

при пониженном давлении. В продукте методом ГЖХ и ЯМР ^1H -спектроскопии идентифицируют 1-этил-3-нитро-, 1-этил-5-нитро- и 4-этил-3-нитро-1,2,4-триазолы. Выход и соотношение смеси продуктов **2-4** в зависимости от времени реакции указано в таблице.

1-Этил-3-нитро-1,2,4-триазол (2).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 1.46 (3H, т, J = 7.3, CH_3); 4.37 (2H, к, J = 7.3, CH_2); 8.81 (1H, с, =CH).

1-Этил-5-нитро-1,2,4-триазол (3).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 1.44 (3H, т, J = 7.3, CH_3), 4.56 (2H, к, J = 7.3, CH_2); 8.17 (1H, с, C–H).

4-Этил-3-Нитро-1,2,4-триазол (4).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 1.46 (3H, т, J =

7.3, CH_3); 4.40 (2H, к, J = 7.3, CH_2); 8.92 (1H, с, =CH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
 2. Суханов Г. Т., Лукин А. Ю. // ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.
 3. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ильясова Ю. В. // ХГС. – 2006. – № 9. – С.1378-1381.
- Багал Л. И., Певзнер М. С., Фролов А. Н., Шелудякова Н. И. // ХГС. – 1970. – № 2. – С. 259-264.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 3-НИТРО-5-R-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ ДИГАЛОГЕНАЛКАНАМИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА 3-НИТРО-1-[(3'-НИТРО-5'-R-1',2',4'-ТРИАЗОЛ-1'-ИЛ)АЛКИЛ]-5-R-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, Ю.Ю. Олещенко

Исследовано алкилирование солей нитротриазолов дигалогеналканами: дибромметаном, 1,2-дибромэтаном и 1,3-дибромпропаном. Процесс протекает неселективно, с образованием смеси продуктов, замещенных по атомам азота N_1 и N_2 гетероцикла, состоящей из трех продуктов реакции – N_1, N_1' -, N_1, N_2' - и N_2, N_2' -изомерных производных нитротриазолов. Соотношение $N_1, N_1' : N_1, N_2' : N_2, N_2'$ изомерных продуктов реакции составляет $68,3 \div 90,0 : 6,5 \div 21,2 : 3,5 \div 10,5$.

Ключевые слова: 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолы, селективность, алкилирование, дибромметан, 1,2-дибромэтан, 1,3-дибромпропан.

В последнее время проявляется повышенный интерес фундаментальной и прикладной науки к бициклическим энергоемким соединениям [1-4]. Перспективными синтонами для создания энергетических конденсированных систем, обеспечивающих изготовление композиций с повышенным уровнем технологической и эксплуатационной безопасности, являются производные 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов (**3HR**).

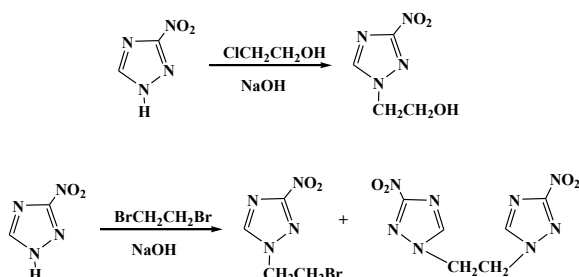
Поскольку нитротриазолы **3HR** имеют несколько реакционных центров для атаки электрофильным агентом, селективности их алкилирования уделяется достаточно большое внимание. Известные универсальные и доступные пути синтеза N-моноалкилзамещенных нитротриазолов основаны на реакциях функционализации нитротриазолов **3HR** в щелочных или близких к нейтральным условиям. В то же время физи-

ко-химические свойства, координирующая способность, биологическая и фунгицидная активность для N_1 , N_2 и N_4 изомеров различны.

Менее изученным с точки зрения селективности процесса и синтеза новых практических важных соединений является взаимодействие нитротриазолов с соединениями бифункционального типа. На примере бисминотриазолов показано, что их каталитическая, фунгицидная активность выше, чем у моноазолов [5, 6]. Моноциклические производные 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов обладают комплексом практически важных свойств: термо- и химической стабильностью, высоким содержанием азота и расчетной газопроизводительностью, выраженной флегматизирующей активностью [7], координирующей способностью и биологической активностью [5, 6]. Сочетание в одной молекуле двух нитро-

триазоловых циклов позволит аккумулировать положительные свойства нитротриазолов в одном соединении.

В работе [11] описана селективность направления атаки в положение N_1 нитротриазолового гетероцикла в присутствии щелочи хлорэтанолом и дибромэтаном, при этом происходит образование как моно-, так и дзамещенных производных 3-нитро-1,2,4-триазолов (в случае алкилирования дибромэтаном):



Ранее нами показано [12-14], что использование двукратного от теории избытка **ЗНР** по отношению к бифункциональному алкилирующему агенту, например, производным диэтиленгликоля (1-хлор-2-(2-хлорэтокс)этану или 1-нитрокси-2-(2-нитрокси-этокс)этану) обеспечивает высокую степень конверсии хлора или нитратной группы, соответственно, 96,6 % и 97,8 %. При этом процесс алкилирования солей нитротриазолов производными диэтиленгликоля протекает с образованием смеси продуктов, замещенных по атомам азота N_1 и N_2 гетероцикла, состоящей из трех продуктов реакции – N_1, N_1' -, N_1, N_2' - и N_2, N_2' -изомерных производных нитротриазолов. Наибольшая селективность процесса достигается при алкилировании 3-нитро-1,2,4-триазола хлорэксом. Замена в алкилирующем агенте уходящей группы галогена на нитратную приводит к снижению селективности алкилирования и уменьшению доли N_1, N_1' -замещенного продукта реакции на 3,7 %. Наименьшую селективность протекания процесса обеспечивает смена 3-нитро-1,2,4-триазола на его метилированный аналог – 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазол, при этом происходит снижение доли N_1, N_1' -замещенного продукта на 5,1÷5,9 %. Соотношение N_1, N_1' : N_1, N_2' : N_2, N_2' изомерных продуктов реакции на основе 3-нитро-1,2,4-триазола составляет 82,0 ÷ 85,7 : 7,7 ÷ 9,9 :

6,6 ÷ 8,1, а на основе 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола – 76,9 ÷ 79,8 : 10,1 ÷ 11,4 : 10,1 ÷ 11,7.

В данной работе продолжено исследование селективности взаимодействия **ЗНР** с бифункциональными алкилирующими агентами на примере производных дибромалканов. Объектами для исследования селективности алкилирования 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов дибромалканами из ряда нитротриазолов выбраны 3-нитро-1,2,4-триазол (**1**) и 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазол (**2**), а в качестве алкилирующих агентов – дибромпроизводные метана (**3**), этана (**4**) и пропана (**5**). Показано, что алкилирование нитротриазолов **1** и **2** дибромалканами приводит к образованию бициклических 3-нитро-N-[1'-(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-N'-ил)метил]-5-R-1,2,4-триазолов (**6-11**), 3-нитро-N-[2'-(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-N'-ил)этил]-5-R-1,2,4-триазолов (**12-17**) и 3-нитро-N-[3'-(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-N'-ил)пропил]-5-R-1,2,4-триазолов (**19-23**). Во всех случаях взаимодействие нитротриазолов **1** или **2** дибромалканами протекает с нарушением селективности и образованием смеси бициклических изомерных **ЗНР** замещенных алкильной цепью по атомам азота N_1, N_1' , N_1, N_2' и N_2, N_2' (схема 1).

На селективность алкилирования **ЗНР** дибромалканами оказывают влияние, как длина цепочки заместителя, так и заместитель при атоме углерода C_5 нитротриазолового гетероцикла.

При алкилировании нитротриазола **1** дибромметаном идентифицирована смесь 3-нитро-1-[1'-(3'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)метил]-1,2,4-триазола (**6**), 3-нитро-1-[1'-(5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)метил]-1,2,4-триазола (**7**), 5-нитро-1-[1'-(5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)метил]-1,2,4-триазола (**8**) соотношение N_1, N_1' : N_1, N_2' : N_2, N_2' -изомеров 90,0 : 6,5 : 3,5. При использовании нитротриазола **2** – 3-нитро-1-[1'-(3'-нитро-5'-метил-1',2',4'-триазол-1'-ил)метил]-5-метил-1,2,4-триазола (**9**), 3-нитро-1-[1'-(3'-метил-5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)метил]-5-метил-1,2,4-триазола (**10**) и 5-нитро-1-[1'-(3'-метил-5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)метил]-3-метил-1,2,4-триазола (**11**) в соотношении 79,1 : 17,4 : 3,5 (таблица 1).

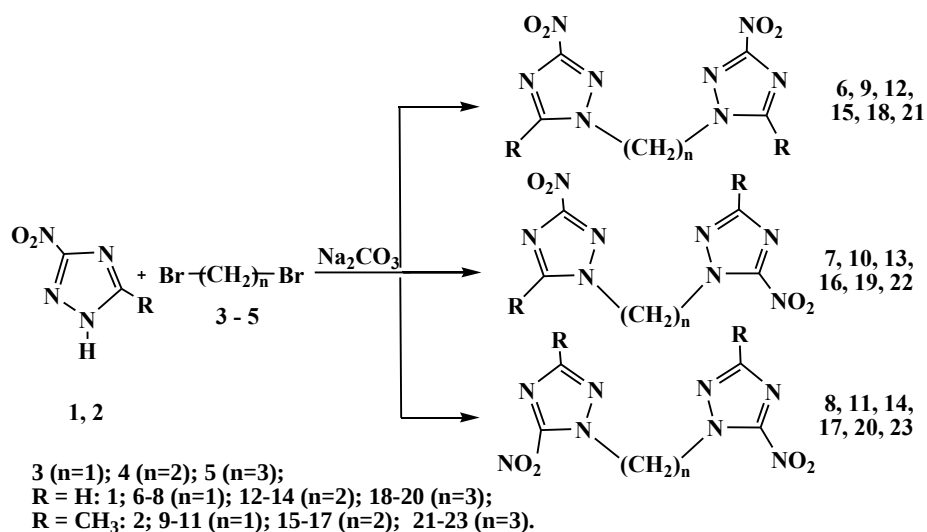


Схема 1

Удлинение углеводородного заместителя в алкилирующем агенте приводит к снижению избирательности алкилирования и увеличению доли N₂,N₂'-замещенного производного. В случае алкилирования 1,2-дибромэтаном нитротриазола **1** получены 3-нитро-1-[2'-(3'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)этил]-1,2,4-триазол (**12**), 3-нитро-1-[2'-(5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)этил]-1,2,4-триазол (**13**), 5-нитро-1-[2'-(5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)этил]-1,2,4-триазол (**14**) в соотношении 87,5 : 8,1 : 4,4 и, соответственно, при алкилировании **2** – 3-нитро-1-[2'-(3'-нитро-5'-метил-1',2',4'-триазол-1'-ил)этил]-5-метил-1,2,4-триазол (**15**), 3-нитро-1-[2'-(3'-метил-5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)этил]-5-метил-1,2,4-триазол (**16**) и 5-нитро-1-[2'-(3'-метил-5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)этил]-3-метил-1,2,4-триазол (**17**), соотношение N₁,N₁' : N₁,N₂' : N₂,N₂' составляет 74,0 : 17,0 : 9,0. Таким образом, доля N₂,N₂'-изомера (вещества **14**, **17**), по сравнению с продуктами алкилирования нитротриазолов дибромметаном (вещества **8**, **11**), для соответствующих нитротриазолов возросла в 1,3 ÷ 2,6 раза: с 3,5 % до 4,4 ÷ 9,0 %.

Дополнительное увеличение длины цепи заместителя алкилирующего агента (использование вещества **5**) также приводит к росту продукта N₂,N₂'-замещения. При взаимодействии нитротриазолов **1** и **2** с 1,3-дибромпропаном получены 3-нитро-1-[3'-(3'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)пропил]-1,2,4-триазол (**18**), 3-нитро-1-[3'-(5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)пропил]-1,2,4-триазол (**19**), 5-нитро-1-[3'-(5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)пропил]-1,2,4-триазол (**20**) в соотношении 78,6 : 14,1 : 7,3 и, соответственно, 3-нитро-1-[3'-(3'-нитро-5'-метил-1',2',4'-триазол-1'-ил)пропил]-5-метил-1,2,4-триазол (**21**), 3-

нитро-1-[3'-(3'-метил-5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)пропил]-5-метил-1,2,4-триазол (**22**) и 5-нитро-1-[3'-(3'-метил-5'-нитро-1',2',4'-триазол-1'-ил)пропил]-3-метил-1,2,4-триазол (**23**) в соотношении 68,3 : 21,2 : 10,5. Рост доли N₂,N₂'-изомера, по сравнению с продуктами алкилирования нитротриазолов дибромметаном, для соответствующих нитротриазолов в данном случае составил 2,1÷3 раза: с 3,5 % до 7,3÷10,5 % (таблица 1).

Таблица 1

Доля изомерных производных нитротриазолов в смеси продуктов алкилирования 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов различными алкилирующими агентами

Дибромалкан	ЗНР	Доля изомера в смеси		
		N ₁ ,N ₁ '	N ₁ ,N ₂ '	N ₂ ,N ₂ '
3	1	90,0	6,5	3,5
3	2	79,1	17,4	3,5
4	1	87,5	8,1	4,4
4	2	74,0	17,0	9,0
5	1	78,6	14,1	7,3
5	2	68,3	21,2	10,5

Заместитель при атоме углерода C₅ нитротриазолового гетероцикла влияет на селективность алкилирования следующим образом: при замене протона на метильную группу происходит снижение селективности процесса в направлении увеличения доли продуктов замещения по атому азота N₂ и, соответственно, снижение доли N₁-изомерных производных на 5,5 ÷ 9,1 %: с 85,7 ÷ 93,3 % (R=H) до 78,9 ÷ 87,8 % (R=CH₃). Из смесей полученных изомеров в индивидуальном виде выделены N₁,N₁'-замещенные продукты **6**, **9**, **12**, **15**, **18**, **21**.

Таблица 2

Спектральные характеристики 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов **6, 9, 12, 15, 18, 21**

Шифр	ЯМР ¹ H, ДМСО-d ₆ , м.д.	ЯМР ¹³ C, ДМСО-d ₆ , м.д.	ИК-спектр, катион NO ₂ , λ, см ⁻¹
6	9,18(с., 1H, C ₅ -H) 6,97 (с., 2H, N-CH ₂)	61,96 (N ₁ -CH ₂), 148,72 (C ₃ -NO ₂), 163,19 (C ₅ -H)	1550, 1304, 834, 642
9	2,71(с., 3H, C ₅ -CH ₃) 6,84 (с., 2H, N-CH ₂)	60,06 (N ₁ -CH ₂), 157,95(C ₃ -NO ₂), 161,76 (C ₅ -CH ₃), 12,56 (C ₅ -CH ₃)	1573, 1306, 845, 682
12	8,73(с., 1H, C ₅ -H) 4,87 (с., 2H, N-CH ₂)	49,64 (N ₁ -CH ₂), 147,60(C ₃ -NO ₂), 162,40 (C ₅ -H)	1550;1310, 837; 650
15	2,63(с., 3H, C ₅ -CH ₃) 4,77 (с., 2H, N ₁ -CH ₂)	13,32 (C ₅ -CH ₃), 47,60 (N ₁ -CH ₂), 156,39(C ₃ -NO ₂), 160,90 (C ₅ -CH ₃)	1560;1315, 848; 650
18	8,77(с., 1H, C ₅ -H) 4,40 (т., 2H, N ₁ -CH ₂) 2,47 (м., 2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)	28,79 (-CH ₂ -), 48,12 (N ₁ -CH ₂), 147,29(C ₃ -NO ₂), 162,46 (C ₅ -H)	1547, 1306, 837, 659
21	2,53(с., 1H, C ₅ -H) 4,34 (т., 2H, N ₁ -CH ₂) 2,43(м., 2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)	-	1554, 1311, 854, 677

Таблица 3

Элементный анализ 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов **6, 9, 12, 15, 18, 21**

Шифр	Брутто формула	Элементный анализ, %					
		вычислено			найдено		
		N	C	H	N	C	H
6	C ₅ H ₄ N ₈ O ₄	46,66	25,01	1,68	47,56	25,59	1,54
9	C ₇ H ₈ N ₈ O ₄	41,78	31,35	3,01	42,27	31,40	2,82
12	C ₆ H ₆ N ₈ O ₄	44,09	28,35	2,38	45,69	28,34	2,29
15	C ₈ H ₁₀ N ₈ O ₄	39,70	34,05	3,57	40,67	34,33	2,89
18	C ₇ H ₈ N ₈ O ₄	41,78	31,35	3,01	42,17	31,42	2,82
21	C ₉ H ₁₂ N ₈ O ₄	37,82	36,49	4,08	38,04	36,56	3,88

Структура полученных 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов **6, 9, 12, 15, 18, 21** подтверждена хорошей сходимостью элементного анализа методами ЯМР¹H-, ЯМР¹³C- и ИК-спектроскопии (таблицы 2, 3).

Термическая стабильность и плотность N₁,N₁'-замещенных производных 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов находится на высоком уровне (таблица 4). По уровню термической стабильности бициклические 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолы как правило превосходят моноциклические аналоги (температура начала интенсивного разложения 1-метил-3-нитроили 1-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов, соответственно, 310 °C и 309 °C).

Кривые ДСК 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов имеют идентичный характер в области 150 ÷ 200 °C наблюдается незначительный эндоэффект, связанный с плавлением вещества, в высокотемпературной облас-

ти, свыше 300 °C значительный – экзоэффект, связанный с разложением (рисунок 1).

Таблица 4

Некоторые физико-химические характеристики 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов **6, 9, 12, 15, 18, 21**

Шифр	Тпл, °C	Тнир, °C	ρ, г/см ³	Vгазов, л/кг
6	170-174	359	1,605	1053
12	196-197	307	1,567	969
15	180-183	339	1,502	1025
18	152-153	343	1,532	1128
21	150-154	333	1,474	1179

Зачастую разложение 3-нитро-1-[(3'-нитро-5'-R-1',2',4'-триазол-1'-ил)алкил]-5-R-1,2,4-триазолов сопровождается прорывом ячейки вследствие их высокой газопроизводительности 968 ÷ 1179 л/кг (таблица 4).

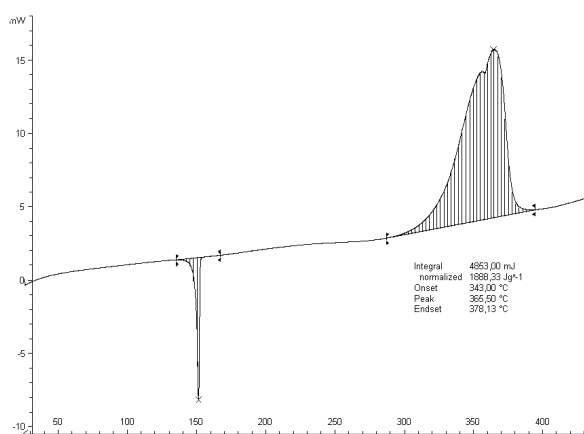


Рисунок 1. Результаты анализа вещества 18 на ДСК

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyer, J. H. In Nitroazoles. The C-Nitro Derivatives of Five Membered N- and N, O-Heterocycles. VCH Publ., – 1986. – 268 с.
2. Ou Yuxiang, Chen Boren, Li Jiarong, Dong Shuan, Li Jianjun, and Jia Huiping // Heterocycles. – Volume 38. – Issue 7. – 1994. – P. 1651-1664
3. Певзнер М.С. // Российский химический журнал. – 1997. – Т. XLI. – №2. – Вып.1. – С. 73-83
4. Larina L. and Loparev V. – Nitroazoles: Synthesis, structure and applications. – Topics in Applied chemistry, Springer Science + Business Media. – LLC 2009
5. Бармин М.И., Мельников В.В. Бисаминотриазол-производные: синтез, строение, свойства, применение / СПГУТД: – СПб. – 2000. – 179 с.
6. Каплан Г.И., Кукаленко С.С. Триазолы и их пестицидная активность / Современные проблемы

химии и химической промышленности. М., НИИТЭХИМ. – 1983. – Вып.2. – (140).

7. Попок Н.И., Певченко Б.В., Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Панченко Н.Ф. Флегматизация твердых и жидких ВВ соединениями нитротриазольного ряда, оценка их энергетической эффективности / «Современные проблемы технической и специальной химии». – Казань. – 6-8 декабря 2006. – С. 269–265.

8. Терпигорев А.Н., Щербинин М.Б., Базанов А.Г., Целинский И.В. Алкилирование 3-R-1,2,4-триазолов активированными галогеналканами. – ЖОрХ. – 18. – 1982. – С. 463

9. Багал Л.И., Певзнер М.С., Шелудякова Н.И., Керусов В.М. // ХГС. – 1970. – №2. – С. 265-268

10. Остапкович А.М., Кофман Т.П., Лисицина Л.В., Певзнер М.С. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – Т. XXII – №4. – 1979. – С. 402-406

11. Кофман Т.П., Карцева Г.Ю. // ЖОрХ. – 2001. – Т.37. – Вып.5. – С. 744-754

12. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г. // Вестник КГТУ спец. выпуск. – 2008. – С.60

13. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филипова Ю.В., Босов К.К., Олещенко Ю.Ю. // Всероссийская научно-техническая конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». – Москва. – 2010. – С. 157-161

14. Суханова А.Г., Лобанова А.А., Суханов Г.Т. // III Всероссийская конференция «Энергетические конденсированные системы». – Черноголовка. – 2006. – С. 206-207.