

УДК 547.791.1/542.06

DOI: 10.15372/KhUR2021349

## Синтез и свойства солей 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия

Г. Т. СУХАНОВ<sup>1</sup>, Ю. В. ФИЛИППОВА<sup>1</sup>, И. Ю. БАГРЯНСКАЯ<sup>2</sup>, А. Г. СУХАНОВА<sup>1</sup>, К. К. БОСОВ<sup>1</sup>,  
И. А. КРУПНОВА<sup>1</sup>, Е. В. ПИВОВАРОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,  
Бийск (Россия)

E-mail: admin@ipcet.ru

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск (Россия)

(Поступила 17.05.21; после доработки 16.06.21)

### Аннотация

Кватернизацией N3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами региоселективно и с высоким выходом получена серия неизвестных ранее 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазиольных солей, содержащих в структуре заместители различного типа (алкил = метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, *втор*-бутил, изоамил). Соли находят всевозрастающий интерес в химии энергетически эффективных материалов, катализаторов и ионных жидкостей. Показано, что в реакции с диалкилсульфатами из смеси двух региоизомеров принимают участие исключительно N3-замещенные производные. Продукты N2-замещения в реакцию кватернизации не вступают, что делает возможным разделение смесей N2- и N3-изомеров, обладающих близкими физическими характеристиками и, как следствие, трудноразделимых препаративными методами. Структуры новых солей 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия установлены методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также методами рентгеноструктурного и элементного анализа.

**Ключевые слова:** N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы, кватернизация, региоселективность, 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазиольные соли, рентгеноструктурный анализ

### ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к производным 1,2,3-триазола обусловлен их ценными прикладными свойствами. Они входят в состав многих лекарственных средств [1, 2], ионных жидкостей [3–6], катализаторов [7] и высокоэнергетических материалов [8]. В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают соли азотсодержащих гетероциклических соединений, что связано с широким диапазоном их применения в различных областях техники, сельском хозяйстве, медицине, химическом анализе [9]. Интерес к азолиевым солям возрос в связи с использованием их в качестве генераторов карбенов [10] и интермедиатов в органическом синтезе [11].

В последнее время разработаны и интенсивно развиваются методы синтеза азолиевых солей. Эффективным и доступным методом синтеза четвертичных азолиевых солей является реакция кватернизации.

Наиболее изученными в процессах кватернизации из ряда N-замещенных азолов являются 2-моно- и 2,5-дизамещенные тетразолы. Кроме того, для производных тетразолов исследован широкий круг алкилирующих агентов – алкилгалогениды, диалкилсульфаты (ДАС), соли оксония и некоторые другие соединения (бромацетон, *трет*-бутиловый спирт (*t*-BuOH), фенацилбромид и др.) [9]. Нами проведены систематические исследования кватернизации N-замещенных производных 3-нитро-

5-R-1,2,4-триазолов (где R = H, CH<sub>3</sub>) ДАС [12, 13]. Кватернизация N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов до наших работ в литературе не изучена.

Кватернизация включает в себя два подхода, различающихся природой используемых алкилирующих агентов и реакционных сред. Выбор таких агентов и реакционных сред для процесса кватернизации может оказаться привлекательным с точки зрения возможности разделения смесей изомерных N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов, имеющих близкие физические характеристики, что ограничивает их разделение препаративными методами. Результаты кватернизации смесей изомерных N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов в кислотных средах с использованием третичных спиртов (*t*-BuOH [14], адамантанол (AdOH) [15]) показали перспективность предложенных подходов к региоселективному синтезу 1,3-дизамещенных солей нитротриазолия. При этом в реакции кватернизации из трех региоизомерных N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов принимают участие исключительно N3-замещенные производные [14, 15]. В реакции с ДАС изучены индивидуальные N1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы, которые при нагревании с избытком алкилирующего агента приводят к 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевым солям [16]. N3-Изомеры ввиду их меньшей доступности изучены мало.

Цель настоящей работы – исследование кватернизации с диалкилсульфатами не изученных ранее N3-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов, а также синтез новых 1,3-дизамещенных нитротриазолиевых солей в широком ряду заместителей (метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, *втор*-бутил, изоамил).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Физико-химические методы исследования

Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР (400.13 и 100.61 МГц соответственно) зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометра AM-400 Avance III (Bruker, Германия) в DMSO-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя: 2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.5 м. д. для ядер <sup>13</sup>C. Элементный анализ выполнен с использованием CHNS-анализатора Flash EA seria 1112 (Thermo Finnigan, Италия). Температуры плавления определены с помощью прибора SMP 30 (Stuart, Великобритания). ИК-спектры записаны на

Фурье-спектрометре ФТ-801 (НПФ “СИМЕКС”, Россия) в таблетках KBr.

### Методики синтеза и характеристики исследуемых соединений

**N-Алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы 1a,2a; 1b,2b; 1c,2c; 1d,2d** или **1e,2e** получали алкилированием 4-нитро-1,2,3-триазола диалкилсульфатами и алкилгалогенидами в основной среде или соответствующим спиртом в кислотной среде по методикам [17, 18]. Выделение N2- и N3-алкилнитротриазолов **1a,2a; 1b,2b; 1c,2c; 1d,2d** или **1e,2e** проводили перегонкой смесей N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов при пониженном давлении. N2- и N3-изомеры имеют близкие температуры кипения и перегоняются вместе.

**1,3-Диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые соли (3a-e, 4a-c). Общая методика получения.** Смесь соответствующих N-алкилнитротриазолов **1a,2a; 1b,2b; 1c,2c; 1d,2d** или **1e,2e** и диалкилсульфата медленно при интенсивном перемешивании нагревают и выдерживают при температуре 90 °С в течение 5 ч. Молярное соотношение **1a-e**/диметилсульфат составляет 1 : 1, соотношение (**1a, 1c** или **1d**)/диэтилсульфат – 1 : 3.

По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 30 °С, обрабатывают 3 мл воды. К отделенному водному слою добавляют хлорную кислоту или водный раствор ее аммониевой соли (5 %-й молярный избыток по отношению к соли), выпавший продукт отфильтровывают. Получают перхлораты 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия **3a-e, 4a, 4c, 4d**. Выход солей **3a-e, 4a-c** рассчитывают на долю N3-изомеров **1a-e** в смесях **1a-e, 2a-e** (табл. 1).

Следует особо отметить, что 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые соли – энергетически эффективные материалы, чувствительные к удару и трению. Поэтому требуются надлежащие меры предосторожности при работе с описанными соединениями (безопасное стекло, щиток для лица, заземленное оборудование и обувь, перчатки Кевлара).

**Перхлорат 1-метил-3-*n*-пропил-4-нитро-1,2,3-триазолия (3a):** Выход 78 %, т. пл. 145 °С (вода). <sup>1</sup>H ЯМР (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.07 (с, 1H, C–H); 4.89–4.93 (тр, 2H, *J* = 7.1 Hz, N–CH<sub>2</sub>); 4.43 (с, 3H, N–CH<sub>3</sub>); 1.98–2.07 (м, 2H, C–CH<sub>2</sub>); 0.98–1.01 (тр, 3H, *J* = 7.4 Hz, C–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (DMCO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 144.90 (C–NO<sub>2</sub>); 131.52 (C–H); 56.91 (N–CH<sub>2</sub>); 42.00 (N–CH<sub>3</sub>); 21.73 (C–CH<sub>2</sub>); 10.97 (C–CH<sub>3</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3134, 3106, 1588, 1547, 1451, 1428, 1404, 1375, 1311, 1272,

ТАБЛИЦА 1

Кватернизация *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов  
(1a,2a; 1b,2b; 1c,2c; 1d,2d или 1e,2e) диалкилсульфатами

Исходные смеси (соотношение региоизомеров)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C
1a,2a (1 : 8)	<i>n</i> -Pr	Me	79	145
		Et	78	161
1b,2b (15 : 47)	<i>i</i> -Pr	Me	85	149
1c,2c (1 : 9)	<i>n</i> -Bu	Me	91	95
		Et	87	121
1d,2d (10 : 23)	<i>s</i> -Bu	Me	81	86
		Et	72	136
1e,2e (1 : 9)	<i>i</i> -Amyl	Me	87	105

Примечание. *n*-Pr – *n*-пропил; *i*-Pr – изопропил; *n*-Bu – *n*-бутил; *s*-Bu – втор-бутил; *i*-Amyl – изоамил; Me – метил; Et – этил.

1222, 1112, 1088, 1055, 911, 849, 802, 746, 684, 626. Найдено, %: C 26.47, H 4.03, N 20.78, O 35.18. Вычислено, %: C 26.63, H 4.10, N 20.70, O 35.47.

**Перхлорат 1-этил-3-*n*-пропил-4-нитро-1,2,3-триазолия (4a):** Выход 78 %, т. пл. 161 °C (вода). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.18 (с, 1H, C–H); 4.89–4.93 (тр, 2H, *J* = 7.1 Hz, N–CH<sub>2</sub>–); 4.74–4.80 (кв, 2H, *J* = 7.3 Hz, N–CH<sub>2</sub>–); 1.99–2.08 (м, 2H, –CH<sub>2</sub>–); 1.56–1.60 (тр, 3H, *J* = 7.3 Hz, C–CH<sub>3</sub>); 0.98–1.01 (тр, 3H, *J* = 7.4 Hz, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 145.09 (C–NO<sub>2</sub>); 130.52 (C–H); 56.97 (N–CH<sub>2</sub>); 51.22 (N–CH<sub>2</sub>); 21.68 (C–CH<sub>2</sub>); 14.25 (C–CH<sub>3</sub>); 10.98 (C–CH<sub>3</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 3132, 3105, 1585, 1545, 1454, 1418, 1371, 1337, 1321, 1259, 1112, 1098, 1055, 970, 847, 804, 747, 626. Найдено, %: C 29.23, H 4.37, N 19.75, O 33.54. Вычислено, %: C 29.54, H 4.60, N 19.68, O 33.72.

**Перхлорат 1-метил-3-изопропил-4-нитро-1,2,3-триазолия (3b):** Выход 85 %, т. пл. 149 °C (вода). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 9.98 (с, 1H, C–H); 5.67 (м, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.40 (с, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.64 (д, 6H, *J* = 6.5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 144.72 (C–NO<sub>2</sub>); 131.55 (C–H); 60.40 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 53.32 (CH<sub>3</sub>); 21.94 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 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. Найдено, %: C 26.63, H 4.10, N 20.70, O 35.47. Вычислено, %: C 26.21, H 4.02, N 20.38, O 35.33.

**Перхлорат 1-метил-3-*n*-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолия (3c):** Выход 91 %, т. пл. 95 °C (вода). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.05 (с, 1H, C–H); 4.92–4.95 (тр, 2H, *J* = 7.0 Hz, N–CH<sub>2</sub>); 4.42 (с, 3H, N–CH<sub>3</sub>); 1.94–2.02 (м, 2H,

C–CH<sub>2</sub>); 1.38–1.47 (м, 2H, C–CH<sub>2</sub>); 0.93–0.96 (тр, 3H, *J* = 7.3 Hz, C–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 144.87 (C–NO<sub>2</sub>); 131.56 (C–H); 55.29 (N–CH<sub>2</sub>); 41.95 (N–CH<sub>3</sub>); 29.99 (C–CH<sub>2</sub>); 19.22 (C–CH<sub>2</sub>); 13.71 (C–CH<sub>3</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 3144, 3124, 3013, 2957, 2891, 2015, 1590, 1554, 1468, 1451, 1412, 1381, 1349, 1325, 1257, 1189, 1081, 1055, 947, 933, 879, 845, 749, 725, 690, 621, 582. Найдено, %: C 29.54, H 4.60, N 19.68, O 33.72. Вычислено, %: C 29.23, H 4.30, N 19.41, O 33.88.

**Перхлорат 1-этил-3-*n*-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолия (4c):** Выход 87 %, т. пл. 121 °C (вода). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.16 (с, 1H, C–H); 4.91–4.95 (тр, 2H, *J* = 7.0 Hz, N–CH<sub>2</sub>); 4.74–4.79 (кв, 2H, *J* = 7.3 Hz, N–CH<sub>2</sub>); 1.95–2.02 (м, 2H, C–CH<sub>2</sub>); 1.57–1.60 (тр, 3H, *J* = 7.3 Hz, C–CH<sub>3</sub>); 1.39–1.47 (м, 2H, C–CH<sub>2</sub>); 0.92–0.96 (тр, 3H, *J* = 7.3 Hz, C–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 144.72 (C–NO<sub>2</sub>); 131.51 (C–H); 55.29 (N–CH<sub>2</sub>); 41.94 (N–CH<sub>2</sub>); 29.98 (C–CH<sub>2</sub>); 28.80 (C–CH<sub>3</sub>), 19.20 (C–CH<sub>2</sub>); 13.71 (C–CH<sub>3</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 3142, 3114, 3012, 2953, 2889, 2011, 1590, 1550, 1464, 1445, 1401, 1376, 1348, 1325, 1253, 1187, 1080, 1054, 946, 932, 878, 840, 749, 721, 693, 624, 580. Найдено, %: C 32.17, H 5.06, N 18.76, O 32.14. Вычислено, %: C 31.98, H 5.14, N 18.21, O 32.71.

**Перхлорат 1-метил-3-втор-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолия (3d):** Выход 45.0 %, т. пл. 86 °C (вода). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.03 (с, 1H, C–H); 5.53 (м, 1H, N–CH–); 4.41 (с, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.15–1.94 (м, 2H, C–CH<sub>2</sub>–); 1.64 (д, 3H, *J* = 6.6 Hz, C–CH<sub>3</sub>); 0.95 (т, 3H, *J* = 7.4 Hz, C–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 144.84 (C–NO<sub>2</sub>); 131.70 (C–H); 65.15 (N–CH); 42.04 (N–CH<sub>3</sub>); 28.87 (C–CH<sub>3</sub>); 19.47 (C–CH<sub>2</sub>); 10.01 (C–CH<sub>3</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 3142, 3116, 2989, 2951, 2889, 2019, 1587, 1548, 1460, 1422, 1398, 1348, 1323, 1303, 1282, 1237, 1090, 963, 870, 848, 797, 746, 692, 624, 579. Найдено, %: C 29.54, H 4.60, N 19.68, O 33.72. Вычислено, %: C 29.51, H 4.48, N 19.37, O 33.51.

**Перхлорат 1-этил-3-втор-бутил-4-нитро-1,2,3-триазолия (4d):** Выход 72 %, т. пл. 136 °C (вода). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10.17 (с, 1H, C–H); 5.50–5.58 (м, 1H, N–CH–); 4.73–4.78 (кв, 2H, *J* = 7.3 Hz, N–CH<sub>2</sub>); 2.14–1.92 (м, 2H, C–CH<sub>2</sub>–); 1.61–1.63 (д, 3H, *J* = 6.6 Hz, C–CH<sub>3</sub>); 1.56–1.60 (т, 3H, *J* = 7.4 Hz, C–CH<sub>3</sub>); 0.92–0.96 (т, 3H, *J* = 7.4 Hz, C–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (в ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 144.84 (C–NO<sub>2</sub>); 130.58 (C–H); 65.10 (N–CH); 51.33 (N–CH<sub>2</sub>); 28.81 (C–CH<sub>3</sub>); 19.52 (C–CH<sub>2</sub>); 14.14 (C–CH<sub>3</sub>); 10.05 (C–CH<sub>3</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>–1</sup>: 3142, 3116, 2989,

2951, 2889, 2019, 1587, 1548, 1460, 1422, 1398, 1348, 1323, 1303, 1282, 1237, 1090, 963, 870, 848, 797, 746, 692, 624, 579. Найдено, %: С 32.17, Н 5.06, N 18.76, O 32.14. Вычислено, %: С 32.05, Н 5.01, N 18.52, O 32.00.

**Перхлорат 1-метил-3-изоамил-4-нитро-1,2,3-триазолия (3e).** Выход 87 %, т. пл. 105 °С (вода). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (в ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 10.05 (с, 1H, C–H); 4.94–4.97 (тр, 2H,  $J = 7.2$  Hz, N–CH $_2$ ); 4.42 (с, 3H, N–CH $_3$ ); 1.87–1.92 (м, 2H, C–CH $_2$ ); 1.70–1.75 (м, 1H, C–CH); 0.97–0.98 (д, 6H,  $J = 6.2$  Hz, C–(CH $_3$ ) $_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (в ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 144.84 (C–NO $_2$ ); 131.70 (C–H); 65.15 (N–CH $_2$ ); 42.04 (N–CH $_3$ ); 28.87 (C–CH $_2$ ); 19.47 (C–CH); 10.01 (C–(CH $_3$ ) $_2$ ). ИК-спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 3140, 3121, 2987, 2949, 2884, 2021, 1589, 1546, 1461, 1420, 1397, 1345, 1322, 1301, 1280, 1239, 1090, 962, 871, 848, 795, 746, 690, 623, 577. Найдено, %: С 32.17, Н 5.06, N 18.76, O 32.14. Вычислено, %: С 31.98, Н 5.11, N 18.37, O 32.20.

**Кристаллографические данные соли 3b.** Кристаллы соединения **3b** моноклинные, имеют пространственную группу  $P21/c$ . Кристаллографические параметры соединения **3b**:  $a = 7.8260(3)$  Å,  $b = 9.6577(3)$  Å,  $c = 15.7776(7)$  Å,  $V = 1178.63(8)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{ClO}_4^-$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.525$  г/см $^3$ ,  $\mu = 0.349$  мм $^{-1}$ , размер образца  $0.40 \times 0.30 \times 0.20$  мм, максимальный угол  $2\theta = 52.1^\circ$ , трансмиссия 0.8096–0.8620. Измерили интенсивности 2331 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0480$ ). Окончательные параметры уточнения:  $wR_2 = 0.1624$ ,  $S = 1.06$ , число уточняемых параметров 176 ( $R = 0.0571$  для 2007 наблюдаемых отражений с  $I > 2\sigma$ ). Структуру соединений расшифровали прямым методом по программе SHELXS-97 [19] и уточнили в анизотропно-изотропном (для атомов Н) приближении по программе SHELXL-2014/7 [20]. Поправку на поглощение вводили с помощью программы SADABS [21]. Положения водородов были рассчитаны геометрически, параметры атомов водорода уточняли в изотропном приближении в модели “наездника”. Молекула аниона  $\text{ClO}_4^-$  разупорядочена по двум позициям, что характерно для анионов такого типа.

Материалы в виде CIF-файла, содержащего полную информацию по исследованной структуре, были депонированы в Кембриджский центр кристаллоструктурных данных (CCDC) под номером 2116956, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В развитие работ по изучению региоселективных процессов N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов с алкилирующими агентами нами изучено взаимодействие смесей N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов с диалкилсульфатами. В качестве объектов исследования использованы смеси N2- и N3-алкилнитротриазолов **1a,2a**; **1b,2b**; **1c,2c**; **1d,2d** или **1e,2e** с различными типами заместителей при эндоциклических атомах азота (алкил = *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, втор-бутил, изоамил). Показано, что независимо от типа заместителя в реакцию вступают только N3-изомеры **1a–e**, приводя к единственному продукту – соответствующей 1,3-диалкилзамещенной соли 4-нитро-1,2,3-триазолия **3a–e**, **4a**, **4c**, **4d** (схема 1).

Последняя согласно квантово-химическим расчетам является наиболее термодинамически выгодной в ряду изомерных солей N,N'-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия [11, 16]. N2-Замещенные алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы в изученных условиях в реакцию кватернизации не вступают, поскольку не способны образовывать стабильные 1,3-дизамещенные нитротриазолиевые соли.

Кватернизацию 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов **1a–e** диалкилсульфатами проводили до полного исчезновения исходных триазолов **1a–e** (контроль методом ЯМР  $^1\text{H}$ ). Полученные на первой стадии алкилсульфаты 1,3-диалкилнитротриазолия осаждали хлорной кислотой или ее аммониевой солью, получая соответствующие перхлораты **3a–e**, **4a**, **4c**, **4d**. Наличие в структуре солей аниона  $\text{ClO}_4^-$  препаративно облегчает их выделение и существенно увеличивает выход (см. табл. 1), в отличие от органо- и гидрофильных алкилсульфатов.

Реакционная способность в исследуемом процессе увеличивается при переходе от 1- к 3-замещенным 4-нитро-1,2,3-триазолам. Так, кватернизация 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов в трехкратном избытке алкилирующего агента при температуре 90 °С проходит в течение 9 ч [16]. В то время как вследствие повышенной реакционной способности реакция с участием 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов **1a–e** и диметилсульфата протекает при эквимолярном соотношении реагентов, а время реакции при использовании и диметил-, и диэтилсульфата сокращается почти вдвое.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ИК-спектро-

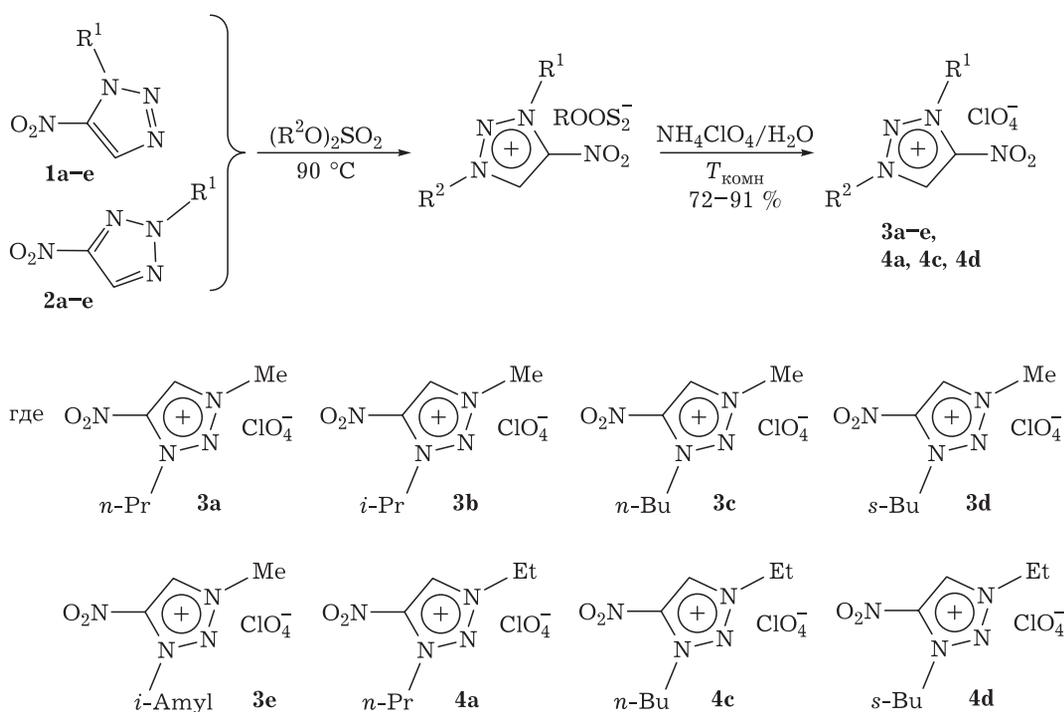


Схема 1. Взаимодействие смесей N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов с диалкилсульфатами.

скопии и элементного анализа. Структура соли **3b** однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярная структура соединения **3b** приведена на рис. 1. Значения для длин связей, Å: O1–N4 1.210(4); O2–N4 1.213(4); N1–N2 1.319(3); N1–C2 1.344(3); N1–C3 1.472(4); N2–N3 1.311(3); N3–C1 1.349(3); N3–C4 1.512(3); N4–C1 1.444(3); C1–C2 1.353(4); C4–C5

1.516(4); C4–C6 1.501(4); значения валентных углов, град: N2–N1–C2 113.0(2); N2–N1–C3 119.2(2); C2–N1–C3 127.8(2); N1–N2–N3 105.1(2); N2–N3–C1 110.07(19); N2–N3–C4 118.39(18); C1–N3–C4 131.54(19); O1–N4–O2 126.3(3); O1–N4–C1 118.6(2); O2–N4–C1 115.1(3); N3–C1–N4 126.4(2); N3–C1–C2 107.8(2); N4–C1–C2 125.7(2); N1–C2–C1 104.0(2); N3–C4–C5 108.7(2); N3–C4–C6 108.5(2); C5–C4–C6 113.3(2). Геометрические параметры молекулы соединения **3b** в пределах  $3\sigma$  соответствуют среднестатистическим величинам [22].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что в реакцию с диалкилсульфатами из смеси трудноразделимых препаративными методами региоизомерных N2- и N3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов вступают только N3-производные. В результате получен ряд солей 1,3-диалкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолия с заместителями различного типа (алкил = метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, *втор*-бутил, изоамил).

Работа выполнена в рамках “базового” бюджетного проекта № 0308-2021-0003 (FUFE-2021-0003) при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

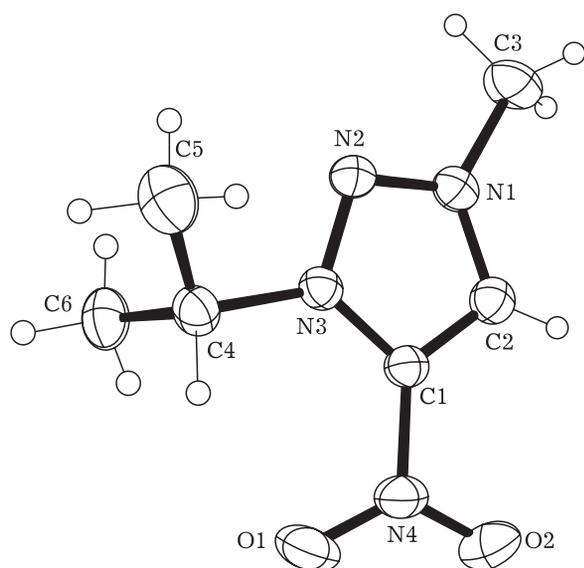


Рис. 1. Общий вид соединения **3b**,  $\text{ClO}_4^-$  исключен для ясности (в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 30 %).

Авторы выражают благодарность Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение рентгеноструктурного анализа (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pryde D. C., Maw G. N., Planken S., Platts M. Y., Sanderson V., Corless M., Stobie A., Barber Ch. G., Russell R., Foster L., Barker L., Wayman Ch., Graaf Piet Van Der, Stacey P., Morren D., Kohl Ch., Beaumont K., Coggon S., Tute M. Novel selective inhibitors of neutral endopeptidase for the treatment of female sexual arousal disorder. Synthesis and activity of functionalized glutaramides // *J. Med. Chem.* 2006. Vol. 49. P. 4409–4424.
- 2 Kharb R., Sharma P. C., Yar M. S. Pharmacological significance of triazole scaffold // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2011. Vol. 26, No. 1. P. 1–21.
- 3 Smiglak M., Hines C. C., Wilson T. B., Singh S., Vincek A. S., Kirichenko K., Katritzky A. R., Rogers R. D. Ionic liquids based on azolate anions // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 1572–1584.
- 4 Sanghi Sh., Willett E., Versek C., Tuominen M., Coughlin E. B. Physicochemical properties of 1,2,3-triazolium ionic liquids // *RSC Adv.* 2012. Vol. 2, No. 3. P. 848–853.
- 5 González-Perdomo P., González J., Martínez-Otero D., Unnamatla M. V. B., García-Eleno M. A., Corona-Becerril D., Cuevas-Yañez E. Synthesis of 3-alkyl-1,2,3-triazol-1-ium hydrogen sulphate derivatives // *J. Chem. Res.* 2021. Vol. 45, No. 3–4. P. 322–325.
- 6 Jacob Z., Liebscher J. Chemistry of 1,2,3-triazolium salts / Chemistry of 1,2,3-triazoles. Topics in Heterocyclic Chemistry. W. Dehaen, V. Bakulev (Eds.) 2014. Vol. 40. Springer, Cham. P. 167–210.
- 7 Sysoeva A. A., Novikov A. S., Il'in M. V., Suslonov V. V., Bolotin D. S. Predicting the catalytic activity of azolium-based halogen bond donors: An experimentally-verified theoretical study // *Org. Biomol. Chem.* 2021. Vol. 19. P. 7611–7620.
- 8 Millar R. W., Hamid J., Endors R., Swinton P. F., Cooper J. Selection and synthesis of energetic heterocyclic compounds suitable for use in insensitive explosive and propellant compositions // *Prop., Explos., Pyrotech.* 2008. Vol. 33, No. 1. P. 66–72.
- 9 Войтехович С. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Соли 1,3- и 1,4-замещенного тетразолия // *Успехи химии.* 2002. Т. 71, № 9. С. 819–839.
- 10 Monasterio Z., Irastorza A., Miranda J. I., Aizpurua J. M. Site-selective N-dealkylation of 1,2,3-triazolium salts: A metal-free route to 1,5-substituted 1,2,3-triazoles and related bis-triazoles // *Org. Lett.* 2016. Vol. 18, No. 10. P. 2511–2514.
- 11 Filippova Yu. V., Sukhanova A. G., Voitekhovich S. V., Matulis V. E., Sukhanov G. T., Grigoriev Yu. V., Ivashkevich O. A. Acid catalyzed *tert*-butylation and tritylation of 4-nitro-1,2,3-triazole: Selective synthesis of 1-methyl-5-nitro-1,2,3-triazole *via* 1-*tert*-butyl-4-nitro-1,2,3-triazole // *J. Heterocycl. Chem.* 2012. Vol. 49, No. 4. P. 965–968.
- 12 Суханов Г. Т., Суханова А. Г., Шейков Ю. В. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазолов 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 гетероцикл. соединений.* 2007. № 6. С. 927–934.
- 13 Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г. Селективный синтез 1,4-диметил-1,2,4-триазол-5-она из 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола и диметилсульфата // *Химия гетероцикл. соединений.* 2006. № 10. С. 1584–1585.
- 14 Sukhanov G. T., Sakovich G. V., Filippova Yu. V., Bagryan-skaya I. Yu., Sukhanova A. G. Regioselective quaternization of N-alkyl-4-nitro-1,2,3-triazoles in ButOH–HClO<sub>4</sub> system // *Mend. Comm.* 2014. Vol. 24, No. 5. P. 280–282.
- 15 Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г., Багрянская И. Ю., Босов К. К. Синтез 1-(1-адамantan-1-ил)-1H-1,2,3-триазолов и их солей адамантированием в системах AdOH–HClO<sub>4</sub> и AdOH–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Химия гетероцикл. соединений.* 2019. № 12. С. 1197–1203.
- 16 Ивашкевич О. А., Матулис Вад. Э., Ляхов И. Н., Григорьева И. Н., Гапоник П. Н., Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г. Селективный синтез 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей из 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов и диалкилсульфатов // *Химия гетероцикл. соединений.* 2009. № 10. С. 1519–1528.
- 17 Voitekhovich S. V., Gaponik P. N., Lyakhov A. S., Filippova J. V., Sukhanova A. G., Sukhanov G. T., Ivashkevich O. A. N-Alkylation of 4-nitro-1,2,3-triazole revisited. Detection and characterization of the N3-ethylation product, 1-ethyl-5-nitro-1,2,3-triazole // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50, No. 21. P. 2577–2579.
- 18 Сакович Г. В., Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г., Босов К. К. Алкилирование 4(5)-нитро-1,2,3-триазола спиртами в средах с высокой кислотностью // *Известия академии наук. Серия химическая.* 2013. № 1. С. 111–117.
- 19 Sheldrick G. M. SHELX-97 – Programs for Crystal Structure Analysis, Release 97-2, University of Goettingen, Goettingen, Germany, 1998.
- 20 Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* 2015. Vol. 71. P. 3–8.
- 21 Sheldrick G. M. SADABS, Program for Area Detector Adsorption Correction, Institute for Inorganic Chemistry, University of Göttingen, Germany. 1996.
- 22 Allen F. H., Kenard O., Watson D. G., Bramer L., Orpen A. G., Taylor R. Table of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1987. Vol. 12. P. S1–S19.