

практической конференции молодых ученых и специалистов. – Бийск, 18–20 сентября 2013 г. – С. 117-121.

9. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К., Мерзликина И.А. S_N^{ipso} -замещение нитрогруппы 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола метиловым спиртом // Ползуновский Вестник. – 2013. – № 1. – С. 24 – 26.

10. Суханова А.Г., Сакович Г.В., Суханов Г.Т. Алкилирование нейтрального гетероцикла спиртами

в кислых средах // Химия гетероциклических соединений. – 2008. – № 11. – С. 1680 – 1687.

11. Суханова А.Г., Мерзликина И.А., Суханов Г.Т., Босов К.К., Филиппова Ю.В. Исследование сравнительной подвижности нитрогруппы в ряду изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы // Материалы докладов IV НТК молодых ученых 27 - 28 сентября 2012 г. – Бийск, 2012. – С. 58 - 65.

УДК 547.791.1 (083.744)

СВОЙСТВА 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛЯТА НАТРИЯ

Босов К.К.

Изучены физико-химические, термические характеристики и параметры безопасности 3-нитро-1,2,4-триазиолята натрия – базового реагента для синтеза N-алкилзамещенных нитротриазолов.

Ключевые слова: 3-нитро-1,2,4-триазол, нитротриазиолят анион, 3-нитро-1,2,4-триазиолят натрия дигидрат, кристаллогидрат

ВВЕДЕНИЕ

N-алкилзамещенные производные 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов представляют повышенный интерес фундаментальной и прикладной науки. Их целенаправленному синтезу, а также исследованиям взаимосвязи между фундаментальными, технологическими свойствами и структурой нитротриазолсодержащих соединений уделяется достаточно большое внимание.

Известные универсальные и доступные пути синтеза высоко-молекулярных и органических N-алкилзамещенных нитротриазолов широкого назначения основаны на реакциях функционализации нитротриазиолят анионов в щелочных или близких к нейтральным условиям [1-13].

Наиболее распространенным и доступным исходным нитротриазиолят анионом является 3-нитро-1,2,4-триазиолят натрия (Na-3Н). В большинстве случаев получают его *in situ* взаимодействием 3-нитро-1,2,4-триазола со щелочным агентом как в водной, так и спиртовой среде [3-8], минуя выделение соли Na-3Н в чистом виде, используя анионсодержащий раствор для дальнейших химических превращений.

Вышеуказанное объясняет отсутствие в литературных источниках данных по свойствам индивидуальных соединений такого рода. Кроме спектральных характеристик (ин-

фракрасные спектры и спектры комбинационного рассеивания) и изучения строения анионов нитропроизводных 1,2,4-триазола, в том числе 3-нитро-1,2,4-триазиолята натрия [4, 5] подробных исследований, посвященных свойствам соли Na-3Н в литературных источниках не обнаружено.

В связи с этим исследования, направленные на изучение физико-химических, термических характеристик и параметров безопасности индивидуального нитротриазиолята натрия, являются актуальными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400.2 МГц в растворе DMSO-d_6 , внутренний стандарт DMSO-d_6 .

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801», в таблетках с KBr.

Элементный состав определяли на элементном C, H, N, O анализаторе «FlashEA™ 1112».

Температуру плавления (разложения) образцов определяли на дифференциально сканирующем калориметре (ДСК) «Mettler Toledo» DSC 822^е.

Расчет количества молей кристаллизационной воды, содержащейся в соли Na-3Н,

СВОЙСТВА 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛЯТА НАТРИЯ

проводили по преобразованной формуле для определения массы кристаллогидрата:

$$m_{кр} = \left(\frac{m_6}{M_6}\right) \cdot (M_6 + n \cdot M_{H_2O}), \quad (1)$$

где $m_{кр}$, m_6 – масса продукта в виде кристаллогидрата и масса продукта, высушенного до постоянного веса, соответственно; M_6 , M_{H_2O} – молярная масса продукта высушенного до постоянного веса и воды, соответственно; n – количество молей кристаллизационной воды.

После преобразования формулы (1) получим формулу для расчета молей кристаллизационной воды:

$$n = \frac{m_{кр} \cdot M_6 - m_6 \cdot M_6}{M_{H_2O} \cdot m_6}. \quad (2)$$

3-Нитро-1,2,4-триазолят натрия дигидрат, $T_{пл.} = 277 \text{ }^\circ\text{C}$ (при $71 \text{ }^\circ\text{C}$ эндоэффект, связанный с удалением кристаллизационной воды), $T_{н.и.р.} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ (по ДСК). Содержание кристаллизационной воды, расчет по формуле (2) – $2,00 \div 2,03$ моля ($20,9 \div 21,2 \%$). Массовая доля NH-кислоты – менее $0,05 \%$. Массовая доля Na^+ – $13,7 \%$. Элементный анализ. Найдено, %: С $17,68$; Н $0,65$; N $50,10$. Вычислено, %: С $17,66$; Н $0,74$; N $41,18$. ИК-спектр, см^{-1} : 3278 ; 1644 ; 1537 ; 1495 ; 1402 ; 1364 ; 1302 ; 1268 ; 1177 ; 1077 ; 1034 ; 991 ; 901 ; 837 ; 658 . ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 ($T = 323 \text{ K}$), м.д.: $7,73$ (с, 1H, $\text{C}_\kappa\text{-H}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия подтверждена данными ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии.

В ЯМР ^1H спектре соли Na-3Н сигнал протона при циклическом атоме углерода С5 гетероцикла нитротриазолята натрия регистрируется в области $7,73$ м.д. спектра.

В ИК-спектре соли Na-3Н наиболее характеристические колебания кольца и нитрогруппы согласуются с литературными данными [4, 5]. В спектре присутствуют полосы поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний NO_2 -группы, связанной с триазольным гетероциклом (1302 , 1537 см^{-1}), деформационных колебаний связи С-N (837 см^{-1}), скелетных колебаний нитротриазольного кольца (1364 , 1402 , 1495 см^{-1}), валентных колебаний связи С-N гетероцикла (3134 см^{-1}). Присутствует полоса с частотой 1644 см^{-1} , которая приписывается колебаниям гидратной воды [4].

В результате исследования физико-химических свойств 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия установлено, что в воздушно-сухом виде (сушка на воздухе при $18 \div 20 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $15 \div 20$ ч) на 1 моль Na-3Н приходится 2 моля кристаллизационной воды, т.е. соль без высокотемпературной обработки находится в виде двухводного кристаллогидрата.

Длительное хранение нитро-триазолята натрия дигидрата на воздухе при комнатной температуре не приводит к «выветриванию»: кристаллизационная вода сохраняется в молекуле соли.

Для подтверждения двухводности, 3-нитро-1,2,4-триазолят натрия в воздушно-сухом виде сначала сушили до постоянной массы при $110 \div 140 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего помещали в эксикатор над водой и выдерживали в течение 2-х суток при комнатной температуре $18 \div 20 \text{ }^\circ\text{C}$. За указанное время высушенная соль поглощала $1,95$ моля воды. Далее эксикатор с содержимым ступенчато нагревали, контролируя изменение массы Na-3Н. За 3 ч при температуре $25 \div 28 \text{ }^\circ\text{C}$ соль дополнительно поглощала $0,12$ моля воды, далее масса не изменялась. За 2 ч при температуре $30 \div 32 \text{ }^\circ\text{C}$ соль поглощала $0,004$ моля воды, далее масса не изменялась. Итого высушенная соль Na-3Н после обработки в интервале температур $18 \div 32 \text{ }^\circ\text{C}$ поглощала $2,074$ моля воды.

Таким образом, 3-нитро-1,2,4-триазолят натрия в воздушно-сухом виде представляет собой двухводный кристаллогидрат.

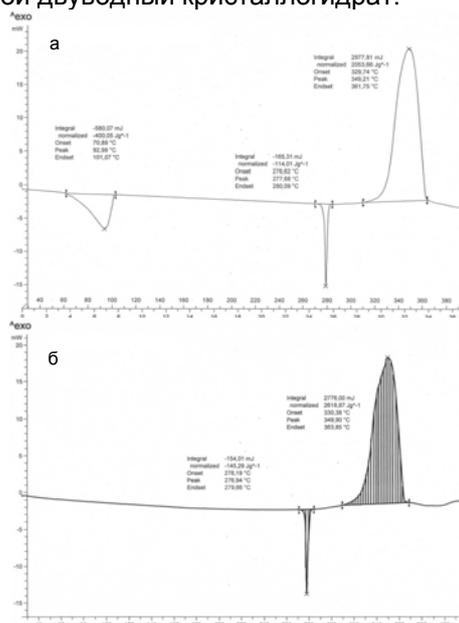


Рисунок 1 – Термограмма ДСК 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия дигидрата (а); термограмма ДСК безводного 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия (б).

По данным анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 25÷ 400 °С, Na-3Н дигидрата (рисунок 1 а) наблюдаются два эндозффекта: первый в интервале температур 71÷101 °С (с максимумом при 93 °С), связанный с удалением кристаллизационной воды; второй в интервале температур 277÷280 °С (с максимумом при 278 °С), связанный с плавлением соли Na-3Н.

Интенсивное разложение соли Na-3Н происходит при 330÷362 °С и сопровождается значительным экзоэффектом (рисунок 1 а).

Присутствия исходного 3-нитро-1,2,4-триазола (рисунок 2) в натриевой соли по данным анализа ДСК не обнаружено: на термограмме Na-3Н дигидрата отсутствует эндозффект плавления индивидуального 3-нитро-1,2,4-триазола в области температур 220÷223 °С. Температура плавления после процесса солеобразования повышается до 277÷280 °С по сравнению с исходным нитротриазолом.

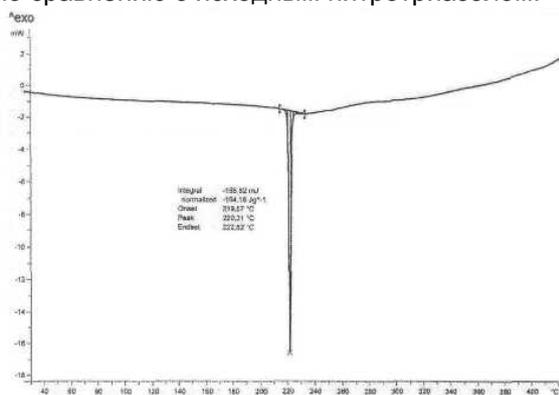


Рисунок 2 – Термограмма ДСК 3-нитро-1,2,4-триазола.

Отсутствие нитротриазола подтверждается данными потенциометрического титрования: массовая доля NH-кислоты составляет менее 0,05 %.

Наличие двух молекул кристаллизационной воды в соли Na-3Н дополнительно подтверждено данными дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА). Результаты анализов методами ДТА и ТГА представлены на рисунке 3. Потеря массы образца 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия дигидрата в интервале температур 64÷83 °С составляет 20,6 % (20,9 % по теории), что соответствует удалению из вещества 2-х молей кристаллизационной воды.

Na-3Н дигидрат высоко термически стабилен: основная потеря массы начинается при температуре выше 320 °С.

Установлены режимы удаления кристаллизационной воды, содержащейся в соли Na-3Н. Сушка в течение 5 ч при температуре 105÷110 °С обеспечивает полное удаление кристаллизационной воды и получение безводного 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия. По данным ДСК в интервале температур 25÷400 °С, безводная соль Na-3Н, как и соль, содержащая гидратную воду, стабильна до 276 °С: на термограмме (рисунок 1 б) наблюдается эндозффект, связанный с плавления соли. Отсутствует эндозффект, связанный с удалением кристаллизационной воды. Интенсивное разложение безводной натриевой соли происходит аналогично кристаллизационной при 330÷364 °С и сопровождается интенсивным экзоэффектом (рисунок 1 б).

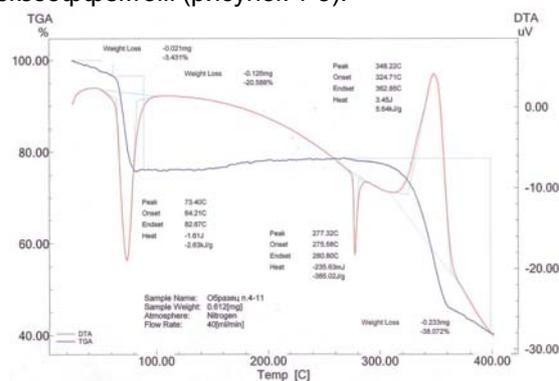


Рисунок 3 – Термограмма ДТА и ТГА 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия дигидрата.

Исследования чувствительности к трению по ГОСТ РВ 50874-96 и к удару по ОСТ В 84-892-74 показали, что двухводный кристаллогидрат 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия не чувствителен к внешним механическим воздействиям (таблица 1).

Таблица 1 – Чувствительность к внешним механическим воздействиям 3-нитро-1,2,4-триазолята натрия дигидрата

№ п/п	Чувствительность к:	
	трению при ударном сдвиге	
1	Нижний предел, кгс/см ²	7000
удару		
1	Нижний предел, прибор № 2, вес груза 10 кг	>500
2	Частость взрывов, прибор № 1, вес груза 10 кг, H = 250 мм	0

Нитротриазолят натрия дигидрат не обладает склонностью перехода горения в детонацию (по ГОСТ РВ 50875-96 в стандартных условиях детонации не зафиксировано).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что воздушно-сухой 3-нитро-1,2,4-триазолят натрия находится в виде кристаллогидрата и на 1 моль соли приходится 2 моля воды. Найдены режимы, при которых из соли полностью удаляется кристаллизационная вода. Кристаллогидрат в условиях линейного нагрева соли Na-3Н в диапазоне 71÷101 °С (по ДСК) полностью разрушается и при 277÷280 °С наблюдается плавление индивидуальной соли. Нитротриазолят натрия дигидрат является высокотермостабильным соединением, интенсивное разложение которого происходит выше 330 °С. 3-Нитро-1,2,4-триазолят натрия дигидрат не чувствителен к внешним механическим воздействиям (трение и удар), не обладает склонностью перехода в детонацию и поэтому является безопасным и универсальным исходным реагентом для синтеза N-алкилзамещенных нитротриазоловых соединений широкого назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серов Ю.В., Певзнер М.С., Кофман Т.П., Целинский И.В. Анионы 1,2,4-триазолов. II. Нуклеофильная реакционная способность анионов 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов в реакции присоединения // Журнал органической химии. – 1990. – Т. 26, № 6. – С.1356-1359.
2. Коваленко А.Л., Певзнер М.С., Кофман Т.П., Целинский И.В. Аминометилирование 3-нитро-1,2,4-триазола N-метилен-трет-бутиламино // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 222-223.
3. Круглова В.А., Добрынина Л.М., Верещагин Л.И. Синтез полимеров N-винилазолов химической модификацией поливинилгалогенидов. // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2007. – Т. 49. – № 4. – С. 633-638.
4. Мельников В.В., Столпакова В.В., Хорькова Л.Ф., Певзнер М.С., Мельникова Н.Н. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния анионов нитропроизводных 1,2,4-триазола // Химия гетероциклических соединений. – 1972. – № 1. – С. 120-123.
5. Мельников В.В., Столпакова В.В., Зачеславский С. А., Певзнер М.С., Гидаспов Б.В. Колебательные спектры и строение производных 1,2,4-триазола // Химия гетероциклических соединений. – 1973. – № 10. – С. 1423-1431.
6. Кофман Т. П., Сущенко Л.Ф., Певзнер М.С. Гетероциклические нитро-соединения. 27. Методы синтеза 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов // Химия гетероциклических соединений. – 1980. – № 11. – С. 1553-1557.
7. Терпигоров А.Н., Щербинин М.Б., Базанов А.Г., Целинский И.В. Алкилирование 3-R-1,2,4-триазолов активированными галогеналканами // Журнал органической химии. – 1982. – Т. 18. – № 2. – С. 463.
8. Багал Л.И., Певзнер М.С., Шелудякова Н.И., Керусов В.М. Гетероциклические нитросоединения. II. Алкилирование нитропроизводных 1,2,4-триазола // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 2. – С. 265-268.
9. Остапкович А.М., Кофман Т.П., Лисицина Л.В., Певзнер М.С. Алкилирование 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов эфирами галогенуксусных кислот // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. XXII, № 4. – С. 402-406.
10. Семенов В.В., Уграк Б.И., Шевелев С.А., Канищев М.И., Баршников А.Т., Файнзильтберг А.А. Исследование направления алкилирования нитро-5-R-1,2,4-триазолов α-галогенкетонами методами ЯМР ¹³C, ¹⁵N и ¹⁴N // Известия АН СССР. Серия химическая – 1990. – № 8. – С. 1827.
11. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. Сообщение 1. Алкилирование в присутствии щелочи // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.
12. Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Voitekhovich S.V., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-nitro-1.2.4-triazole and its complexes with copper (II) chloride and copper (II) perchlorate // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2012. – P. 950-956.
13. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами 9. Новое в реакции взаимодействия 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолат-анионов с диэтилсульфатом // Химия гетероциклических соединений. – 2012. – № 9. – С. 1438-1444.