

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ НА НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУППЫ 1-МЕТИЛ-5-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА АЛКОКСИД-АНИОНАМИ

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

*1-Метил-5-нитро-1,2,4-триазол вступает в реакцию S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы алкоксид-, гидроксид- и триазолонид-анионами. Активность спиртов снижается в ряду метиловый > этиловый > *n*-пропиловый ≥ *n*-бутиловый. Бутирование сопровождается тандемными реакциями S_N^{ipso} - замещения нитрогруппы в 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазоле гидроксид- и 1-метил-1,2,4-триазол-5-онид анионами. В результате образуются соответствующие 1-метил-5-алокси-1,2,4-триазолы и 2,2'-диметил-2Н,2'Н-[3,4']би([1,2,4]триазолил)-3'-он.*

Ключевые слова: S_N^{ipso} -замещение нитрогруппы, O- и N-нуклеофилы, 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазол, 1-метил-5-алокси-1,2,4-триазолы, 2,2'-диметил-2Н,2'Н-[3,4']би([1,2,4] триазолил)-3'-он.

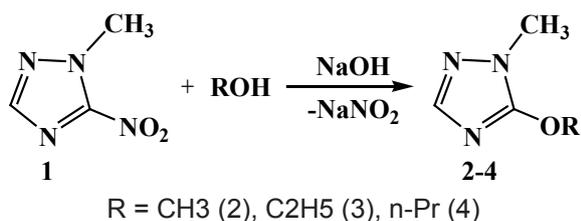
Нуклеофильное замещение нитрогруппы в ряду динитротриазолов – производных 3,5-динитро-1,2,4-триазола [1-3] и 4,5-динитро-1,2,3-триазолов [4] изучено достаточно подробно. Популярность этой уходящей группы связана с доступностью нитропроизводных 1,2,4-триазолов и ее высокой подвижностью в реакциях ароматического [5-9] и гетероароматического [1-3] C-нуклеофильного замещения. Реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов мало изучены. Исследования ограничиваются единичным примером – замещение нитрогруппы N(1)-изомера – 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола метиловым спиртом в присутствии гидроокиси натрия [10].

Известно, что скорость и направление реакции нуклеофильного замещения зависят как от строения исходного субстрата, так и от природы нуклеофила и условий реакции [11]. Для оценки влияния природы нуклеофила в качестве субстрата в данной работе использовали один объект N(2)-изомер – 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазол (1) с метильной группой в положении N(2), в наименьшей степени дезактивирующей нитрогруппу в ряду изомерных N-алкилмононитротриазолов. В аналогичных условиях время реакции с метоксид-анионом N(1)-изомера – 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола составляет 4 суток [10], а как будет показано в данном сообщении время реакции с N(2)-изомером – 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазолом – 3 часа.

Таким образом, в настоящей работе мы остановимся на специфических особенностях реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы нитротриазола 1 с позиций относительной активности O-анионов, генерируемых в присутствии сильных оснований из одноатомных первичных спиртов – первых представителей гомологического ряда (метиловый, этиловый, *n*-пропиловый и *n*-бутиловый).

Показано, что нитротриазол 1 в основной среде вступает в реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппы с первичными спиртами в достаточно мягких условиях. Как и ожидалось, в отличие от активированных 4,5-динитропроизводных 4-нитро-1,2,3-триазола [4], у которых реакция нуклеофильного замещения нитрогруппы с алкоголями щелочных металлов протекает экзотермично и требует охлаждения, реакция мононитротриазола 1 со спиртами в щелочных условиях требует длительного времени и повышенных температур (таблица 1).

Реакцию проводили нагреванием субстрата 1 в спиртовом растворе гидроокиси натрия (с метиловым – при температуре 67-68 °С, с этиловым и *n*-пропиловым – при 78 – 80 °С). Установлено, что в принятых условиях реакция субстрата 1 реализуется по намеченному пути – идет замещение нитрогруппы алкоксид анионом. В случае Me-, Et- и *n*-PrOH происходит образование единственного продукта – соответствующего 1-метил-5-алокси-1,2,4-триазола (2-4).



При этом обнаруживается определенная тенденция к снижению реакционной способности спирта в реакции S_N^{ipso}-замещения нитрогруппы в 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазоле при увеличении длины алкильного заместителя, обусловленная снижением кислотности спиртов в ряду MeOH > EtOH > n-PrOH > n-BuOH и сдвигом направления реакции спиртов с NaOH в направлении исходных продуктов. Время реакции при использовании метилового спирта составляет 3,0-3,5 часа. Несмотря на повышение температуры в реакциях с этиловым спиртом, время увеличивается в 2,0 раза, а с n-пропиловым спиртом – в 3,9 раза (таблица 1).

Особенностью реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы субстрата 1, с использованием в качестве нуклеофильного реагента n-бутилового спирта является то, что наряду с образованием целевого 1-метил-5-n-бутокси-1,2,4-триазола (5) в продуктах реакции зафиксировано образование N-C триазолилтриазо-

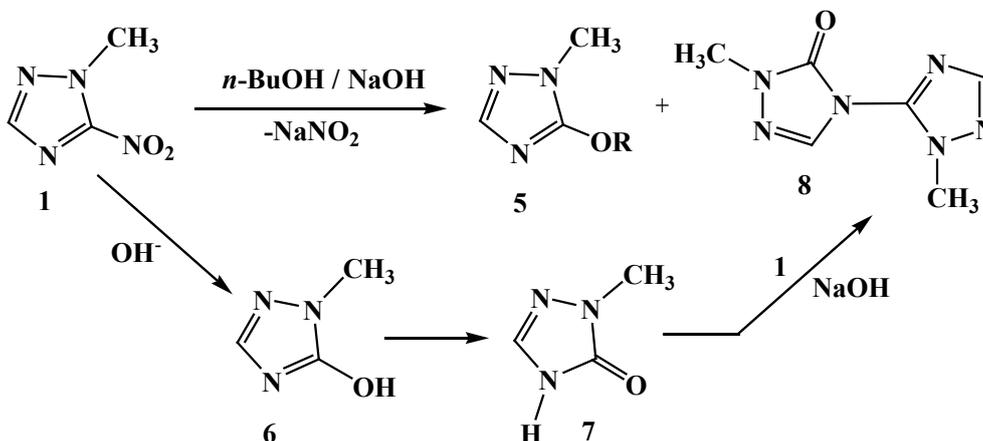
лоновой структуры – 2,2'-диметил-2Н,2'Н-[3,4'] би([1,2,4]триазолил)-3'-она (8). Доля последнего в смеси продуктов нуклеофильного замещения триазола 1 n-бутиловым спиртом составляет 3,8 % (таблица 1).

Таблица 1 – Условия реакции 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола 1 с ROH (R = Me, Et, n-Pr и n-Bu) и выход образующихся 1-метил-5-алкокси-1,2,4-триазолов 2-5

R	Условия реакции		Выход 2-5, %
	Тем-ра, °С	Время, час	
Me	67–68	3,0-3,5	82,8
Et	78 – 80	6,0	76,5
n-Pr	78 – 80	13,5	49,7
n-Bu	78 – 80	14,0	58,1*

* Содержит 3,8 % триазолона 8

Источником побочного триазолилтриазолона 8 выступает 1-метил-4Н-1,2,4-триазол-5-он (7), вступающий во вторичную реакцию с исходным нитротриазолом 1. Таким образом, в данном случае имеют место два направления реакции. Первое – S_N^{ipso}-замещение нитрогруппы в нитротриазоле 1 алкоксид- и гидроксид-анионами с образованием, соответственно, 1-метил-5-n-бутокси-1,2,4-триазола 5 и триазол-5-она 7.



Второе – S_N^{ipso}-гетерилирование метилнитротриазола 1 N-триазолонид-анионом 7 с образованием побочного триазолилтриазолона 8.

Структура полученных 1-метил-5-алкокси-1,2,4-триазолов 2-5 подтверждена методами ЯМР ¹H, ¹³C и ИК-спектроскопии (таблица 2). Метилметокситриазол 2 идентичен по спектральным характеристикам метоксипроизвод-

ному 2, полученному альтернативным путем – реакцией нуклеофильного замещения галогена в 1-метил-5-хлор-1,2,4-триазоле метилатом натрия [12].

В ЯМР ¹H-спектрах полученных 1-метил-5-алкокси-1,2,4-триазолов (2-5) регистрируются все протоны алкильных заместителей. Синглет кольцевого протона при атоме С₅ находится в области 7,50 м. д. ÷ 7,53 м. д. и сме-

щен в более сильное поле по отношению к исходному 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазолу 8,15 м. д. [1]. Протоны заместителей в положении N₂ гетероцикла регистрируются синглетом в области 3,33 м. д. ÷ 3,53 м. д.

В ЯМР¹³C-спектрах 1-метил-5-алкокси-1,2,4-триазолов (**2-5**) присутствуют сигналы эндоциклических атомов углеродов C(3), связанных с алкоксильным заместителем в области 158,84 м.д. ÷ 159,47 м.д., и углеродов, связанных с протонами в положении C(5) гетероцикла в области 147,67 м.д. ÷ 147,70 м.д. Экзоциклические атомы углеродов метильных заместителей соединений **2-5** фиксируются в спектрах при 32,92 м.д. ÷ 33,03 м.д. Спектры ЯМР¹³C также содержат сигналы атомов углеродов алкоксильных заместителей. Интересно отметить, что химсдвиги атомов углеродов, связанных с эфирным кислородом O-C, существенно смещаются в слабopольную область при увеличении длины алкоксильного заместителя в ряду MeO > EtO > n-PrO и практически не изменяется при переходе от n-пропокси-(**4**) к n-бутоксипроизводному (**5**).

В ИК-спектрах 2-5 наблюдается характерная интенсивная полоса простой эфирной связи C-O-C в области 1180-1266 см⁻¹.

Структура бициклического производного **8** доказана методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. В ЯМР ¹H-спектре регистрируются два равно интенсивных сигнала циклических протонов в области 8,06 м. д. и 8,31 м.д. и два сигнала протонов метильных групп при 3.52 м.д. и 3.81 м.д. ИК-спектре соединения **8** присутствует характерная интенсивная полоса кето-группы C=O при 1728 см⁻¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400,13 МГц и 100,61 МГц для ядер ¹H и ¹³C, растворитель – ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ДМСО-d₆. ИК-спектры соединений записывали на приборе Фурье-спектрометр ФТ-801 в таблечках KBr.

Общая методика получения 1-метил-5-алкокси-1,2,4-триазолов 2-5.

Раствор 0,01 М (1,28 г) 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола **1** в 6 мл соответствующего спирта нагревают при интенсивном перемешивании. К кипящему раствору порционно прибавляют по 0,01 М гидроокиси натрия. Время и температура реакции приведены в таблице 1.

По окончании выдержки реакцию массу охлаждают, кристаллический нитрит на-

трия отфильтровывают. Органический раствор упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток растворяют в хлористом метиле, отфильтровывают остаточные неорганические соли. Раствор продукта в хлористом метиле промывают водным раствором Na₂CO₃ и водой до нейтрального pH, высушивают над безводным MgSO₄, растворитель отгоняют при нагревании и пониженном давлении.

Получают соответствующий 1-метил-5-алкокси-1,2,4-триазол 2-5. При использовании n-бутилового спирта получена смесь 1-метил-5-n-бутокси-1,2,4-триазола **5** и триазолилтриазолона **8**. Выход полученных алкокситриазолов 2-4, смеси **5**, **8** и доля **8** в смеси приведены в таблице 1.

1-метил-5-метокси-1,2,4-триазол **2**.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,50 (1H, c, C₅-H) (7,44 (1H, c, C₅-H) [11]); 3,52 (3H, c, N₂-CH₃) (3,53 (3H, c, N₂-CH₃) [11]); 3,99 (3H, c, OCH₃) (4,00 (3H, c, OCH₃) [11]). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 158,84 (C(3)); 147,70 (C(5)); 67,48 (O-CH₂); 32,98 (N-CH₃); 14,86 (CH₂-CH₃). ИК-C-O-C, ν, см⁻¹: 1266.

1-метил-5-этокси-1,2,4-триазол **3**.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,53(1H, c, C5-H); 3,53 (3H, c, N₂-CH₃); 4,37 (2H, кв, O-CH₂); 1,34 (3H, т, O-CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 158,84 (C(3)); 147,70 (C(5)); 67,48 (O-CH₂); 32,98 (N-CH₃); 14,86 (CH₂-CH₃). ИК-C-O-C, ν, см⁻¹: 1180.

1-метил-5-n-пропокси-1,2,4-триазол **4**.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,52 (1H, c, C5-H); 4,29 (3H, т, O-CH₂CH₂CH₃); 3,33 (3H, c, N₂-CH₃); 1,75 (2H, м, O-CH₂CH₂CH₃); 0,95 (2H, т, O-CH₂CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 158,97 (C(3)); 147,69 (C(5)); 72,88 (O-CH₂); 32,95 (N-CH₃); 22,23 (CH₂-CH₃); 10,35 (CH₂-CH₃). ИК-C-O-C, ν, см⁻¹: 1266.

1-метил-5-n-бутокси-1,2,4-триазол **5**.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,51 (1H, c, C₅-H); 4,33 (2H, т, O-CH₂-); 3,39 (3H, c, N₂-CH₃); 1,70 (2H, м, O-CH₂-CH₂-); 1,39 (2H, м, -CH₂-CH₃); 0,91 (3H, т, -CH₂-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 158,97 (C(3)); 147,67 (C(5)); 71,20 (O-CH₂); 32,92 (N-CH₃); 30,85 (O-CH₂-CH₂); 18,80 (CH₂-CH₃); 13,91 (CH₂-CH₃). ИК-C-O-C, ν, см⁻¹: 1180.

2,2'-диметил-2Н,2'Н-[3,4']би([1,2,4] триазолил)-3'-он **8.** Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 8,31 (1H, c, C₅-H); 8,06 (1H, c, C₅^L-H); 3,81 (3H, c, N₂-CH₃); 3,52 (3H, c, N₂^L-CH₃). ИК-C=O, ν, см⁻¹: 1728.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багал Л.И., Певзнер М.С., Самаренко В.Я., Егоров А.П. // ХГС. – 1970. – № 5. – С. 702 – 704.
2. Багал Л.И., Певзнер М.С., Самаренко В.Я. // ХГС. – 1970. – № 2. – С. 269 – 274.

3. Певзнер М.С., Кулибабина Т.Н., Малинина Л.А. // ХГС. – 1979. – № 4. – С. 555 – 557.
4. Шафеев М.А., Мещеряков В.И., Альмухамедов А.А., Гареев Г.А. // ЖОрХ. – 1994. – Т. 30, вып. 6. – С. 915-917.
5. Terrier F. // VCH, Weinheim. – 1991.
6. Bunnett J. F., Zahler R. E. // Chem. Rev. – 1951. – № 49. – P. 273.
7. Miller J. // Elsevier, Amsterdam. – 1968.
8. De Boer T. J., Dirks I. P. // Interscience, New York. – Ch. 8. – 1969.
9. Таблицы констант скоростей и равновесий гетероциклических органических реакций / Под ред. Пальма. – Издательство ВИНТИ, Москва. – 1977. – Т. 4 (II).
10. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К., Мерзликина И.А. // Ползуновский Вестник. – 2013. – № 1. – С. 24-26.
11. Кофман Т.П. // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, вып. 8. – С. 1217-1227.

12. Maury G., Fkih-tetouani S., Arriau J., Sauviatre H. // J. Heterocyclic. Chem. – 1977. – № 14. – P. 1311 – 1315.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31696.

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.
Мерзликина Ирина Александровна, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, Coshca07@mail.ru.

УДК 547.422.22:541.64

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭПИХЛОРГИДРИН-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

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

Проведено исследование влияния химической структуры блок-сополимеров полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей на их динамическую вязкость. При постоянной длине блока ПЭХГ изменением эффективной длины блока ПЭГ достигается два различных характера зависимости динамической вязкости сополимеров от соотношения блоков ПЭХГ-ПЭГ. При малой длине блока ПЭГ кривая зависимость имеет резкий характер. С увеличением длины блока ПЭГ зависимость «динамическая вязкость-структура» выходит на плато.

Ключевые слова: блок-сополимеры; полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликоль; динамическая вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства полимеров определяются химическим строением. Информация о надмолекулярной организации полимерных соединений, о физических, технологических и эксплуатационных свойствах заложена в полимерной цепи. Эта информация задается в процессе создания полимера атомным составом, взаимным расположением атомов, атомных групп, повторяющихся звеньев, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением.

Важно, что количество параметров химического строения относительно невелико по сравнению с количеством физических, и тем более, со спектром технологических свойств. Однако, именно химическим строением полимера определяются и регулируются все технологические характеристики изделия. В связи с

этим, важной задачей является установление связи между химическим строением, физическими свойствами и структурой полимера для целенаправленного управления технологическими характеристиками связующего, в том числе динамической вязкостью.

Данное сообщение представляет собой этап исследования взаимосвязи: структура – свойства эпихлоргидриновых блок-сополимеров. Оксирановые полимеры, в том числе на основе эпихлоргидрина, находят широкое применение в процессах повышения нефтеотдачи, демееталлизации нефтей, в производстве селективных сорбентов для извлечения ценных и токсичных металлов из пластовых вод нефтяных месторождений [1], в процессах получения азотистых связующих. Цель данной работы заключалась в установ-