

10000 [2]. Следовательно, в полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолях блок А выступает как высоковязкое звено, а блок В – низковязкое. Поэтому введение в структуру гомополимера ЭХГ низковязких блоков ПЭГ приводит к закономерному понижению динамической вязкости целевого блок-сополимера.

Снижение динамической вязкости исследуемых полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей, представляющих собой блок-сополимеры линейной структуры типа А–В–А, по-видимому, связано с ослаблением диполь-дипольного взаимодействия хлор-метильных групп полярного блока А за счет введения в структуру блок-сополимеров менее полярных блоков В.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получена зависимость динамической вязкости полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей линейной структуры типа А–В–А от эффективной длины блока В. Зависимость имеет три области, в которых изменение динамической вязкости блок-сополимеров имеет различный характер: при  $K \leq 0,25$  «резкая» зависимость; при  $K = 0,5 \pm 0,25$  зависимость сглаживается и при  $K \geq 0,75$  – область малой зависимости.

УДК 547.791.1 (083.744)

## К ВОПРОСУ СЕЛЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗА БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-5R-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

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

*Алкилирование 3-нитро-1,2,4-триазола бифункциональными производными тетраэтиленгликоля с концевыми азотсодержащими нуклеофугами в присутствии щелочи 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 нитротриаолов. Соотношение  $N_1, N_1'$  :  $N_1, N_2'$  :  $N_2, N_2'$ -изомерных продуктов реакции составляет 80,8 : 15,9 : 3,3.*

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

Ранее показано, что взаимодействие 3-нитро-5R-1,2,4-триаолов с производными диэтиленгликоля [1] или дибромалканами [2] протекает с образованием 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 нитротриаолов с линкерами различной структуры, содержащими два звена окиси этилена или одну, две или три метиленовые группы [1, 2].

Вероятной причиной снижения динамической вязкости блок-сополимеров является ослабление межмолекулярных связей, образованных диполь-дипольным взаимодействием хлорметильных групп полярного блока А при введении в структуру менее полярных блоков В.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриневиц Т.В., Коровина Г.В., Соловьев А.А. // Рос. хим. журн. – 1995. – № 5. – С. 117-123.
2. Паспорт безопасности на продукцию № 821881 по каталогу, представленному на веб-сайте [www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com).
3. Паспорт безопасности на продукцию № 807483 по каталогу, представленному на веб-сайте [www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com).
4. Guanaes D., Bittencourt E., Eberlin M.N., Sabino A.A. // Eur. Polym. J. – 2007. – № 43. – P. 2141-2148.

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

**Суханова Анна Геннадьевна**, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, [nika7\\_anna@mail.ru](mailto:nika7_anna@mail.ru).

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

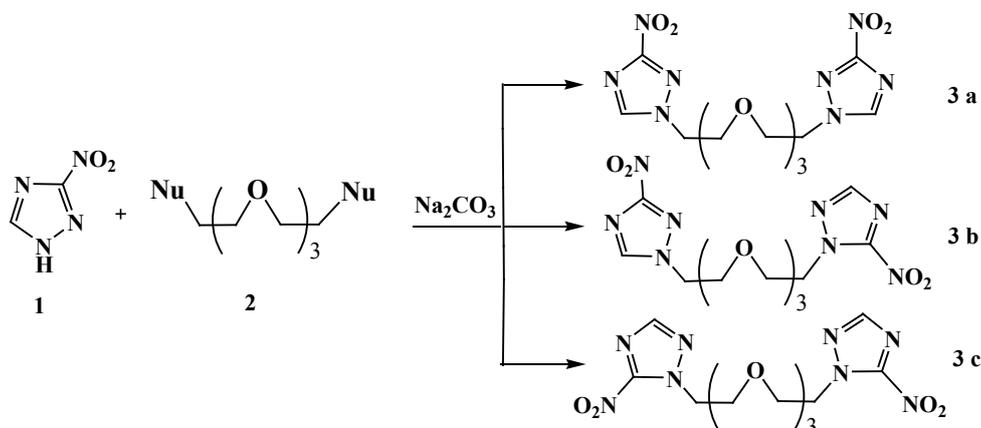
**Босов Константин Константинович**, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, [kosmos070@gmail.com](mailto:kosmos070@gmail.com).

На селективность алкилирования нитротриаолов бифункциональными алкилирующими реагентами оказывает влияние структура линкера. Наибольшую селективность процесса обеспечивает применение дибромметана – доля  $N_1, N_1'$ -изомерного нитротриаолола с линкером, равным одной метиленовой группе, составляет  $71,9 \div 90,0$  %, соотношение  $N_1, N_1'$ -,  $N_1, N_2'$ - и  $N_2, N_2'$ -изомеров  $71,9 \div 90,0$  :  $6,5 \div 17,4$  :  $3,5$ . Существенное снижение избирательности

алкилирования по атому азота  $N_1$  гетероцикла наблюдается при алкилировании 1,3-дибромпропаном, доля  $N_1, N_1'$ -изомерного нитротриазола с линкером, равным трем метиленовым группам, составляет  $68,3 \div 78,6$  %, соотношение  $N_1, N_1'$ -,  $N_1, N_2'$ - и  $N_2, N_2'$ -изомеров  $68,3 \div 78,6 : 14,1 \div 21,2 : 7,3 \div 10,5$  [2]. Соотношение  $N_1, N_1'$  :  $N_1, N_2'$  :  $N_2, N_2'$ -изомерных продуктов реакции на основе 3-нитро-1,2,4-триазола с линкером, содержащим два звена окиси этилена, составляет  $82,0 \div 85,7 : 7,7 \div 9,9 : 6,6 \div 8,1$  [1].

В рамках данной работы исследовано

алкилирование 3-нитро-1,2,4-триазола бифункциональными производными тетраэтиленгликоля с концевыми азотсодержащими нуклеофугами. Показано, что 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, соединенных линкером, содержащим четыре звена окиси этилена:



В результате получена смесь **3 а-с**, состоящая из симметричных и смешанных эфиров 1,1'-(2,2'-(2,2'-оксибис(этан-2,1-диил)бис(окси))бис(этан-2,1-диил))бис(3-нитро-1H-1,2,4-триазола) (**3 а**), 1,1'-(2,2'-(2,2'-оксибис(этан-2,1-диил)бис(окси))бис(этан-2,1-диил))бис(5-нитро-1H-1,2,4-триазола) (**3 с**) и 1,2'-(2,2'-(2,2'-оксибис(этан-2,1-диил)бис(окси))бис(этан-2,1-диил))бис(5-нитро-1H-1,2,4-триазола) (**3 б**).

Увеличение числа звеньев окиси этилена линкера бициклических производных нитротриазолов **3 а-с** с двух ( $n=2$ ) до четырех ( $n=4$ ) не приводит к существенному изменению селективности процесса. Соотношение  $N_1, N_1'$ -,  $N_1, N_2'$ - и  $N_2, N_2'$ -изомеров при алкилировании 3-нитро-1,2,4-триазола составляет  $80,8 : 15,9 : 3,3$  и находится на уровне  $82,0 : 9,9 : 8,1$  ( $n=2$ ) [1].

Использованные условия взаимодействия бифункционального алкилирующего агента **2** с 3-нитро-1,2,4-триазолом **1**: высокополярный растворитель ДМФА, повышенные температуры и время реакции, объемный линкер с четырьмя звеньями окиси этилена – закономерно приводят к повышению селективности реакции в направлении образования

изомерных, более полярных, замещенных по атомам азота  $N_1$  гетероцикла нитротриазолов **3а** и **3б**. Суммарная массовая доля  $N_1$ -замещенных нитротриазолов в соответствующих симметричных **3а** и смешанных **3б** эфирах в общей смеси биядерных дизамещенных нитротриазолов **3а-с** повышается по сравнению с моноциклическими нитротриазолами с  $66,2 \div 85,4$  % [4] до  $88,7 \div 88,8$  %.

Информативным в определении изомерного состава продуктов реакции является ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопия. Наиболее характерной отличительной особенностью  $N_1$ - и  $N_2$ -изомерных производных 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов является существенное смещение резонанса протонов заместителей при атоме углерода  $C_5$  гетероцикла в зависимости от местоположения заместителя. Химические сдвиги протона при циклическом атоме углерода  $C_5$  нитротриазолового гетероцикла для  $N_2$ -изомеров находятся по сравнению с  $N_1$ -изомерами в более сильном поле [3, 4]. Это отличие позволило определить изомерный состав продуктов алкилирования нитротриазола **1** бифункциональным алкилирующим агентом **2** по интегральным интенсивностям синглетов протонов  $C_5$ -H нитротриазолового гетероцикла. В ЯМР<sup>1</sup>H-спектре симметричных эфиров

**3a** и **3c** синглет кольцевого протона при атоме углерода C<sub>5</sub> гетероцикла N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>' изомерно производного **3a** регистрируется в области слабых полей при 8,76 м.д., синглет кольцевого протона N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>' изомера **3c** регистрируется в области сильных полей при 8,19 м.д. Смешанный N<sub>1</sub>,N<sub>2</sub>'-замещенный эфир **3b** регистрируется в виде двух синглетов кольцевого протона равной интенсивности, характерных для N<sub>1</sub> и N<sub>2</sub>-изомеров в области 8,67 м.д и 8,21 м.д. соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Олещенко Ю.Ю. // ХГС. – 2011. – №1. – С. 75 – 80.

2. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Олещенко Ю.Ю. // Ползуновский вестник. – № 3. – 2010. – С. 14 – 18.

3. Багал Л.И., Певзнер М.С., Шелудякова Н.И., Керусов В.М. // ХГС. – 1970. – С. 265.

4. Суханов Г. Т., Лукин А. Ю. // ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.

**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)

## АЛКИЛИРОВАНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛА 1-(2-НИТРОКСИЭТИЛ)-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

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

*Особенностью алкилирования 4-нитро-1,2,3-триазола в форме триазолат-аниона 1-(2-нитроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолом является образование смеси только двух изомерных производных, замещенных по атомам азота N(1) и N(2) 4-нитро-1,2,3-триазолиевого цикла – соответственно N<sub>1</sub>,N<sub>1</sub>'- и N<sub>1</sub>,N<sub>2</sub>'-битриазолилэтанов в соотношении равном 40 / 60 (масс.%). Полученные неизвестные ранее битриазолилэтаны содержат в своей структуре два различных триазольных фрагмента – 4-нитро-1,2,3- и 3-нитро-1,2,4-триазольных, соединенных линкером с двумя метиленовыми заместителями.*

*Ключевые слова: 4-нитро-1,2,3-триазол, алкилирование, основные среды, битриазолилэтаны.*

Процессы алкилирования 4-нитро-1,2,3-триазола (**1**) по циклическим атомам азота функционализированными электрофилами и, особенно, введение в состав молекулы других гетероциклов, несомненно, представляют интерес для развития теории реакционной способности гетероциклов и перспективны для получения широкого круга новых практически значимых производных 4-нитро-1,2,3-триазола.

Проявляя свойства N-H кислоты, триазол **1** при взаимодействии с основаниями образует соли и в виде триазолат-аниона в качестве нуклеофила реагирует с различными электрофильными реагентами с образованием продуктов N-замещения. Таким образом, алкилирование в основных средах связано с участием нитротриазольного субстрата в реакции в ионизованной форме. Высокая нуклеофильность атомов азота в триазолат-анионе позволяет проводить процесс при весьма

мягких условиях, что сводит к минимуму такие побочные реакции как образование четвертичных солей субстрата, олефинизация и гидролиз электрофильных реагентов и др.

Недавними исследованиями нами обнаружено, что триазол **1** в форме триазолат-аниона взаимодействует с этилбромидом, образуя все три возможные региоизомеры: N(1)-, N(2)- и N(3)-этил-4-нитро-1,2,3-триазолы с существенной для таких реакций долей в смеси продукта N(3)-замещения (до 7%) [1].

В данной работе для функционализации триазола **1** использован 1-(2-нитроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол (**2**), имеющий способность к замещению нитроксигруппы. Это позволит получить неизвестные ранее N,N-битриазолильные соединения, содержащие в своей структуре два различных триазольных фрагмента: 4-нитро-1,2,3- и 3-нитро-1,2,4-триазольных, соединенных линкером с двумя метиленовыми заместителями.