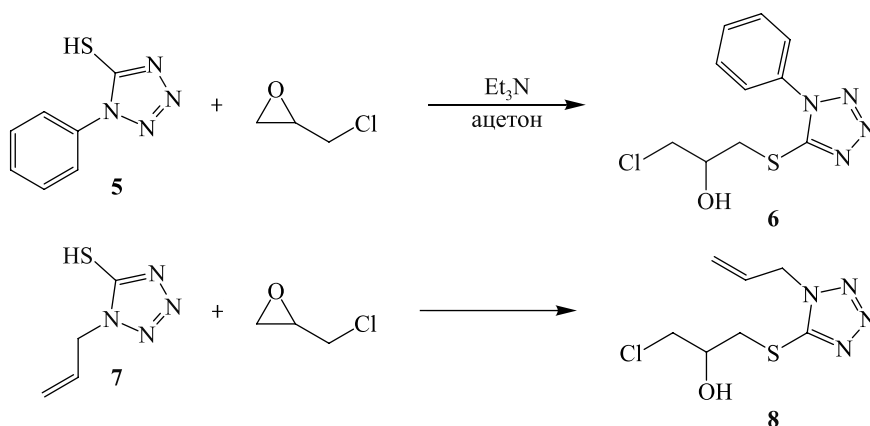


Рис. 3. Схемы алкилирования 1-фенил-5-меркаптотетразола и 1-аллил-5-меркаптотетразола эпихлоргидрином

Fig. 3. Schemes for the alkylation of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole and 1-allyl-5-mercaptotetrazole with epichlorohydrine

Полученные тетразолсодержащие хлоргидрины при действии щелочи с высокими выходами превращаются в соответствующие эпоксиды (рис. 4). При этом введение в реакцию смесей изомерных тетразолсодержащих хлоргидринов приводит к получению соответствующих смесей эпоксидов. Изменения количественного соотношения изомеров в процессе реакции не наблюдается.

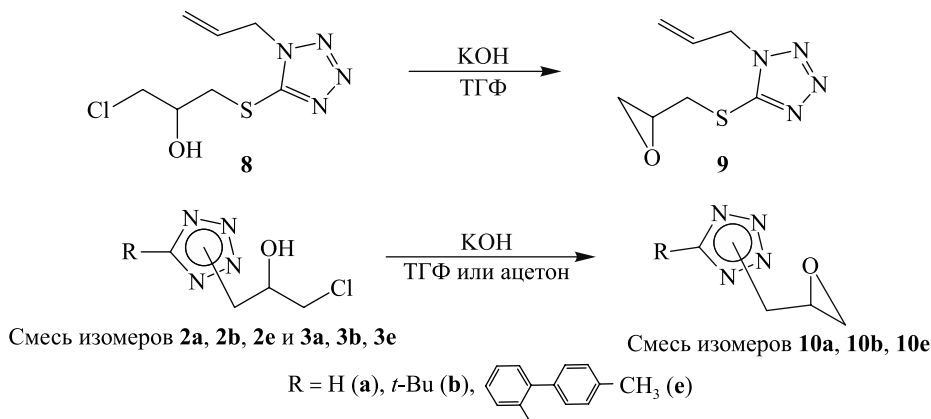


Рис. 4. Схемы синтеза тетразолсодержащих эпоксидов
Fig. 4. Schemes for the synthesis of tetrazole-containing epoxides

Поскольку одним из методов получения галогенгидринов является гидроксигалогенирование непредельных соединений [36; 37], этот подход был использован нами для превращения 5-винил-2-метилтетразола (**11**) и 1-аллилтетразола (**13**) в соответствующие эпоксиды. На первой стадии процесса из соединений **11** и **13** действием *N*-бромсукцинимидом осуществлен синтез тетразолсодержащих галогенгидринов, которые без выделения из реакционной смеси подвергались внутримолекулярной циклизации. Таким образом были получены оксираны **12** и **14** с удовлетворительными выходами (рис. 5).

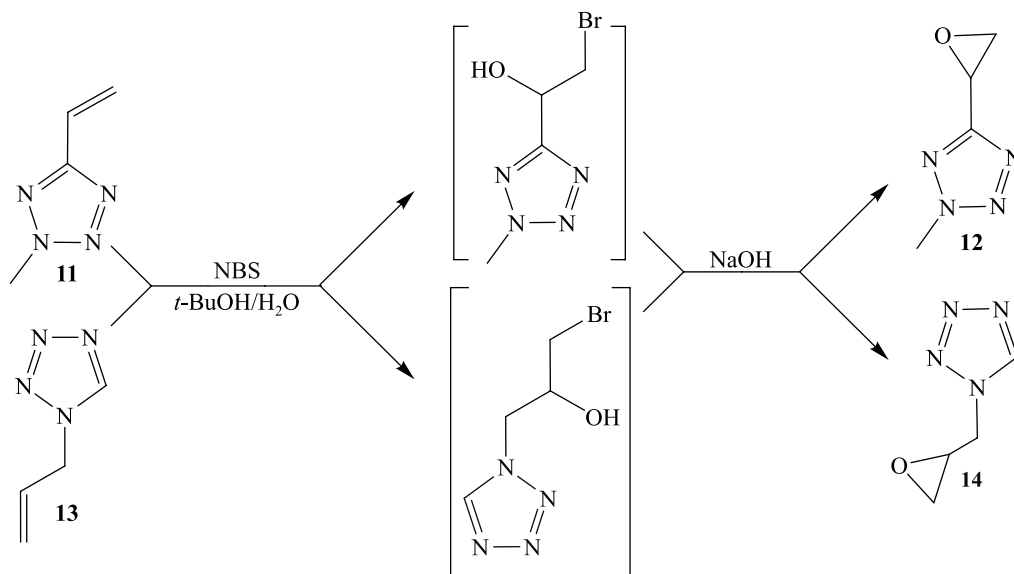


Рис. 5. Схема синтеза тетразолсодержащих эпоксидов **12** и **14**
Fig. 5. Scheme for the synthesis of tetrazole-containing epoxides **12** and **14**

Заключение

Разработаны подходы к синтезу широкого круга тетразолсодержащих эпоксидов. Показано, что удобным методом их получения является алкилирование NH-незамещенных тетразолов и 1-замещенных 5-меркаптотетразолов эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием образующихся хлоргидринов. Установлено, что реакция алкилирования с выходом более 90 % протекает как в присутствии оснований в качестве катализатора, так и в их отсутствие при использовании избыточного количества эпихлоргидрина. При этом более предпочтительным в плане образования побочных продуктов является

проведение алкилирования эпихлоргидрином в отсутствие оснований в качестве катализатора. Непредельные группы в винильных и аллильных заместителях в тетразольном цикле могут быть трансформированы в эпоксидные группы действием N-бромсукцинимиды с последующим дегидробромированием промежуточно образующихся бромгидринов.

Библиографические ссылки

1. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.
2. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;375:164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.
3. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.
4. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
5. Григорьев ЮВ. Развитие химии тетразолсодержащих полимеров в НИИ ФХП БГУ. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Артемьев МВ, Аршанский ЕЯ, Василевская ЕИ, Кунцевич ЗС и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 17 = Sviridov readings. Issue 17*. Минск: Красико-принт; 2021. с. 83–97. EDN: FHIDPU.
6. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*. 2006;75(6):507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
7. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *Arxivoc*. 2012;2012 (part 1):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.
8. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey F, Vitorica-Yrezabal IJ. Spin-crossover modification through selective CO₂ sorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.
9. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal-organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.
10. Левиев ЛВ, Прокопчук НР. Антикоррозионные покрытия повышенной химстойкости. *Труды БГТУ*. 2015;4:134–138. EDN: XBWOEZ.
11. Thirunarayanan G, Vanangamudi G. Synthesis, spectral studies, antimicrobial and insect antifeedant potent keto oxiranes. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9(supplement 1):S269–S277. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.03.020.
12. Khan FM, Shah AH, Wang S, Mehmood S, Wang J, Liu W, et al. A comprehensive review on epoxy biocomposites based on natural fibers and bio-fillers: challenges, recent developments and applications. *Advanced Fiber Materials*. 2022;4(4):683–704. DOI: 10.1007/s42765-022-00143-w.
13. Thirumalaikumar M. Ring opening reactions of epoxides: a review. *Organic Preparations and Procedures International*. 2022; 54(1):1–39. DOI: 10.1080/00304948.2021.1979357.
14. Verma C, Olasunkanmi LO, Akpan ED, Quraishi MA, Dagdag O, El Gouri M, et al. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review. *Reactive and Functional Polymers*. 2020;156:104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
15. Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;29:1–11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
16. Golobokova TV, Proidakov AG, Vereshchagin LI, Kizhnyayev VN. Synthesis of N-(oxyran-2-ylmethyl)triazoles and -tetrazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015;51(9):1308–1312. DOI: 10.1134/S1070428015090171.
17. Golobokova TV, Vereshchagin LI, Ratovskii GV, Proidakov AG, Kizhnyayev VN. Synthesis of N-(oxyran-2-ylmethyl)-5-phenyltetrazole and its reactions with nitrogen nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016;52(7):1039–1042. DOI: 10.1134/S1070428016070216.
18. Pirota V, D'Acerno G, Quadrelli P. Synthesis of tetrazole- and imidazole-based compounds: prophetic molecules made real for biological studies. *Arxivoc*. 2022;2022(part 5):245–258. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.787.
19. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10.1039/C6DT02306A.
20. Григорьев ЮВ, Войтехович СВ, Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Новые достижения в химии тетразолов. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Аршанский ЕЯ, Браницкий ГА, Василевская ЕИ, Гапоник ПН и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 10 = Sviridov readings. Issue 10*. Минск: БГУ; 2014. с. 193–205. EDN: ZEXGBP.
21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1H-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
24. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron*. 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.
25. Grigoryev EY, Grigorieva IM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Lavrenova LG, et al. 2,6-Di(1H-tetrazol-1-yl)pyridine and its cupric chloride complex. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2023;649(1):e202200290. DOI: 10.1002/zaac.202200290.
26. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Degtyarik MM, Grigoriev YV, Shiman DI, Klose J, et al. Dicopper(II) complexes with N3,N4-bridging 1-alkyltetrazoles: synthesis, crystal structure, magnetic and thermodynamic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2023;321:123876. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123876.

27. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Grigoriev YV, Klose J, et al. 5-Amino-2-isopropenyltetrazole and its cupric chloride complex: synthesis, structure and magnetism. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2022;648(22):e202200213. DOI: 10.1002/zaac.202200213.
28. Гапоник ПН, Каравай ВП. К синтезу тетразола. *Вестник Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина. Серия 2, Химия. Биология. География*. 1980;3:51–52.
29. Spear RJ. Positional selectivity of the methylation of 5-substituted tetrazolate anions. *Australian Journal of Chemistry*. 1984;37(12):2453–2468. DOI: 10.1071/CH9842453.
30. Myznikov LV, Roh J, Artamonova TV, Hrabalek A, Koldobskii GI. Tetrazoles. 51. Synthesis of 5-substituted tetrazoles under microwave activation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007;43(5):765–767. DOI: 10.1134/S107042800705020X.
31. Lavrenova LG, Grigor'ev EYu, Komarov VYu, Glinskaya LA, Lavrov AN, Grigor'ev YuV. Cobalt(II) and copper(II) complexes with new ditopic ligand 5-(2-(1H-tetrazol-1-yl)phenyl)-1H-tetrazole: synthesis and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023;49(2):86–96. DOI: 10.1134/S1070328422700294.
32. Sun D-G, Hui X-P, Xu P-F, Zhang Z-Y, Guan Z-W. Synthesis of novel biphenyltetrazole derivatives containing 5-methylisoxazole substituted 1,2,4-triazole. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2007;54(3):795–801. DOI: 10.1002/jccs.200700115.
33. Myznikov LV, Vorona SV, Artamonova TV, Zevatskii YuE. Mechanism of the zinc-catalyzed addition of azide ion to unsaturated compounds: synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles and of 1-substituted 1H-tetrazole-5-thiols from isothiocyanates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(4):731–738. DOI: 10.1134/S1070363217040119.
34. Pavlyukova YuN, Trifonov RE, Yugai EV, Aleshunin PA, Tselinskii IV, Ostrovskii VA. Kinetics and mechanism of 5-vinyltetrazole alkylation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008;44(11):1711–1715. DOI: 10.1134/S1070428008110249.
35. Гапоник ПН, Каравай ВП, Чернавина НИ. К синтезу N-аллилтетразолов. *Вестник Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина. Серия 2, Химия. Биология. География*. 1983;2:23–25.
36. Singh GS, Mollet K, D'hooghe M, De Kimpe N. Epihalohydrins in organic synthesis. *Chemical Reviews*. 2013;113(3):1441–1498. DOI: 10.1021/cr3003455.
37. Rehman A, Russell E, Saleem F, Javed F, Ahmad S, Eze VC, et al. Synthesis of *trans*-limonene bis-epoxide by stereoselective epoxidation of (R)-(+)-limonene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104680. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104680.

References

1. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.
2. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;375:164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.
3. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.
4. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
5. Grigoriev YV. [Development of the chemistry of tetrazole-containing polymers at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University]. In: Ivashkevich OA, Vorob'eva TN, Artem'ev MV, Arshanskii EYa, Vasilevskaya EI, Kuntsevich ZS, et al., editors. *Sviridov readings. Issue 17*. Minsk: Krasiko-print; 2021. p. 83–97. Russian. EDN: FHIDPU.
6. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*. 2006;75(6):507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
7. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *Arkivoc*. 2012;2012(part 1):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.
8. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey F, Vitórica-Yrezábal IJ. Spin-crossover modification through selective CO₂ sorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.
9. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal-organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.
10. Leviev LV, Prokopchuk NR. Anti-corrosion coatings with high barrier chemical resistant properties. *Proceedings of BSTU*. 2015;4:134–138. Russian. EDN: XBWOEZ.
11. Thirunarayanan G, Vanangamudi G. Synthesis, spectral studies, antimicrobial and insect antifeedant potent keto oxiranes. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9(supplement 1):S269–S277. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.03.020.
12. Khan FM, Shah AH, Wang S, Mehmood S, Wang J, Liu W, et al. A comprehensive review on epoxy biocomposites based on natural fibers and bio-fillers: challenges, recent developments and applications. *Advanced Fiber Materials*. 2022;4(4):683–704. DOI: 10.1007/s42765-022-00143-w.
13. Thirumalaikumar M. Ring opening reactions of epoxides: a review. *Organic Preparations and Procedures International*. 2022;54(1):1–39. DOI: 10.1080/00304948.2021.1979357.
14. Verma C, Olasunkanmi LO, Akpan ED, Quraishi MA, Dagdag O, El Gouri M, et al. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review. *Reactive and Functional Polymers*. 2020;156:104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
15. Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;29:1–11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
16. Golobokova TV, Proidakov AG, Vereshchagin LI, Kizhnyaev VN. Synthesis of *N*-(oxyran-2-ylmethyl)triazoles and -tetrazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015;51(9):1308–1312. DOI: 10.1134/S1070428015090171.
17. Golobokova TV, Vereshchagin LI, Ratovskii GV, Proidakov AG, Kizhnyaev VN. Synthesis of *N*-(oxyran-2-ylmethyl)-5-phenyltetrazole and its reactions with nitrogen nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016;52(7):1039–1042. DOI: 10.1134/S1070428016070216.
18. Pirota V, D'Acerno G, Quadrelli P. Synthesis of tetrazole- and imidazole-based compounds: prophetic molecules made real for biological studies. *Arkivoc*. 2022;2022(part 5):245–258. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.787.

19. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10.1039/C6DT02306A.
20. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Ivashkevich OA. [New advances in tetrazole chemistry]. In: Ivashkevich OA, Vorob'eva TN, Arshanskii EYa, Branitskii GA, Vasilevskaya EI, Gaponik PN, et al., editors. *Sviridov readings. Issue 10*. Minsk: Belarusian State University; 2014. p. 193–205. Russian. EDN: ZEXGBP.
21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1H-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
24. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron*. 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.
25. Grigoryev EY, Grigorieva IM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Lavrenova LG, et al. 2,6-Di(1H-tetrazol-1-yl)pyridine and its cupric chloride complex. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2023;649(1):e202200290. DOI: 10.1002/zaac.202200290.
26. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Degtyarik MM, Grigoriev YV, Shiman DI, Klose J, et al. Dicopper(II) complexes with N3,N4-bridging 1-alkyltetrazoles: synthesis, crystal structure, magnetic and thermodynamic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2023; 321:123876. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123876.
27. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Grigoriev YV, Klose J, et al. 5-Amino-2-isopropenyltetrazole and its cupric chloride complex: synthesis, structure and magnetism. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2022;648(22): e202200213. DOI: 10.1002/zaac.202200213.
28. Gaponik PN, Karavai VP. [To the synthesis of tetrazole]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta imeni V. I. Lenina. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 1980;3:51–52. Russian.
29. Spear RJ. Positional selectivity of the methylation of 5-substituted tetrazolate anions. *Australian Journal of Chemistry*. 1984; 37(12):2453–2468. DOI: 10.1071/CH9842453.
30. Myznikov LV, Roh J, Artamonova TV, Hrabalek A, Koldobskii GI. Tetrazoles. 51. Synthesis of 5-substituted tetrazoles under microwave activation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007;43(5):765–767. DOI: 10.1134/S107042800705020X.
31. Lavrenova LG, Grigor'ev EYu, Komarov VYu, Glinskaya LA, Lavrov AN, Grigor'ev YuV. Cobalt(II) and copper(II) complexes with new ditopic ligand 5-(2-(1H-tetrazol-1-yl)phenyl)-1H-tetrazole: synthesis and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023;49(2):86–96. DOI: 10.1134/S1070328422700294.
32. Sun D-G, Hui X-P, Xu P-F, Zhang Z-Y, Guan Z-W. Synthesis of novel biphenyltetrazole derivatives containing 5-methylisoxazole substituted 1,2,4-triazole. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2007;54(3):795–801. DOI: 10.1002/jccs.200700115.
33. Myznikov LV, Vorona SV, Artamonova TV, Zevatskii YuE. Mechanism of the zinc-catalyzed addition of azide ion to unsaturated compounds: synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles and of 1-substituted 1H-tetrazole-5-thiols from isothiocyanates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(4):731–738. DOI: 10.1134/S1070363217040119.
34. Pavlyukova YuN, Trifonov RE, Yugai EV, Aleshunin PA, Tselinskii IV, Ostrovskii VA. Kinetics and mechanism of 5-vinyltetrazole alkylation. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008;44(11):1711–1715. DOI: 10.1134/S1070428008110249.
35. Gaponik PN, Karavai VP, Chernavina NI. [To the synthesis of N-allyltetrazoles]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta imeni V. I. Lenina. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 1983;2:23–25. Russian.
36. Singh GS, Mollet K, D'hooghe M, De Kimpe N. Epihalohydrins in organic synthesis. *Chemical Reviews*. 2013;113(3):1441–1498. DOI: 10.1021/cr3003455.
37. Rehman A, Russell E, Saleem F, Javed F, Ahmad S, Eze VC, et al. Synthesis of trans-limonene bis-epoxide by stereoselective epoxidation of (R)-(+)-limonene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104680. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104680.

Получена 12.06.2024 / принята 26.06.2024.
Received 12.06.2024 / accepted 26.06.2024.