

ва А.А. и др. // Изв. СО АН СССР. – 1984. – Вып. 6. – С. 66.

12. Kenneth H., Gerald G., Kokoszka F. et al // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31, № 7. – P.1993.

13. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. – М.: Сов. радио. – 1977. – С. 95.

14. Rongzu H., Jirong S., Fuping L., Bing K., Yan-ghui K., Zhihua M. et al. // Thermochim. Acta. – 1997. – 299. – P. 87–93; Yun S.S., Kim J.K., Kim C.H. // J. Alloys Compd. – 2006. – 408. – P. 945–951; Jirong S., Binke N., Rongzu H., Bin K. // Thermochim. Acta. – 2000. – P. 352–353; Jirong S., Rongzu H., Bing K., Fuping L. // Thermochim. Acta. – 1999. – P. 49–60; Song J., Hu R., Kang B., Lei Y., Li F., Yu K. // J. Therm. Anal. Calorim. – 1999. – 55. – P. 797–806; Jirong S., Rongzu H., Bing K., Fuping L. // Thermochim. Acta. – 1999. – P. 19–25.

15. Huynh M.H.V., Hiskey M.A., Gilardi R. // J. Energ. Mater. – 2005. – 23. – P. 27–32.

16. Santini C., Pellei M., Alidori S., Lobia G.G., Benetollo F. // Inorg.Chim. Acta. – 2007. – 360. – P. 2121–2127.

17. Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich

L.S., Voitekhovich S.V., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. // ZAAC. – 2012. – P. 950-956.

18. Ивашкевич О.А., Матулис Вадим Э., Элькин П.Д., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т. // ХГС. – 2009. – № 1. – С.83-94.

19. Voitekhovich S.V., Filippova Yu. V., Sukhanova A. G., Lyakhov A. S., Ivashkevich L.S., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. // Inorg. Chem. Comm. – 2012. – 24. – P.77-80

20. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Filippova J.V., Sukhanova A.G., Sukhanov G.T., Ivashkevich O.A. // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50. – P. 2577–2579.

Суханов Геннадий Тимофеевич, ИПХЭТ СО РАН, д.х.н., доцент, (3854)301845, admin@ipcet.ru.

Суханова Анна Геннадьевна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, nika7anna@mail.ru.

Филиппова Юлия Вадимовна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, filippova-yulia@mail.ru.

Григорьев Ю.В.,

УДК 547.791.1 (083.744)

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ N-ТРЕТ-БУТИЛИРОВАНИЕ 4-N-ПРОПИЛ- И 4-ИЗО-ПРОПИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, К.К. Босов

В реакцию кватернизации с трет-бутанолом в среде концентрированной хлорной кислоты из изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов вступают только N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы. Процесс протекает селективно с образованием термодинамически устойчивых 1,4-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей.

Ключевые слова: N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы, хлорная кислота, трет-бутанол, кватернизация, основность.

Главный принцип, положенный в основу постановки исследований, заключается в том, что алкилирование по атомам азота может наблюдаться лишь для азотсодержащих гетероциклических систем, которые в кислотных средах существуют в кинетически заметных концентрациях в виде свободных оснований, способных к взаимодействию с возникающими в этих условиях из спиртов карбокатионами. Это возможно, по крайней мере, в двух случаях: N-содержащее соединение должно быть слабым основанием или иметь несколько нуклеофильных центров, тогда протонирование одного из них не подавляет полностью нуклеофильных свойств соединения, обусловленной наличием неподеленной пары электронов на других гетероатомах.

В работе исследуется кватернизация нитротриазолов в системе хлорная кислота – трет-бутанол, достаточная для генерации необходимого для реакции кватернизации устойчивого карбониевого иона и, вместе с тем, минимизирующая нежелательные процессы изомеризации.

Основность выбранных для исследований N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов является особым выражением нуклеофильного характера и играет важную роль в обеспечении избирательности химических процессов.

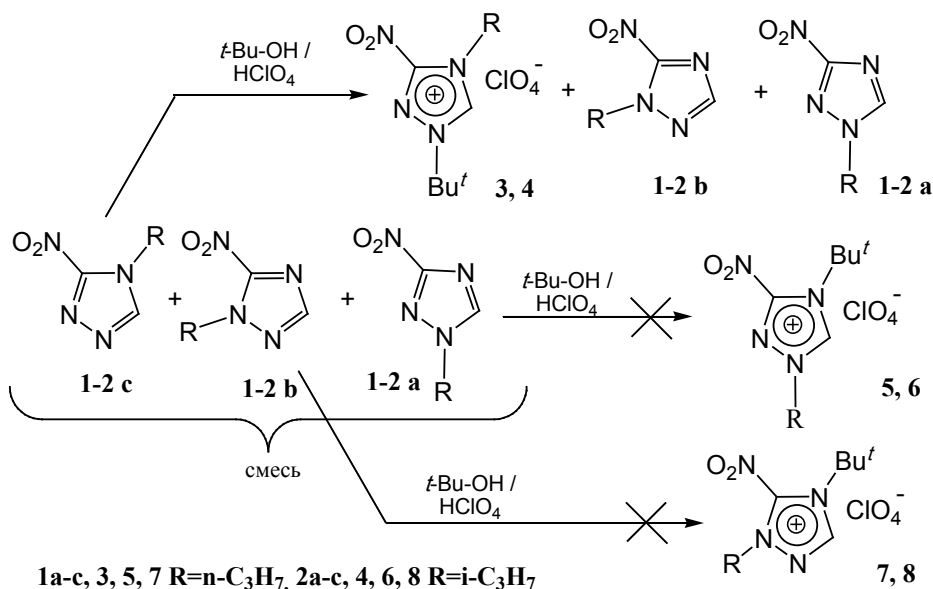
Изомерные N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы существенно отличаются в основности и, как следствие, нуклеофильности. По данным квантово-химических расчетов основности изомерных N(1)-, N(2)-

и N(4)-замещенных алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов наиболее основными среди них являются N(4)-производные [1]. Это позволило проводить селективную кватернизацию их смесей без отделения N(1)- и N(2)-изомеров.

Объектами исследования процесса кватернизации N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов выбраны смеси всех трех региоизомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов: *n*-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов – 1-*n*-пропил-3-нитро-(1a), 1-*n*-пропил-5-нитро-(1b) и 4-*n*-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолы (1c) и изопропил-3-нитро-1,2,4-триазолов – 1-изопропил-3-нитро-(2a), 1-изопропил-5-нитро-(2b) и 4-изопропил-3-нитро-1,2,4-

триазолы (2c) в соотношениях, указанных в таблице 1. В качестве кватернизирующего агента использована новая система трет-бутанол / хлорная кислота.

Как и ожидалось, учитывая ряд основности N(2)- <<< N(1)- < N(4)-изомер [1], наиболее реакционноспособным в процессе кватернизации и комплексообразования является N(4)-изомер. При обработке смесей N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов 1a-c и 2a-c в среде концентрированной хлорной кислоты трет-бутиловым спиртом даже несмотря на их низкую долю в смесях (таблица 1) в реакцию вступают исключительно N(4)-изомеры 1c и 2c:



Процесс кватернизации N(4)-изомеров 1c, 2c протекает селективно по атому азота N(1) с образованием 1,4-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей – 1-*трет*-бутил-4-*n*-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей (3) и 1-*трет*-бутил-4-изопропил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей (4). Реакция проходит гладко при комнатной температуре со степенью конверсии N(4)-изомера 95,3 ± 96,8 %. Вследствие более низкой основности N(1)- и N(2)-изомеры не вступают в процесс кватернизации *трет*-бутиловым спиртом в среде концентрированной хлорной кислоты. Образования 1-алкил-4-*трет*-бутил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей (5, 6) и 2-алкил-4-*трет*-бутил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей (7, 8) не зафиксировано даже при значительном увеличении времени выдержки. В ЯМР ¹H-спектрах реакционных масс фиксируются N(1)- и N(2)-изомеры в соответствующих исходным смесям долях и не обнаружены сигналы заместителей соответствующих солям 5 – 8.

Таблица 1 – Синтез 1-*трет*-бутил-4-*R*¹-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей 3, 4 кватернизацией смеси N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов *трет*-бутанолом в концентрированной хлорной кислоте

Исходная смесь N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов					Соль	Степень конверсии 1с и 2с, %
Шифр	R1	N1	N2	N4		
1a-c	<i>n</i> -Pr	82,9	14,2	2,9	3	96,8
2a-c	<i>i</i> -Pr	63,7	22,3	2,6	4	95,3

Соли 3, 4 достаточно хорошо растворимы в реакционных массах. Образование солей 3, 4 зафиксировано в спектрах ЯМР ¹H реакционных масс в количестве, соответствующем доле N(4)-изомера в исходной смеси. Протоны при кольцевом атоме углерода C(5) изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов 1a-c и 2a-c регистрируются

в ЯМР¹H-спектрах синглетом в характеристичной для каждого изомерного производного области. Кольцевой протон нитротриазолов, замещенных в положении N(1) гетероцикла, регистрируется в области 8,81 ÷ 8,89 м.д. (**1a** и **2a**) [2], сигналы N(2)- и N(4)-замещенных производных по отношению к N(1)-изомеру смещены соответственно в область сильных 8,18 ÷ 8,20 м.д. (триазолы **1b** и **2b**) [3] и область слабых полей 8,93 ÷ 9,10 м.д. (триазолы **1c** и **2c**) [2, 4]. Характерной особенностью N,N-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиевых солей в ЯМР¹H-спектрах является существенное смещение синглета протонов при кольцевом атоме углерода C(5) в область слабых полей по сравнению с N-алкилзамещенными-3-нитро-1,2,4-триазолами [5]. Химический сдвиг протонов солей **3** и **4** находится в интервале 10,17-10,21 м.д., а протонов исходного N(4)-изомерного производного в интервале 8,93-9,10 м.д.

Не вступившие в реакцию 1-алкил-3-нитро- (**1a** и **2a**) и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-

триазолы (**1b** и **2b**) выделены из реакционных масс экстракциями хлористым метилом в неизменном виде с высоким выходом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивашкевич О.А., Матулис Вадим Э., Элькин П.Д., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т. // ХГС. – 2009. – № 1. – С. 83-94.
2. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Лукин А.Ю. // ХГС. – 2005. – №8. – С. 1168 – 1173.
3. Г.Т. Суханов, Г.В. Сакович, А.Г. Суханова // ХГС. – № 11. – 2008. – С. 1680–1687.
4. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ильясова Ю.В. // ХГС. – 2006. – № 9. – С. 1378–1381.
5. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Шейков Ю.В. // ХГС. – 2007. – № 6. – С. 927 – 934.

Суханов Геннадий Тимофеевич, ИПХЭТ СО РАН, д.х.н., доцент, (3854)301845, admin@ipcet.ru.

Суханова Анна Геннадьевна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, nika7_anna@mail.ru.

Филиппова Юлия Вадимовна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, filippova-yulia@mail.ru.

Босов Константин Константинович, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, kosmos070@gmail.com.

УДК 547.791.1 (083.744)

РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ КВАТЕРНИЗАЦИЯ N-ВТОРБУТИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ ТРЕТ-БУТАНОЛОМ В СРЕДЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова, К.К. Босов

Показано, что из изомерных N(1)-, N(2)- и N(3)-вторбутилнитротриазолов в реакции кватернизации с трет-бутиловым спиртом принимают участие исключительно N(3)-изомеры как наиболее основные. Процесс протекает селективно по положению N(1) гетероцикла и приводит к образованию наиболее термодинамически выгодного продукта 1,3-дизамещения – 1-трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли.

Ключевые слова: кватернизация, основность, N-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолы, изомеры, трет-бутанол, хлорная кислота, региоселективность, 1-трет-бутил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевая соль.

Сведения о кватернизации N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов ограничены единичным примером – кватернизацией N(1)-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами (ДАС) [1]. Изомерные N(2)- и N(3)-замещенных алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы в данной реакции до наших работ исследованы не были. Кроме того, в качестве алкилирующих реагентов использовались только ДАС.

Основность N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов является определяющим фактором их реакционной способности в реакциях кватернизации и комплексообразования. По-

казано, что основность увеличивается в ряду N(2)- <<< N(1)- < N(3)-изомер [2]. Наибольшая основность N(3)-изомера, и как следствие нуклеофильность, подтверждены экспериментальными исследованиями реакции комплексообразования. Обнаружено, что в реакцию комплексообразования с солями переходных металлов среди изомерных N(1)-, N(2)- и N(3)-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов вступают исключительно N(3)-изомеры [3, 4]. На основании этого следует предполагать их повышенную реакционную способность и в реакциях кватернизации.