

Относительная концентрация тальковой пудры (рисунок 10) с начала влияния электрического поля на аэрозольную среду начинает плавно уменьшаться и уже после 400 с достигает своих минимальных значений. В опытах без воздействий массовая концентрация приближается к минимальным значениям только после 1000 с.

ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований следует отметить, что воздействие электрического поля на исследуемые вещества приводит к уменьшению размер D_{32} по сравнению с опытами, проведенными без электрофильтров. А также применение электрофильтров приводит к заметному увеличению скорости осаждения аэрозольных сред исследуемых веществ.

При проведении опытов с раствором соли оказалось, что воздействие электрофильтра влияет на процесс испарения воды и тем самым ускоряет осаждение частиц соли.

В процессе проведения опытов по осаждению мелкодисперсного аэрозоля была замечена способность этого порошка электризоваться уже при распылении и быстро прилипать к поверхностям измерительной камеры и предметам, находящимся внутри неё.

В дальнейшем возникает необходимость теоретически обосновать полученные результаты и подробнее изучить факторы, которые могут повлиять на ускорения осаждения под действием электрических полей. Поэтому следует продолжать и развивать работу в данном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов, В. А. Аэрозольные системы и их влияние на жизнедеятельность / А.В. Архипов, У.М. Шереметьев. – Томск : ГТПУ, 2007. – 136 с.
2. Ахмадеев, И.Р. Метод и быстродействующая лазерная установка для исследования генезиса техногенного аэрозоля по рассеянию луча в контролируемом объеме : дисс... канд. тех. наук / Ахмадеев Игорь Радикович. – Барнаул, 2008. – 98 с.
3. Ужов, В.Н. Очистка промышленных газов электрофильтрами / В.Н. Ужов – Москва, 1987. – 258 с.

УДК 547.791.1 (083.744)

СЕЛЕКТИВНАЯ КВАТЕРНИЗАЦИЯ 1-АЛКИЛ-5-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ ДИАЛКИЛСУЛЬФАТАМИ: СИНТЕЗ 1,3-ДИАЛКИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

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

Найдено, что 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолы легко реагируют с диалкилсульфатами, приводя к селективному образованию наиболее термодинамически выгодных 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей.

Ключевые слова: кватернизация, основность, 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолы, диалкилсульфаты, региоселективность, 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые соли

ВВЕДЕНИЕ

Кватернизация азолов – один из наиболее распространенных методов синтеза ди- и тризамещенных азолиевых солей. Реакционная способность производных 4-нитро-1,2,3-триазолов в реакциях кватернизации мало изучена по сравнению с ближайшими аналогами – тетразолами [1] и 3-нитро-1,2,4-триазолами [2, 3]. В то же время такие соединения представляют значительный интерес в

качестве фармацевтических препаратов, высоко-энергетических материалов, ионных жидкостей и интермедиатов в органическом синтезе [4, 5].

Кватернизация N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов изучена лишь на единичных примерах. В частности, нами описана кватернизация 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами [6, 7] и N-втор-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолов в системе *t*-BuOH–HClO₄ [8].

СЕЛЕКТИВНАЯ КВАТЕРНИЗАЦИЯ 1-АЛКИЛ-5-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ
 ДИАЛКИЛСУЛЬФАТАМИ: СИНТЕЗ 1,3-ДИАЛКИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ С
 РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжении наших исследований в области разработки селективных методов синтеза N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов и расширения ассортимента N,N-дизамещенных солей 4-нитро-1,2,3-триазолия, в том числе с различными типами алкильных заместителей при эндочисловых атомах азота, в настоящей работе изучена селективность кватернизации диалкилсульфатами смесей N2- и N3-замещенных нитротриазолов **1a, b**; **2a, b**; **3a, b**; **4a, b** (схема 1).

В настоящей работе показано, что реакционная способность N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов в реакции кватернизации ДАС не зависит от типа алкильного заместителя при атоме азота нитротриазольного цикла в ряду алкил=Me, Et, *i*-Pr, *s*-Bu, а связана только с его местоположением у атомов азота гетероцикла. Природа ДАС (диметил- или диэтилсульфат) определяет условия реакции кватернизации.

При взаимодействии со смесями N2- и N3-замещенных алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов **1a, b**; **2a, b**; **3a, b**; **4a, b**, ДАС избирательно реагирует только с N3-изомерами **1-**

4a. Продуктами реакции являются соответствующие 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые соли **5-10**. Выход солей **5-9** составляет 70,8 - 87,4 % (таблица 1). Наличие вторбутильного заместителя при атоме азота N3 нитротриазольного цикла соли **10** увеличивает ее растворимость в реакционных массах. Выход снижается до 45%.

Присутствующие в смеси 2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы **1-4b** выделены из реакционных масс в неизменном виде.

При переходе от ДМС к ДЭС энергия активации реакции алкилирования 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов в полярной среде существенно увеличивается. Ранее нами обнаружена существенно меньшая реакционная способность ДЭС по сравнению с ДМС в аналогичном процессе для N-алкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов. Время этилирования N-алкил-3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов диэтилсульфатом по сравнению с метилированием ДМС выше в 2,5-3,0 раза [2].

Сравнительная оценка условий кватернизации N1- и N3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами показывает повышенную реакционную способность N3-алкилнитротриазолов **1a, 2a, 3a, 4a**.

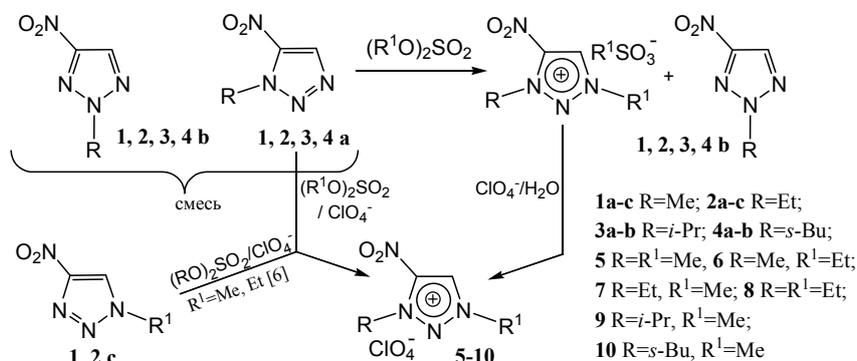


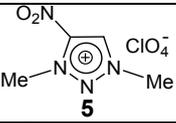
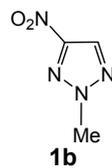
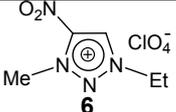
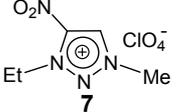
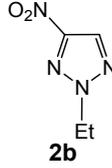
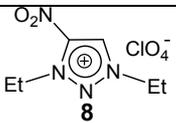
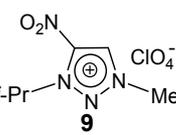
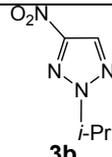
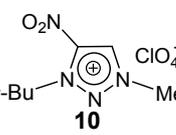
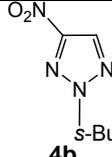
Схема 1 – Взаимодействие смесей N2- и N3-изомеров с диалкилсульфатами.

Для кватернизации индивидуальных N1-изомеров **1, 2** с требуется трехкратный избыток ДЭС, температура 90 °С и время реакции 9 часов [6]. Вследствие повышенной реакционной способности N3-изомеров время этилирования смеси **1, 2a, b** ДЭС по сравнению с N1-изомерами снижено до 3 ч. Процесс метилирования N3-изомеров диметилсульфатом осуществляется еще в значительно более мягких условиях по сравнению с этилированием. Мольный избыток ДМС по отношению к N3-изомеру снижен до 5 %-ного, температура до 40 °С и время реакции до 1 ч.

Реакция может проходить в среде органических растворителей (дихлорметан, ацетон) с выпадением целевых метилсульфатов 1-метил-3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолиев в кристаллическую фазу.

Алкилсульфат-анион 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей легко обменивается на анион хлорной кислоты. Соли **5-10** – твердые кристаллические вещества. Их температуры плавления зависят от природы алкильного заместителя при атомах азота N1 и N3 (таблица 1).

Таблица 1 – Взаимодействие смесей N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов с ДАС

Исходные реагенты		Продукт	Выход 5-10 ¹ , %	Т пл. 5-10 , °С	Непрореагировавший N2-изомер	Выход 1-4 b ² , %	Т кип. (пл.) 1-4 b , °С /мм рт.ст.
1a-b (1:9) ³	Me ₂ SO ₄		70,8	114		87,8	(100)
	Et ₂ SO ₄		73,7	164		72,4	
2a-b (1:9) ³	Me ₂ SO ₄		82,4	134		84,7	59-60/ 1-2
	Et ₂ SO ₄		87,4	101		69,7	
3a-b (1.0:3.2) ³	Me ₂ SO ₄		74,8	149		81,4	128-130/ 15-18
4a-b (1.0:2.3) ³	Me ₂ SO ₄		45,0	86		80,6	67-68/ 1-2

Примечание: ¹ выход солей **5-10** на долю **1-4a** в смесях **1-4 a, b**; ² выход **1-4 b** на их долю в смесях **1-4 a, b**; ³ соотношение **1-4 a** к **1-4 b**

Структура нитротриазолиевых солей **5-10** как 1,3-диалкилзамещенных подтверждена встречным синтезом (схема 1). Кватернизация диалкилсульфатами 1-алкил-4-нитро-(**1c**, **2c**) [6] и 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов (**1a**, **2a**) приводит к образованию аналогичных 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей **5-8** (схема 1), идентичных по физико-химическим и спектральным характеристикам. Направленность атаки электрофильной частицей положения N1 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов или N3 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов подтверждена квантово-химическими расчетами относительной устойчивости изомерных катионов 1,2-, 1,3- и 2,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия, свидетельствующими о том, что наиболее термодинамически выгодными являются 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые катионы, и надежно доказана исследованием молекулярной и кристаллической структуры 1,3-диэтил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли

хлорной кислоты (**8**) методом рентгеноструктурного анализа [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли на приборе фирмы «Stuart», модель SMP 30. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400,13 МГц для ядер ¹H и 100,61 МГц для ядер ¹³C, растворитель – ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ДМСО-d₆. ИК-спектры соединений записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в таблетках KBr. Определение молекулярной массы проводили на масс-спектрометре LCMS-8030 «Shimadzu» с анализатором масс на базе тройного квадруполя.

Взаимодействие N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов с диметилсульфатом.

Смесь 25 ммоль изомерных **1a, b**; **2a, b**; **3a, b** или **4a, b** растворяют в 5 см³ хлористого метилена, добавляют диметилсульфат (5%-

СЕЛЕКТИВНАЯ КВАТЕРНИЗАЦИЯ 1-АЛКИЛ-5-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ
ДИАЛКИЛСУЛЬФАТАМИ: СИНТЕЗ 1,3-ДИАЛКИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ С
РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

ный молярный избыток по отношению к соответствующему *N*3-изомеру **1-4 а**). Соотношение изомерных **1а : 1b; 2а : 2b; 3а : 3b** и **4а : 4b** указано в таблице 1. Смесь нагревают до 40 °С, выдерживают при данной температуре 1 ч. По окончании выдержки к реакционной массе добавляют 3 см³ воды. К водному слою прибавляют хлорной кислоты или ее аммониевой соли (5%-ный молярный избыток по отношению к соответствующему *N*3-изомеру **1-4 а**). Выпавший продукт отфильтровывают. Получают соли **5, 7, 9, 10**.

Взаимодействие N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов с диэтилсульфатом.

Смесь изомерных **1а, b** или **2а, b** с диэтилсульфатом в молярном соотношении 1:3 медленно при интенсивном перемешивании нагревают до 90 °С, выдерживают 1 ч при данной температуре. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 30 °С, добавляют воду, к отделенному водному слою добавляют водный раствор аммониевой соли хлорной кислоты (5%-ный молярный избыток по отношению к соответствующему *N*3-изомеру **1, 2 а**), выпавший продукт отфильтровывают. Получают соли **6, 7**.

Соли **5-8** по физико-химическим и спектральным характеристикам соответствую соединениям, приведенным в работе [6].

1-метил-3-изопропил-4-нитро-1,2,3-триазолиевая соль хлорной кислоты (9). Выход 74,8 %, Т. пл. 149 °С. Спектр ЯМР ¹H (в ДМСО-d₆), δ, м. д.: 1.66 (6H, д, J=6,5, CH(CH₃)₂), 4.41 (3H, с, N-CH₃), 5.68 (1H, м, CH(CH₃)₂), 9.99 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (в ДМСО-d₆), δ, м. д.: 21.98 (N-CH(CH₃)₂), 53.23 (N-CH₃), 60.64 (N-CH(CH₃)₂), 131.58 (C₅-H), 144.72 (C₄-NO₂). ИК, ν, см⁻¹ (KBr): 3140, 3112, 3003, 2951, 2888, 2008, 1588, 1549, 1465, 1447, 1404, 1374, 1347, 1321, 1252, 1188, 1080, 1053, 945, 933, 878, 842, 747, 722, 691, 624, 581. MS (DUIS-ESI&APCI), m/z: 129 [CH₃-C₂HN₄O₂+H]; 170 [CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂-H]; 212 [CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂+CH₃CN]; 441 [(CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂)₂+ClO₄]; 99 [ClO₄]; 369 [CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂+(ClO₄)₂].

1-метил-3-вторбутил-4-нитро-1,2,3-триазолиевая соль хлорной кислоты (10).

Выход 45,0 %, Т. пл. 86 °С. Спектр ЯМР ¹H (в ДМСО-d₆), δ, м. д.: 0.96 (1H, тр., N-CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.65 (1H, д, N-CH(CH₃)CH₂CH₃), 1.94-2.15 (2H, м., N-CH(CH₃)CH₂CH₃), 4.42 (3H, с, J=7,4, N-CH₃), 5.55 (1H, м, N-CH(CH₃)CH₂CH₃), 10.04 (1H, с,

C₅-H). ИК, ν, см⁻¹ (KBr): 3142, 3116, 2989, 2951, 2889, 2019, 1587, 1548, 1460, 1422, 1398, 1348, 1323, 1303, 1282, 1237, 1090, 963, 870, 948, 797, 746, 692, 624, 579. MS (DUIS-ESI&APCI), m/z: 129 [CH₃-C₂HN₄O₂+H]; 156 [CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂]; 212 [CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂+CH₃CN]; 441 [(CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂)₂+ClO₄]; 99 [ClO₄]; 369 [CH₃-CH(CH₃)₂-C₂HN₄O₂+(ClO₄)₂].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00847_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войтехович С.В., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А. 1,3- и 1,4-замещенные соли тетразолия // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 9. – С. 819 – 839.
2. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Шейков Ю.В. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 5. Селективный синтез солей 1,4-диалкил-, 1,4,5-триалкил-3-нитро-1,2,4-триазолиев из 1-алкил-, 4,5-диалкил-3-нитро-1,2,4-триазолов и диалкилсульфатов // Химия гетероциклических соединений – 2007. – № 6. – С. 927-934.
3. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 4. Селективный синтез 1,4-диметил-1,2,4-триазол-5-она из 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола и диметилсульфата // Химия гетероциклических соединений. – 2006. – №10. – С. 1584 – 1585.
4. Кривопапов В.П., Шкурко О.П. 1,2,3-Триазол и его производные. Развитие методов формирования триазольного кольца // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, вып. 4. – С. 369-410.
5. Верещагин Л.И., Покатилов Ф.А., Кижняев В.Н. Нитро-1,2,3-триазолы. Синтез и свойства // Химия гетероциклических соединений – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 3-25.
6. Ivashkevich O. A., Matulis Vadim E., Lyakhov A. S., Grigorieva I. N., Gaponik P. N., Sukhanov G. T., Filippova Yu. V., and Sukhanova A. G. Selective synthesis of 1,3-dialkyl-4-nitro-1,2,3-triazolium salts from 1-alkyl-4-nitro-1,2,3-triazoles and dialkylsulfates // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2009. – Vol. 45, No. 10. – P. 1218-1225.
7. Filippova Yu.V., Sukhanova A.G., Voitekhovich S.V., Matulis V.E., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V., Ivashkevich O.A. New Route to 1-Alkyl-5-nitro-1,2,3-triazoles – Synthesis of 1-methyl-5-nitro-1,2,3-triazole via Selective N1-tret-Butilation of 4-nitro-1,2,3-triazole // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2012. – V. 4. – P. 965-968.
8. Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г., Босов К.К. Региоселективное *N*-трет-бутилирование 4-п-пропил- и 4-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислотной среде // Ползуновский Вестник. – 2013. – №3. – С. 64-66.