

О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис\*, А. С. Ляхов, И. Н. Григорьева,  
П. Н. Гапоник, Г. Т. Суханов<sup>а</sup>, Ю. В. Филиппова<sup>а</sup>, А. Г. Суханова<sup>а</sup>

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ  
1,3-ДИАЛКИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ  
ИЗ 1-АЛКИЛ-4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ И ДИАЛКИЛСУЛЬФАТОВ

Изучен процесс алкилирования 1-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов диметил- и диэтилсульфатом. Строение полученных N,N'-диалкил-С-нитро-1,2,3-триазолиевых солей алкилсерных и хлорных кислот подтверждено данными ИК, ЯМР <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н спектроскопии. Алкилирование избытком диалкилсульфата протекает региоселективно по атому N-3 с образованием 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов относительной устойчивости соответствующих изомерных катионов. Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура первого представителя этого типа солей – перхлората 4-нитро-1,3-диэтил-1,2,3-триазолия. Впервые получены и исследованы нитротриазолиевые соли со смешанными типами алкильных заместителей: 1-метил-3-этил- и 1-этил-3-метил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые соли.

**Ключевые слова:** С-нитро-1,2,3-триазолы, С-нитро-1,2,3-триазолиевые соли, квантово-химические расчеты, кватернизация, РСА.

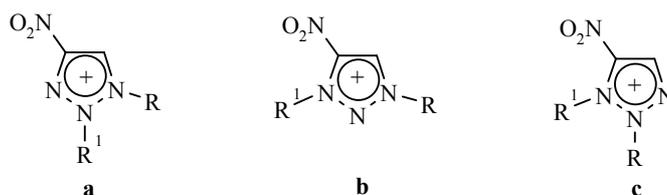
Одним из методов синтеза С-нитро-1,2,3-триазолиевых солей является алкилирование N-моноалкилзамещенных С-нитро-1,2,3-триазолов. Введение нитрогруппы в триазольный цикл приводит к сильному снижению основности производных 1,2,3-триазола как в газовой фазе, так и в растворе [1, 2]. Это осложняет проведение процесса кватернизации N-моноалкилзамещенных С-нитро-1,2,3-триазолов. Действительно, как показали наши предварительные исследования, применение классических мягких алкилирующих агентов (таких как галогеналканы) для синтеза солей 4-нитро-1,2,3-триазола к успеху не приводит. Поэтому целесообразен поиск других алкилирующих агентов и оптимальных условий проведения реакции.

Алкилирование N-моноалкилзамещенных нитротриазолов успешно осуществлено на примере 5-R-3-нитро-1,2,4-триазолов [3, 4]. Сведения о кватернизации N-алкилзамещенных С-нитро-1,2,3-триазолов в литературе отсутствуют.

Исследование алкилирования N-незамещенного 4-нитро-1,2,3-триазола диэтилсульфатом [2] показало, что процесс протекает неселективно с образованием продуктов N-моноалкилирования и N,N'-диалкилирования. В продуктах алкилирования зафиксированы 1-, 2- и 3-этил-4-нитро-1,2,3-триазолы, а также значительное количество 4-нитро-1,3-диэтил-1,2,3-триазолиевой соли.

В данной работе изучен процесс алкилирования 1-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами, изучена кристаллическая структура одной из полученных солей, а также выполнено квантово-химическое исследование относительной устойчивости изомерных катионов N,N'-диалкил-С-нитро-1,2,3-триазолия.

При алкилировании N-моноалкилзамещенных С-нитро-1,2,3-триазолов образуются N,N'-диалкилнитротриазолиевые соли (**a-c** – возможные структуры катионов этих солей).



R и R<sup>1</sup> – Alk

В случае термодинамически контролируемых реакций соотношение изомеров, образующихся при алкилировании, должно определяться их относительной устойчивостью. В табл. 1 представлены результаты квантово-химических расчетов относительных энергий изомерных катионов N,N'-диалкил-С-нитро-1,2,3-триазолия, а также относительные энергии протонированных форм 4-нитро-1,2,3-триазола. Относительная устойчивость изомерных катионов для заместителей H, Me и Et определяется, в основном, положением последних в цикле и практически не зависит от их природы. Например, и в газовой фазе, и в водном растворе среди изомерных катионов N,N'-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия, а также и среди таутомерных протонированных форм 4-нитро-1,2,3-триазола наиболее устойчивыми являются структуры **b** (табл. 1). Поэтому в условиях термодинамического контроля кватернизация 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов должна протекать с образованием наиболее стабильных 1,3-дизамещенных солей.

В условиях кинетического контроля соотношение изомеров определяется скоростями образования каждого изомера. Электрофил может атаковать молекулу 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазола по двум имеющимся реакционным центрам – атомам N-2 и N-3 цикла. Согласно выполненным ранее расчетам молекулярных электростатических потенциалов и констант основности ряда производных 4-нитро-1,2,3-триазола [2] более вероятна атака по атому N-3 с образованием 1,3-дизамещенных солей.

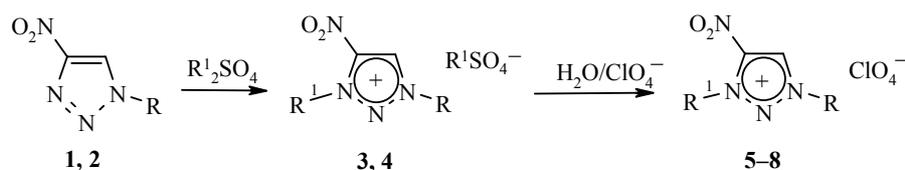
Экспериментальное исследование процесса исчерпывающего алкилирования показало, что взаимодействие 1-метил- и 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазолов (**1**) и (**2**) с диалкилсульфатами протекает региоселективно по атому N-3 и приводит к получению 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей, что хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов.

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения энергий изолированных частиц при 0 К ( $\Delta E_0$ ) и энергий Гиббса в водном растворе относительно изомера а ( $\Delta G^{\circ}_{298, \text{H}_2\text{O}}$ ) для катионов N,N'-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолия и протонированных форм 4-нитро-1,2,3-триазола

R	R <sup>1</sup>	Структура	$\Delta E_0$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{H}_2\text{O}}$ , кДж/моль
H*	H	a	0.0	0.0
		b	-46.8	-13.5
		c	5.3	26.7
Me	Me	a	0.0	0.0
		b	-40.6	-12.0
		c	10.3	27.9
Et	Et	a	0.0	0.0
		b	-37.6	-10.0
		c	13.5	31.1

\* Относительные энергии протонированных форм 4-нитро-1,2,3-триазола рассчитаны нами в работе [2].



1 R = Me, 2 R = Et, 3, 5 R = R<sup>1</sup> = Me, 4, 6 R = R<sup>1</sup> = Et, 7 R = Me, R<sup>1</sup> = Et, 8 R = Et, R<sup>1</sup> = Me

Взаимодействие 1-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов **1** и **2** с диметил- или диэтилсульфатом происходит при температуре 90 °С. Алкилсерноокислые соли 1,3-диметил- и 1,3-диэтил-4-нитро-1,2,3-триазолиев **3** и **4** достаточно хорошо растворимы в реакционных средах и воде, гигроскопичны, поэтому продукты кватернизации выделяли обменной реакцией в виде соответствующих солей хлорной кислоты **5**, **6**. Выходы составляют 81–92%. Алкилсерноокислые соли **3** и **4** выделены в индивидуальном виде с выходами 67–70% (табл. 2).

Процесс образования 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей со смешанными типами алкильных заместителей **7** и **8** аналогичен синтезу 1,3-диметил- и 1,3-диэтилзамещенных солей нитротриазолия и определяется выбором исходного 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазола и алкилирующего агента. При взаимодействии 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазола с диэтилсульфатом и 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазола с диметилсульфатом с последующей обменной реакцией получены 1-метил-3-этил- и 1-этил-3-метил-4-нитро-1,2,3-триазолиевые соли хлорной кислоты **7** и **8** с выходом до 78% (табл. 2).

**Выход продуктов кватернизации диалкилсульфатами ( $R^1_2SO_4$ )  
1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов (1, 2), температура плавления и температура начала  
интенсивного разложения (Т.) образующихся солей  
1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиев**

Исходные реагенты		1,3-Диалкил- 4-нитро-1,2,3-три- азолиевая соль	Выход, %	Т. пл., °С	Т., °С
Азол	R <sup>1</sup>				
1	Me	3	67	108–112	240
2	Et	4	70	98–102	218
1	Me	5	81	113–114	255
2	Et	6	92	99–100	234
1	Et	7	78	133–134	232
2	Me	8	74	163–164	245

Температура плавления полученных солей изменяется в диапазоне от 99–100 °С (для соли **6**) до 163–164 °С (для соли **8**). Соли сохраняют присущую производным 1,2,3-триазола термическую стабильность. Температура начала интенсивного разложения варьируется от 218 (для соли **4**) до 255 °С (для соли **5**) (табл. 2).

Структура полученных N,N'-диалкил-С-нитро-1,2,3-триазолиевых солей алкилсерных и хлорной кислот подтверждена и доказана хорошей сходимостью данных элементного анализа, ИК, ЯМР <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н спектров (табл. 3). Молекулярная и кристаллическая структура перхлората 4-нитро-1,3-диэтил-1,2,3-триазолия **6** исследована методом РСА.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н солей **3** и **5** присутствуют по два синглета равной интенсивности протонов метильных групп у атомов N-1 и N-3 при 4.53, 4.38 и 4.56, 4.41 м. д. и синглеты кольцевых протонов при 9.96 и 9.99 м. д., соответственно, а для соли **3** – синглет протонов метильной группы аниона метилсерной кислоты при 3.33 м. д. (табл. 3). В спектрах солей **4** и **6** присутствуют сигналы протонов этильных групп у атомов N-1 и N-3 в виде квадруплетов (при 4.96, 4.76 и 4.99, 4.76 м. д.) и триплетов (1.63, 1.58 и 1.63, 1.58 м. д.) и синглеты кольцевых протонов при 10.06 и 10.14 м. д., а также сигналы протонов этильной группы аниона этилсерной кислоты (для соли **4**) в виде квадруплета при 3.71 и триплета при 1.11 м. д.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н солей со смешанными типами алкильных заместителей **7** и **8** сохраняются сигналы протонов алкильных групп, связанных с соответствующим атомом (N-1 или N-3) гетероцикла, наблюдаемые в спектрах солей **5** и **6**. Так, например, спектр ЯМР <sup>1</sup>Н соли **7** содержит сигнал протонов метильной группы у атома N-1 при 4.42 м. д., который присутствует и в спектре соли **5**, а сигналы протонов этильной группы у атома N-3 в виде квадруплета при 4.99 и триплета при 1.63 м. д. присутствуют в спектрах как соли **7**, так и соли **6**.

Спектральные характеристики N,N'-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.*
<b>3</b>	1585, 1305 ( $\text{NO}_2$ ), 1220 ( $\text{CH}_3\text{SO}_4$ )	238	9.96 (1H, с, CH); 3.33 (3H, с, $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ); 4.53 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 4.38 (3H, с, $\text{NCH}_3$ )	144.69 (C-4); 130.75 (C-5); 53.16 ( $\text{CH}_3\text{SO}_4$ ); 41.86 ( $\text{NCH}_3$ ); 41.42 ( $\text{NCH}_3$ )
<b>5</b>	1595, 1308 ( $\text{NO}_2$ ), 1090 ( $\text{ClO}_4$ )	238	9.99 (1H, с, CH); 4.56 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 4.41 (3H, с, $\text{NCH}_3$ )	144.35 (C-4); 130.49 (C-5); 41.54 ( $\text{NCH}_3$ ); 41.28 ( $\text{NCH}_3$ )
<b>4</b>	1575, 1325 ( $\text{NO}_2$ ), 1220 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ )	228	10.06 (1H, с, CH); 4.96 (2H, к, $J = 7.2$ , $\text{NCH}_2$ ); 4.73 (3H, к, $J = 7.2$ , $\text{NCH}_2$ ); 3.69 (2H, к, $J = 7.2$ , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4$ ); 1.60 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.58 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.08 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$ )	144.74 (C-4); 130.12 (C-5); 61.62 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$ ); 51.38 ( $\text{NCH}_2$ ); 50.79 ( $\text{NCH}_2$ ); 15.17 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$ ); 13.82 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 13.03 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
<b>6</b>	1585, 1318 ( $\text{NO}_2$ ), 1095 ( $\text{ClO}_4$ )	241	10.14 (1H, с, CH); 4.99 (2H, к, $J = 7.2$ , $\text{NCH}_2$ ); 4.76 (3H, к, $J = 7.2$ , $\text{NCH}_2$ ); 1.61 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{CCH}_3$ ); 1.59 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{CCH}_3$ )	149.77 (C-4); 135.17 (C-5); 55.96 ( $\text{NCH}_2$ ); 55.96 ( $\text{NCH}_2$ ); 18.92 ( $\text{CCH}_3$ ); 18.25 ( $\text{CCH}_3$ )
<b>7</b>	1587, 1310 ( $\text{NO}_2$ ), 1100 ( $\text{ClO}_4$ )	243	10.03 (1H, с, CH); 4.99 (2H, к, $J = 7.4$ , $\text{NCH}_2$ ); 4.42 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 1.61 (3H, т, $J = 7.4$ , $\text{CCH}_3$ )	144.39 (C-4); 130.95 (C-5); 51.15 ( $\text{NCH}_2$ ); 41.46 ( $\text{NCH}_3$ ); 13.10 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
<b>8</b>	1587, 1310 ( $\text{NO}_2$ ), 1100 ( $\text{ClO}_4$ )	243	10.14 (1H, с, CH); 4.76 (2H, к, $J = 7.4$ , $\text{NCH}_2$ ); 4.56 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 1.59 (3H, т, $J = 7.4$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	144.64 (C-4); 129.63 (C-5); 50.74 ( $\text{NCH}_2$ ); 41.80 ( $\text{NCH}_3$ ); 13.79 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  солей **3** и **4** регистрировали на спектрометре Bruker AM-300, солей **5-8** на Bruker AM-400.

В ИК спектрах нитротриазолиевых солей присутствуют характерные полосы поглощения нитрогруппы, локализованные в довольно узких спектральных интервалах: 1575–1595 – антисимметричные валентные колебания; 1305–1325  $\text{см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания. Перхлорат-анион проявляется в спектрах нитротриазолиевых солей очень сильной полосой поглощения при 1090–1100  $\text{см}^{-1}$ , анионы алкилсерных кислот – при 1220  $\text{см}^{-1}$ .

Результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры перхлората 4-нитро-1,3-диэтил-1,2,3-триазолия (**6**) методом РСА позволили надежно установить региоселективность атаки 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами по атому N-3 и доказать структуру полученной нитротриазолиевой соли как 1,3-дизамещенной.

В структуре **6** анион  $\text{ClO}_4^-$  разупорядочен по двум позициям близкой заселенности (рис. 1). Триазольный цикл катиона достаточно плоский (рис. 2). Его геометрические характеристики представлены в табл. 4. Между атомами кислорода перхлорат-аниона хлорной кислоты и атомом водорода метиленовой группы  $\text{C}_6\text{H}_2$ , а также атомом водорода группы С–Н триазольного цикла существуют слабые водородные связи, стабилизирующие кристаллическую структуру наряду с электростатическим взаимодействием ионов. Следует отметить, что изученное соединение **6** является первой охарактеризованной методом РСА солью N,N'-диалкил-С-нитро-1,2,3-триазолия.

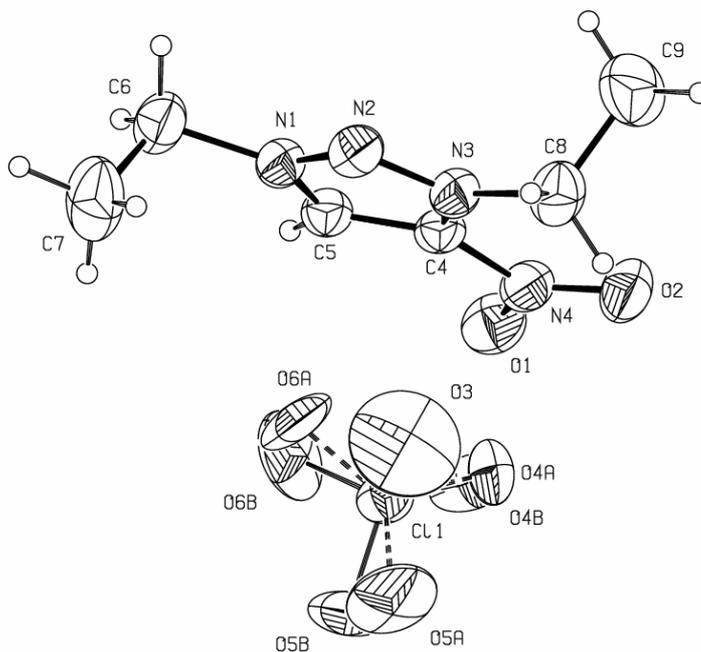


Рис. 1. Асимметричная ячейка в структуре соли **6**, содержащая один триазолиевый катион и один анион хлорной кислоты

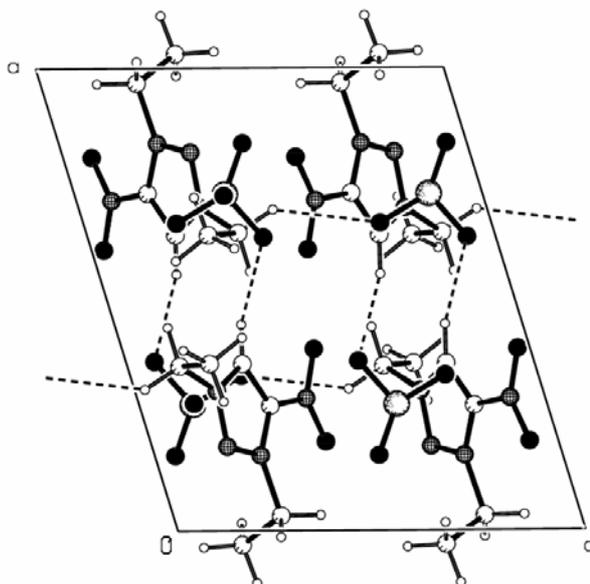


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соли **6** вдоль оси *b* (разупорядочение аниона  $\text{ClO}_4^-$  не показано)

Таким образом, исследование процесса алкилирования 1-метил- и 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами показало, что реакция протекает региоселективно по атому N-3 и приводит к получению 4-нитро-1,3-диалкил-1,2,3-триазолиевых солей. Это согласуется с данными квантово-химических расчетов относительных энергий изомерных катионов N,N'-диалкил-С-нитро-1,2,3-триазолия, которые свидетельствуют

Т а б л и ц а 4

Длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в катионе **6**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , град.
N(1)–N(2)	1.318(4)	N(2)–N(1)–C(5)	112.6(3)
N(1)–C(5)	1.326(4)	N(2)–N(1)–C(6)	119.0(3)
N(1)–C(6)	1.474(4)	C(5)–N(1)–C(6)	128.4(3)
N(2)–N(3)	1.324(4)	N(1)–N(2)–N(3)	104.9(3)
N(3)–C(4)	1.345(4)	N(2)–N(3)–C(4)	110.3(3)
N(3)–C(8)	1.493(4)	N(2)–N(3)–C(8)	117.2(3)
C(4)–C(5)	1.354(4)	C(4)–N(3)–C(8)	132.4(3)
C(4)–N(4)	1.438(4)	N(3)–C(4)–C(5)	107.0(3)
N(4)–O(1)	1.214(4)	N(3)–C(4)–N(4)	125.9(3)
N(4)–O(2)	1.219(4)	C(5)–C(4)–N(4)	127.0(3)
C(6)–C(7)	1.452(6)	N(1)–C(5)–C(4)	105.2(3)
C(8)–C(9)	1.495(6)	O(1)–N(4)–O(2)	126.4(3)
		O(1)–N(4)–C(4)	115.9(3)
		O(2)–N(4)–C(4)	117.7(3)
		C(7)–C(6)–N(1)	111.7(3)
		N(3)–C(8)–C(9)	110.3(3)

Т а б л и ц а 5

### Кристаллографические данные и параметры уточнения МНК структуры 6

Брутто-формула	$C_6H_{11}N_4O_2 ClO_4$
Молекулярная масса	270.64
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки	
$a$ , Å	11.205 (3)
$b$ , Å	11.741(4)
$c$ , Å	9.380(3)
$\beta$ , град.	106.59(2)
Объем элементарной ячейки, $V$ , Å <sup>3</sup>	1182.6(6)
$Z$	4
Плотность кристаллов, $d$ , г/см <sup>3</sup>	1.520
Коэффициент поглощения, $\mu$ , см <sup>-1</sup>	3.47
Размеры кристалла, мм	0.48 × 0.34 × 0.20
Рефлексов собрано	2896
Независимых рефлексов	2731 [ $R_{int} = 0.0135$ ]
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Добротность подгонки по $F^2$	1.024
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0590$ , $wR_2 = 0.1445$
$R$ (все данные)	$R_1 = 0.1052$ , $wR_2 = 0.1707$

о том, что и в газовой фазе, и в водном растворе 1,3-диалкил-5-нитро-1,2,3-триазолиевые катионы являются наиболее устойчивыми. Выполненные ранее квантово-химические расчеты молекулярных электростатических потенциалов и констант основности ряда производных 4-нитро-1,2,3-триазола также показывают, что электрофильная атака по атому N-3 является наиболее вероятной.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) и AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ДМСО-d<sub>6</sub>, ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer 684 в таблетках KBr, УФ спектры – на приборе Specord M-40. Температуру плавления определяли на малогабаритном нагревательном столе Voetius с наблюдательным устройством РНМК-05. Для определения термической стабильности использовали дифференциально-сканирующий калориметр фирмы Du Pont DSC-60. Определение температуры начала интенсивного разложения проводили в условиях линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от 18 до 500 °С.

**Подготовка компонентов и реагентов.** 1-Алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолы, являющиеся исходными веществами, синтезируют по методикам [5]. Диалкилсульфаты для удаления примеси кислоты промывают 3% раствором карбоната натрия, затем дистиллированной водой, сушат и перегоняют в вакууме (основное вещество ≥ 99.9%, кислота в расчете на серную ≤ 0.1%).

**Кватернизация 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов 1, 2 диалкилсульфатами** (общая методика). Смесь 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазола и диалкилсульфата в молярном соотношении 1:3 медленно при интенсивном перемешивании

нагревают до 90–95 °С, выдерживают 9 ч при данной температуре. По окончании выдерживания реакционную массу охлаждают до 30 °С, добавляют воду, к отделенному водному слою добавляют водный раствор аммониевой соли хлорной кислоты (5% молярный избыток по отношению к 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолу), выпавший продукт отфильтровывают.

**Рентгеноструктурный анализ соли 6.** Монокристаллы получают медленным испарением из водного раствора. Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных собирают при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m: MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\max} = 55^\circ$ . Структура решена прямым методом (SIR2004 [6]), уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXL 97 [7]). Атомы водорода локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены в рамках модели "наездника". Иллюстрации выполнены с помощью программы PLATON [8]. Кристаллографические данные и параметры МНК уточнения структуры соединения **6** приведены в табл. 5. Рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 716053).

**Квантово-химические расчеты.** Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian-03 [9] в рамках теории DFT (функционал B3LYP) [10]). Для расчета геометрических характеристик использовали базисный набор 6-31G\*. Выполненные ранее исследования показали, что геометрические характеристики производных тетразола, рассчитанные с использованием данного уровня теории, хорошо согласуются с экспериментальными значениями [11–14]. Для полученных структур были вычислены энергии нулевых колебаний (ZPVE). Полные энергии ( $E$ ) рассчитывали с использованием базиса 6-311+G\*\*. Энергии изолированных молекул при 0 К ( $E_0$ ) вычисляли по формуле  $E_0 = E + ZPVE$ . Ранее мы показали, что данный уровень теории позволяет с высокой точностью рассчитывать энтальпии образования производных 4-нитро-1,2,3-триазола в газовой фазе [15]. Для учета влияния растворителя использовали модель COSMO [16]. В рамках данной модели молекулу растворенного вещества помещают в полость в растворителе, а взаимодействие между молекулами сводится к локальным взаимодействиям между виртуальными соприкасающимися поверхностями растворенной молекулы и молекул растворителя. Локальные взаимодействия определяются только зарядовыми плотностями на соприкасающихся поверхностях. Для проведения расчетов использовали геометрии, оптимизированные для изолированных молекул. Ранее было показано, что использование континуумных моделей позволяет правильно описывать влияние растворителя на относительную устойчивость N-замещенных производных тетразола [17], таутомерных и протонированных форм тетразола, 1,2,3-триазола и их производных [2, 15, 18–20]. Процедура расчета относительных энергий Гиббса таутомерных форм и изомеров описана в работе [15].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант X07CO-010.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Е. Трофимов, В. А. Островский, Л. И. Верещагин, М. Б. Щербинин, Н. П. Широкова, А. О. Корень, *ЖОрХ*, **31**, 928 (1995).
2. О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис, П. Н. Гапоник, Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова, *XTC*, 1816 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1472 (2008)].

3. Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Шейков, *ХГС*, 927 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 786 (2007)].
4. Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова, *ХГС*, 1584 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1370 (2006)].
5. Л. И. Верещагин, Н. И. Кузнецова, Л. П. Кириллова, Г. Т. Суханов, В. В. Щербачков, *ХГС*, 932 (1986). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **22**, 745 (1986)].
6. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 381 (2005).
7. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
8. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 7 (2003).
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
10. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
11. A. S. Lyakhov, Vadim E. Matulis, P. N. Gaponik, S. A. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *J. Mol. Struct.*, **876**, 260 (2008).
12. P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, A. S. Lyakhov, Vadim E. Matulis, O. A. Ivashkevich, M. Quesada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta.*, **358**, 2549 (2005).
13. P. N. Gaponik, M. M. Degtyarik, A. S. Lyakhov, Vadim E. Matulis, O. A. Ivashkevich, M. Quesada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta.*, **358**, 3949 (2005).
14. Vadim E. Matulis, A. S. Lyakhov, P. N. Gaponik, S. A. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *J. Mol. Struct.*, **649**, 309 (2003).
15. Vadim E. Matulis, O. A. Ivashkevich, P. N. Gaponik, P. D. Elkind, G. T. Sukhanov, A. B. Bazyleva, Dz. H. Zaitsau, *THEOCHEM*, **854**, 18 (2008).
16. F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.*, **48**, 369 (2002).
17. O. A. Ивашкевич, П. Н. Гапоник, Вит. Э. Матулис, Вад. Э. Матулис, *ЖОрХ*, **73**, 296 (2003).
18. M. W. Wong, R. Leung-Toung, C. Wenstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2465 (1993).
19. A. P. Mazurek, N. Sadlej-Sosnowska, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 212 (2000).
20. Вад. Э. Матулис, Дис. канд. хим. наук, Минск, 2005.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета,  
Минск 220030, Беларусь  
e-mail: Matulisvad@bsu.by  
e-mail: Matulisvad@gmail.com

Поступило 06.10.2008

<sup>a</sup>Институт проблем химико-энергетических  
технологий СО РАН, Бийск 659322, Россия  
e-mail: admin@ipcet.ru