

К суспензии 0,03 моля нитротриазола **1a (16)** в 18 мл воды последовательно дозируют 0,03 моля гидроокиси натрия при 40 °С, нагревают до (86±2) °С и дозируют 0,09 моля йодистого метила в течение 2,5 часов. По окончании дозировки реакцию массу выдерживают 1,5 часа при температуре (86±2) °С, затем охлаждают до 25 °С, проводят экстракции хлористым метиленом. Экстракт промывают водным раствором Na₂CO₃ и водой до нейтрального pH, высушивают над безводным MgSO₄, растворитель отгоняют при нагревании и пониженном давлении. Выход смеси продуктов **2a**, **3a**, **4a** и **2b**, **3b**, **4b** составил 93 и 96 % соответственно. В смеси продуктов методом ЯМР ¹H-спектроскопии идентифицируют **2a / 3a / 4a** и **2b / 3b / 4b** в соотношениях, указанных в таблице 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г. и др. // ХГС. - № 1. – 2011. – С. 75 – 80.
2. Voitekovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Filippova J.V. et al. // Tetrahedron Lett. – 2009. – V. 50. – P. 2577-2579.
3. Ivashkevich O.A., Matulis Vadim E., Elkind P.D., Gaponik P.N., Sukhanov G.T., Sukhanova A.G. // Chem. Heterocycl. Compd. – 2008. – Vol. 45, № 1. – P. 70-79.

4. Багал Л.И., Певзнер М.С. // ХГС. – № 4. – 1970. – С. 558 – 562.
5. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ю. В. Филиппова, Ю.В. Григорьев. Комплексообразование N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) // Ползуновский вестник. – № . – 2013. – С. ?– ?.
6. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ю.В. Филиппова. Региоселективное N-трет-бутилирование 1-n-пропил- и 1-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислой среде // Ползуновский вестник. – № . – 2013. – С. ? – ?.
7. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. // ХГС. – № 7. – 2005. – С. 1020 – 1025.
8. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 12 – 14.
9. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г., Лукин А.Ю. // ХГС. – № 8. – 2005. – С. 1168 – 1173.
10. Middleton R. W., Monney H., Parrick J. // Synthesis. – 1984. – P. 740.
11. Holzer W. // Tetrahedron. – 1991. – V. 47. – P.547.

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.
Истошина Вера Анатольевна, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, Vera-istoshina@yandex.ru.

УДК 547.791.1 (083.744)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-АЛКИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ С ДИГИДРАТОМ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

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

В реакцию комплексообразования N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) вступают только наиболее основные N(1)- и N(4)- замещенные производные 3-нитро-1,2,4-триазола с образованием комплексов, стехиометрического состава CuL₂Cl₂, где L = N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол.

Ключевые слова: комплексные соединения, N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы, дигидрат хлорида меди (II), основность.

В последнее время в химии азолов интенсивно развивается новое направление, которое возникло на стыке органической и неорганической химии и связано с синтезом, исследованием структуры и свойств металлопроизводных азолов. Значимость этих соединений обусловлена необычными физико-химическими свойствами и их многообразием, зависящих как от природы атома металла, так и от функциональных групп, связанных с азоловым гетероциклом [1].

Комплексные соединения металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами, в том числе производными 1,2,4-триазола и тетразолами, перспективны как вещества, обладающие интересными магнитными свойствами [2, 3]. Известно, что координационные соединения 1,2,4-триазолов и тетразола можно использовать в качестве магнитных и оптических материалов [4 – 8]. Комплексные соединения металлов с производными 1,2,4-триазола находят практическое

применение в биологии, медицине, хроматографии [9], а также применяются как биолиганды [9 – 12]. Возможно их использование в растворах химического меднения [13].

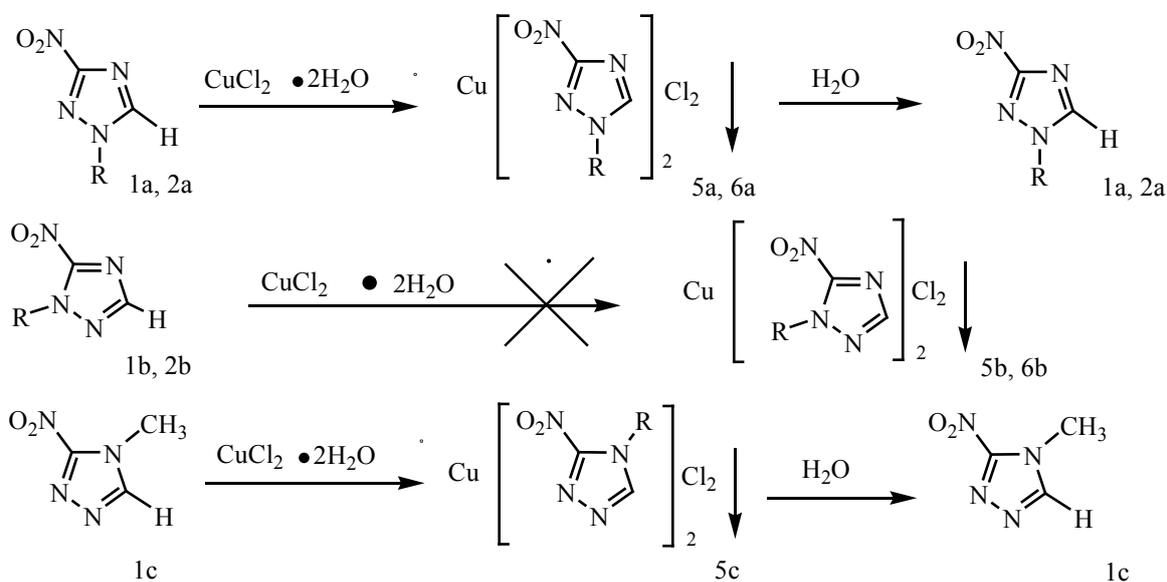
Наиболее изученными полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами являются производные тетразола. Данные по металлопроизводным тетразолов систематизированы и обобщены в обзоре [1].

Хотя много координационных соединений 1,2,4-триазола описано, металлокомплексы производных С-нитро-1,2,4-триазола изучены недостаточно. Данные о таких комплексах доступны в основном для 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она [14]. Кроме того, известен комплекс меди с 3,5-динитро-1,2,4-триазолом, который координирован к металлу атомом азота N(1) гетероцикла [15] и комплекс серебра (I) с дигидридобис(3-нитро-1,2,4-триазол)боратом, координированный атомом азота N(4) гетероцикла [16]. Первым примером координационных соединений на основе N-замещенных-3-нитро-1,2,4-триазолов является комплекс хлорида меди (II) на основе 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазола, замещенного в поло-

жение N(1) гетероцикла [17].

В настоящей работе исследован процесс комплексообразования изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II). В качестве лигандов для исследования процесса комплексообразования из N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов выбраны индивидуальные 1-метил- (1а), 2-метил- (1b) и 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазолы (1с); 1-этил- (2а) и 2-этил-3-нитро-1,2,4-триазолы (2b).

Исследуя свойства изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-монозамещенных алкилнитротриазолов как лигандов на примере индивидуальных N-метил и N-этил-замещенных-3-нитро-1,2,4-триазолов 1а–с и 2а, 2b, мы обнаружили, что из всех изомерных производных только 1- и 4-изомеры избирательно реагируют с хлоридом меди (II) с образованием кристаллических комплексов 5а, 5с, 6а, стехиометрический состав которых отвечает формуле CuL_2Cl_2 , где L = 1- или 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазол (1а или 1с) или 1- или 4-этил-3-нитро-1,2,4-триазолы (2а или 2с). 2-Замещенные производные 2b и 1b в процесс комплексообразования не вступают:



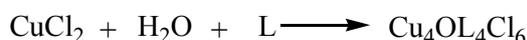
1 а-с, 5 а-с: R=CH₃; 2а,b, 6а,b: R = C₂H₅

Данный факт можно объяснить существенным различием в комплексообразующей способности (основности) изомеров ввиду различий в строении и распределении электронной плотности соответствующих молекул. Исследование основности N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в газовой фазе и растворе показывают [18], что N(2)-замещенные-3-нитро-1,2,4-триазолы имеют существенно

меньшую основность по сравнению с N(1)- и N(4)-изомерами. Подобное различие в комплексообразующей способности успешно использовано для выделения и идентификации неизвестного ранее 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазола из его смеси с 1- и 2-этил-4-нитро-1,2,3-триазолами. Несмотря на его малую долю в смеси взаимодействие дигидрата хлорида меди (II) со смесью 1-этил-, 2-этил-

4-нитро- и 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазолов (мольное соотношение 4 : 8 : 1) был получен исключительно индивидуальный кристаллический комплекс стехиометрического состава CuL_2Cl_2 на основе лиганда 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазола [19]. При взаимодействии данной смеси с перхлоратом гексагидрата меди (II) происходит образование четырехъядерного комплекса, $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4$, на основе лиганда 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазола [20].

Наблюдаемое в случае производных 4-нитро-1,2,3-триазола образование тетраядерного оксохлоридного комплекса обусловлено частичным гидролизом хлорида меди (II) в присутствии воды и высокой термодинамической устойчивостью кластеров данного типа:



Структура полученных комплексов надежно установлена рентгеноструктурным анализом [19, 20].

Образование комплексных соединений N(1)- и N(4)-замещенных-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) гладко проходит при комнатной температуре в смеси этилового и изо-пропилового спиртов (1/4) или этилового спирта и диэтилового эфира (1/2) с выходом до 98 %. Процесс комплексообразования протекает при 10 %-ном мольном избытке хлорида меди за 1 минуту. Образующиеся твердые комплексы N(1)-изомера дихлоро[1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол]аква меди(II) **5a** и дихлоро[1-этил-3-нитро-1,2,4-триазол]аква меди(II) **6a** или N(4)-изомера дихлоро[4-метил-3-нитро-1,2,4-триазол]аква меди(II) **5c** отделяют фильтрованием, при необходимости перекристаллизовывают из спирта. После разложения полученного комплекса простым растворением в воде N(1)- или N(4)-замещенные 3-нитро-1,2,4-триазолы **1a**, **1c**, **2a** извлекается из полученного раствора экстракцией хлористым метиленом. В ЯМР ^1H -спектре регистрируются сигналы кольцевых протонов у атома углерода C_5 нитротриазоловых гетероциклов N(1)- или N(4)-замещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов **1a**, **1c**, **2a** в областях 8,70 м.д. и 8,81 м.д. или 8,77 м.д. и 8,92 м.д., соответственно, а также сигналы протонов соответствующих алкильных заместителей. Метильная группа нитротриазолов **1a** и **1c** регистрируется синглетом в области 4,02 м.д. и 3,95 м.д., соответственно, этильная группа нитротриазола **2a** регистрируется квадруплетом и триплетом при 4,37 м.д. и 1,46 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлоро[N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол]аква меди(II) **5a**, **с**, **6a**

К раствору 0,01 моль индивидуального N1- или N4-алкил-3-нитро-1,2,4-триазола в 4 мл этилового спирта приливают при перемешивании раствор 0,011 моль CuCl_2 (II) в этиловом спирте. Массу при постоянном перемешивании, температуре 20–23°C выдерживают в течение 1 – 2 минут, выпавший в осадок комплекс отфильтровывают и промывают 3 мл диэтилового эфира.

N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы **1a**, **с**, **2a**

Дихлоро[N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол]аква меди(II) **5a**, **с**, **6a** 0,1 г растворяют в 2 мл воды, экстрагируют 2 мл хлористого метилена в течение 20 мин, хлористый метилен отгоняют при пониженном давлении. В продукте методом ЯМР ^1H -спектроскопии идентифицируют:

1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол (**1a**) –

Тпл. = 66,0–66,4°C, ЯМР ^1H : 8,70 (1H, с, =CH), 4,02 (3H, с, N-CH₃); ЯМР ^{13}C : 37,36 (N-CH₃), 146,95 (C-H), 148,78 (C-NO₂); ИК(NO₂), λ : 1546, 1310 cm^{-1} .

4-метил-3-нитро-1,2,4-триазол (**1c**) –

Тпл. = 122–124°C; ЯМР ^1H : 8,77 (1H, с, =CH), 3,95 (3H, с, N-CH₃); ЯМР ^{13}C : 34,40 (N-CH₃), 148,37 (C-H), 154,49 (C-NO₂); ИК(NO₂), λ : 1565, 1330 cm^{-1} .

1-этил-3-нитро-1,2,4-триазол (**2a**) – ЯМР

^1H : 8,81 (с., 1H, C₅-H), 4,37 (кв., 2H, N₁-CH₂), 1,46 (т., 3H, N₁-CH₂CH₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 6. – С. 569 – 603.
- Гинзбург В.В., Глебов А.Н. // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 5. – С. 866 – 870.
- Лавренова Л.Г., Бижжанова Г.А., Богатиков А.Н., Икорский В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т.41, № 4. – С. 587–592.
- Haasnoot J.G. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 200–202. – P. 131.
- Mulhern D., Brooker S., Georls H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2006. – P. 51.
- Ferrer S., Haasnoot J. G., Reedijk J. et al. // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – P. 1859.
- Sung K., Lee A. // J. Heterocycl. Chem. – 1992. – V. 29. – P. 1101.
- Lavrenova L.G., Yudina N.G., Ikorskii V.N. et al. // Polyhedron. – 1995. – V. 14. – P. 1333.
- Иванский В.И. // Химия гетероциклических соединений. – М.: Высш. шк. – 1978. – 559с.
- Гран С.П. // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 6. – С. 1427.
- Леонова Т.Г., Ларионов С.В., Шелудяко-

- 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, nika7_anna@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 карбкатионами. 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)-