

О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис, П. Н. Гапоник, Г. Т. Суханов<sup>а</sup>,  
Ю. В. Филиппова<sup>а</sup>, А. Г. Суханова<sup>а</sup>

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С-НИТРО-  
1,2,3-ТРИАЗОЛА И N-АЛКИЛ-4(5)-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ**

Выполнены квантово-химические расчеты молекулярных электростатических потенциалов, сродства к протону в газовой фазе, газофазной основности, значений  $pK_{BH^+}$  в водном растворе для С-нитро- и N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов и относительной устойчивости изомерных N-алкил-4(5)-нитротриазолов (алкил = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) в газовой фазе и в водном растворе. Для всех изученных веществ в газовой фазе 2Н-таутомер и N(2)-изомеры являются значительно более устойчивыми, чем соответствующие N(1)-соединения, а 3Н-таутомер и N(3)-изомеры являются наименее устойчивыми. В водном растворе 1- и 2-изомерам соответствуют близкие значения энергий, а в случае С-нитро-1,2,3-триазола 1Н-форма становится даже несколько более устойчивой, чем 2Н-форма. Установлено, по каким атомам азота цикла протекает протонирование 1,2,3-триазолов в газовой фазе и в растворе. Полученные данные хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований алкилирования 1,2,3-триазолов в кислотных и основных средах и выполненного в настоящей работе экспериментального исследования алкилирования С-нитро-1,2,3-триазола диэтилсульфатом.

**Ключевые слова:** 4(5)-нитро-1,2,3-триазолы, алкилирование, квантово-химические расчеты, метод ВЗLYP, основность.

Нитро-1,2,3-триазолы характеризуются высокими положительными энтальпиями образования, значительным содержанием азота в молекулах и представляют интерес в качестве эффективных компонентов смесевых топлив, пиротехнических, взрывчатых и газогенерирующих составов, а также исходных соединений для синтеза биологически активных молекул [1]. В связи с этим разработка новых и усовершенствование известных методов синтеза соединений этого ряда являются актуальными.

Одним из методов получения N-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов является алкилирование 4(5)-нитро-1,2,3-триазола. Процесс осложняется тем, что в молекуле 4(5)-нитро-1,2,3-триазола имеется три потенциальных реакционных центра для атаки электрофильными агентами – атомы азота в положениях 1, 2 и 3 цикла. Это предопределяет интерес к исследованию процессов алкилирования нитротриазола как с точки зрения развития теории реакционной способности гетероциклов и решения проблем региоселективной функционализации химических соединений, обладающих амбидентными свойствами, так и с позиций разработки методологии направленного синтеза N-монозамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов и N,N-дизамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолиевых солей.

При алкилировании N-незамещенного C-нитро-1,2,3-триазола теоретически возможно образование продуктов N-монозамещения по всем трем атомам азота, а также продуктов исчерпывающего алкилирования – N,N-диалкилнитротриазиольевых солей. Ранее сообщалось [2], что при алкилировании в основных средах образуется смесь 1- и 2-замещенных изомеров. Полученные нами недавно данные свидетельствуют о том, что в продуктах алкилирования натриевой соли присутствует и некоторое количество N(3)-алкилтриазолов: соотношение 1-, 2- и 3-алкил-1,2,3-триазолов равно 4:8:1. Детальное исследование, посвященное образованию N(3)-алкилзамещенных изомеров, будет опубликовано в ближайшее время.

Сведения об алкилировании C-нитро-1,2,3-нитротриазола в нейтральных и кислотных средах в литературе отсутствуют.

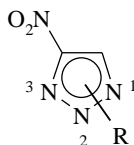
В случае термодинамически контролируемых реакций соотношение изомеров, образующихся при функционализации триазольного цикла по атомам азота, должно определяться их относительной устойчивостью. В то же время в литературе отсутствуют данные об относительной устойчивости изомерных N-замещенных C-нитро-1,2,3-триазолов, но опубликован ряд работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию относительной устойчивости таутомерных форм 1,2,3-триазола [3, 4] и ряда C-замещенных 1,2,3-триазолов [5–7].

Для кинетически контролируемых реакций соотношение изомеров будет определяться скоростями образования каждого изомера и скоростями их взаимодействия с алкилирующим агентом с образованием продукта исчерпывающего алкилирования. В этом случае для прогнозирования соотношения продуктов реакции могут быть полезными сведения о распределении электростатического потенциала молекул субстратов и средстве к протону различных атомов азота цикла.

Основность некоторых 1,2,3-триазолов в газовой фазе и в водном растворе изучена в работе [6]. В то же время сведения о константах основности N-замещенных C-нитро-1,2,3-триазолов в литературе отсутствуют. Кроме того, нет данных о том, по какому атому азота триазольного цикла протекает протонирование молекул в растворе.

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты молекулярных электростатических потенциалов (*MESP*), средства к протону в газовой фазе (*PA*), газовой фазной основности (*GB*), значений  $pK_{\text{BH}^+}$  в водном растворе для C-нитро- и N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов и относительной устойчивости изомерных N-алкил-4(5)-нитротриазолов (алкил = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) в газовой фазе и в водном растворе. Поскольку расчеты констант основности 1,2,3-триазолов в водном растворе ранее не проводились, для оценки корректности использованного в настоящей работе метода были также вычислены значения *PA*, *GB* и  $pK_{\text{BH}^+}$  для незамещенного 1,2,3-триазола, 1-метил-, 2-метил-, C-фенил-, 1-метил-4-фенил- и 2-метил-4-фенил-1,2,3-триазолов, для которых имеются соответствующие экспериментальные данные, что позволяет провести сопоставление с результатами выполненного в настоящей работе экспериментального исследования N-моно- и исчерпывающего алкилирования C-нитро-1,2,3-триазолов диэтилсульфатом (ДЭС).

Рассчитанные энергии изолированных молекул при 0 К ( $\Delta E_0$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G^0_{298, \text{H}_2\text{O}}$ ) в водном растворе относительно 1Н-формы или 1-алкилзамещенного для таутомеров С-нитро-1,2,3-триазола и изомерных N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов



Р и его положение в цикле	$\Delta E_0$ , кДж/моль	$\Delta G^0_{298, \text{H}_2\text{O}}$ , кДж/моль
H-1	0.0	0.0
H-2	-13.9	4.2
H-3	5.3	24.2
1-Me	0.0	0.0
2-Me	-17.9	-0.4
3-Me	11.5	28.1
1-Et	0.0	0.0
2-Et	-18.6	-0.4
3-Et	17.5	32.7
1- <i>i</i> -Pr	0.0	0.0
2- <i>i</i> -Pr	-19.7	-1.7
3- <i>i</i> -Pr	16.5	33.1
1- <i>t</i> -Bu	0.0	0.0
2- <i>t</i> -Bu	-18.9	-0.5
3- <i>t</i> -Bu	33.5	49.2

Результаты квантово-химических расчетов относительных энергий таутомеров С-нитро-1,2,3-триазола и изомерных N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов представлены в табл. 1.

Для таутомеров С-нитро-1,2,3-триазола они согласуются с рассчитанными ранее [5–7]. Для всех изученных соединений, как и для незамещенного 1,2,3-триазола [3, 4], в газовой фазе 2Н-таутомер и 2-алкилзамещенные триазолы значительно более устойчивы, чем соответствующие N(1)-соединения, а 3Н-таутомер и N(3)-изомеры наименее устойчивы. Это согласуется с данными о том, что в условиях, когда возможны взаимопревращения изомерных N-замещенных 1,2,3-триазолов, в неполярных растворителях N(1)- и N(3)-изомеры превращаются в соответствующие N(2)-соединения [8, 9].

1Н-Формы и 1-замещенные триазолы обладают большим дипольным моментом по сравнению с 2Н-формами и 2-изомерами [3, 6], поэтому они должны сильнее стабилизироваться полярной средой. Выполненные расчеты свидетельствуют, что в водном растворе 1- и 2-изомерам соответствуют близкие энергии, а в случае С-нитро-1,2,3-триазола 1Н-форма становится даже несколько более устойчивой, чем 2Н-форма. Последнее согласуется с тем, что С-нитро-1,2,3-триазол в кристаллическом состоянии находится в 1Н-форме [6]. Таким образом, если в процессе функционализации триазола возможны взаимопревращения образующихся 1- и

2-изомеров, то в условиях термодинамического контроля соотношение изомеров в смеси можно эффективно регулировать, путем изменения полярности растворителя.

Контурные карты *MESP* некоторых 1,2,3-триазолов и триазолат-анионов приведены на рис. 1, а рассчитанные значения констант основности исследуемых соединений представлены в табл. 2. Для того чтобы проследить влияние нитрогруппы на распределение *MESP*, на рис. 1 также представлены аналогичные контурные карты для таутомерных форм незамещенного 1,2,3-триазола и соответствующего триазолат-аниона.

Из рис. 1 видно, что области отрицательных значений *MESP* находятся вблизи пиридиновых атомов азота цикла, а также атомов кислорода нитрогруппы. При введении в цикл электроноакцепторной нитрогруппы глубина минимумов резко уменьшается, что указывает на существенное снижение основности и нуклеофильности атомов азота цикла и согласуется с расчетными значениями констант основности (табл. 2).

Минимумы *MESP* у всех атомов азота С-нитро-1,2,3-триазолат-аниона имеют практически одинаковую глубину. Это согласуется с тем, что при алкилировании С-нитро-1,2,3-триазола в основных средах образуется смесь продуктов замещения по атомам N(1) и N(2) [2]. 1,5-Изомер не образуется, по-видимому, из-за стерических затруднений.

Области отрицательных и положительных значений *MESP* находятся с противоположных сторон молекул N(1)-таутомеров и изомеров (рис. 1), в отличие от N(2)- и N(3)-соединений, что указывает на большую полярность первых и, как следствие, их большую стабилизацию полярными растворителями по сравнению с другими таутомерными формами и изомерами (табл. 1). Значения *MESP* N(1)-таутомеров и изомеров имеют локальные минимумы вблизи атомов N(2) и N(3). При этом минимум вблизи атома N(2) существенно более мелкий. Это согласуется с результатами расчета констант основности триазолов (табл. 2), свидетельствующими о том, что протонирование триазольного цикла протекает преимущественно по атому N(3).

При протонировании триазольного цикла возможно образование следующих таутомерных форм:

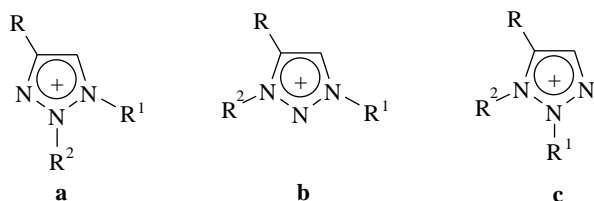
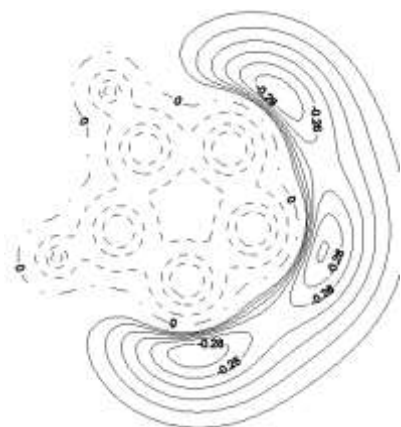


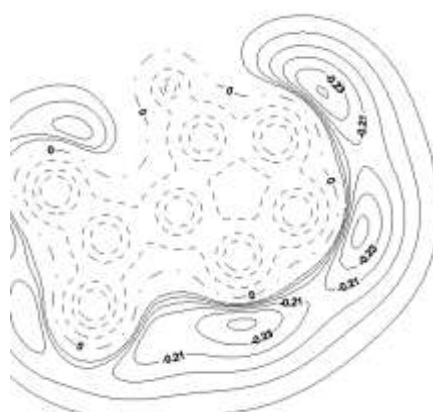
Схема 1

$R^1$  и  $R^2 = \text{Alk}$  или  $\text{H}$

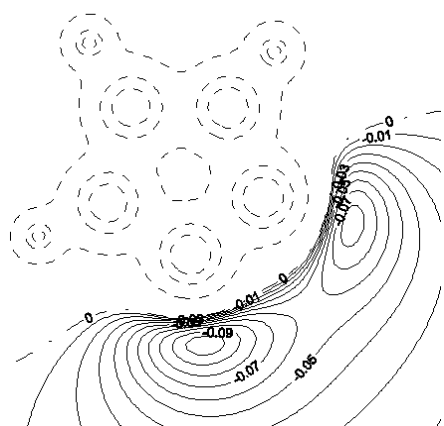
Приведенные в табл. 2 расчетные значения сродства к протону и газофазной основности хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. Расчетные и экспериментальные значения  $pK_{\text{BH}^+}$  также близки при наибольшем отклонении для 4-нитро-1,2,3-триазола (**1**). При этом, как и в случае 5-нитротетразола, расчетное значение заметно ниже экспериментального [14].



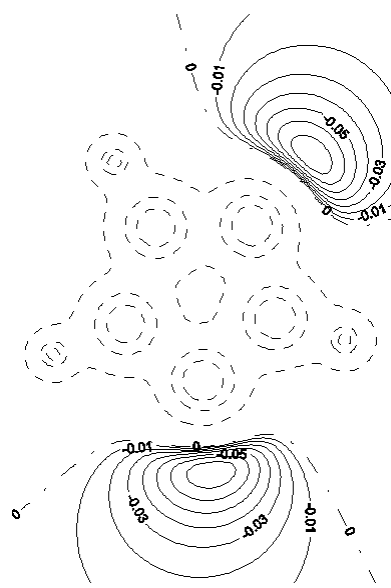
1,2,3-Триазолат-анион



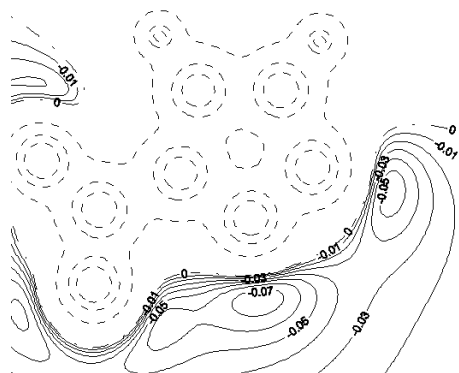
С-Нитро-1,2,3-триазолат-анион



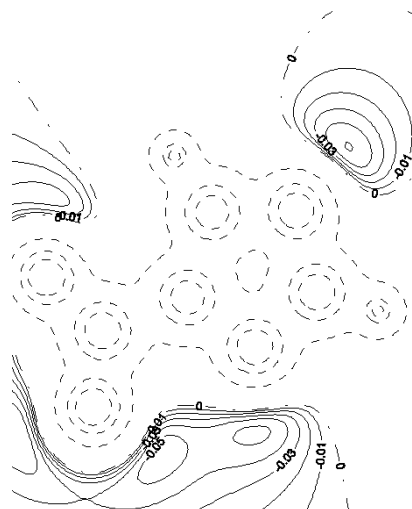
1Н-1,2,3-Триазол



2Н-1,2,3-Триазол



1Н-4-Нитро-1,2,3-триазол



2Н-4-Нитро-1,2,3-триазол

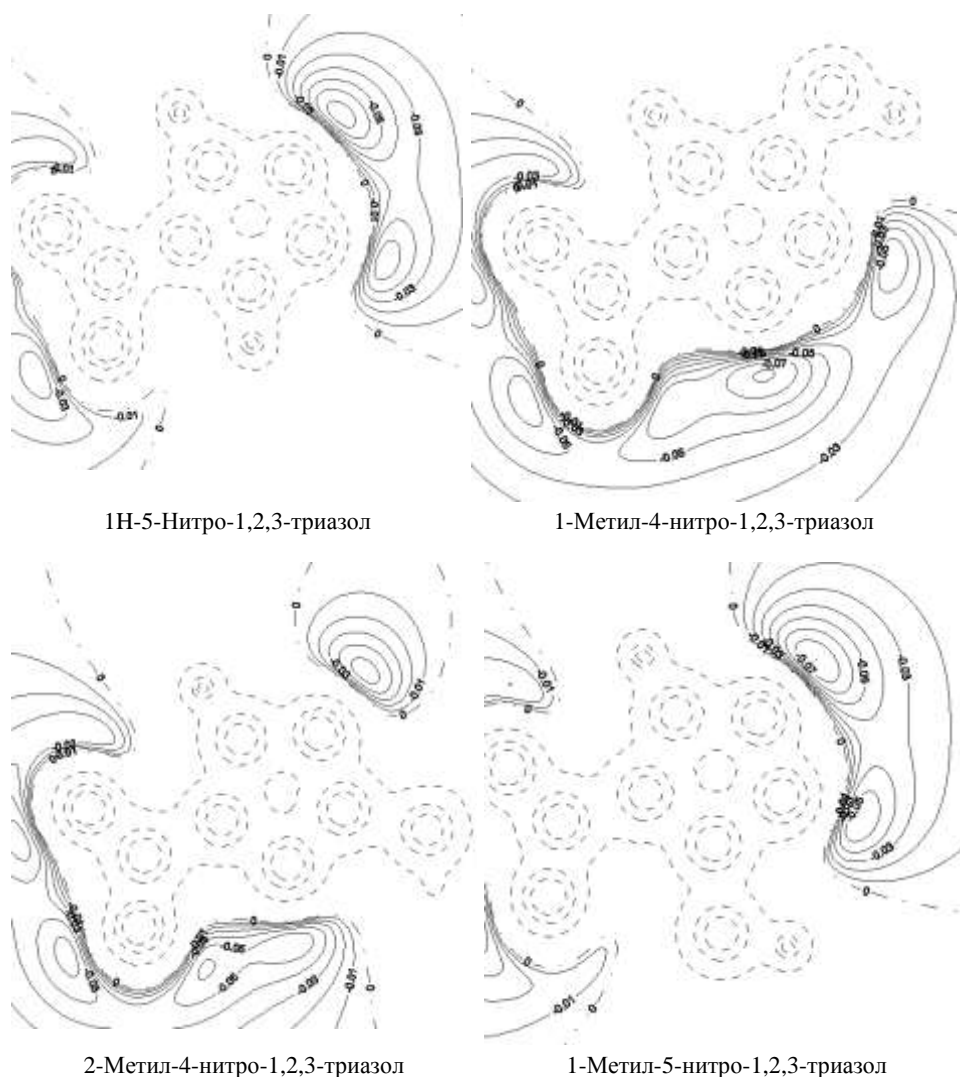


Рис. 1. Контурные карты *MESP* (а. е.) в плоскости цикла молекул 1,2,3-триазолов и соответствующих триазолат-анионов (положительные значения обозначены пунктирными линиями)

Полученные результаты позволяют с достаточной степенью надежности установить место протонирования триазольного цикла в газовой фазе и в растворе. Так, для рассмотренных незамещенного триазола, 1-, С-, 1,4- и 1,5-замещенных триазолов протонирование и в газовой фазе, и в растворах протекает преимущественно с образованием таутомерной формы **b**. Основность 1-замещенных 1,2,3-триазолов выше, чем изомерных 2-замещенных 1,2,3-триазолов, поскольку при протонировании последних таутомерная форма **b** не может образоваться.

Наличие нитрогруппы в цикле приводит к сильному снижению основности как в газовой фазе, так и в растворе. Это хорошо согласуется с рассчитанным распределением *MESP*. Расчетное значение  $pK_{BH^+}$  для 1-метил-5-нитро-1,2,3-триазола более чем на четыре единицы выше, чем для 1,4-изомера. Это объясняется тем, что образующиеся в обоих случаях катионные формы **b** имеют близкие энергии Гиббса в водном растворе,

Рассчитанные и экспериментальные значения  $PA$ ,  $GB$  и  $pK_{\text{BH}^+}$  1,2,3-триазолов

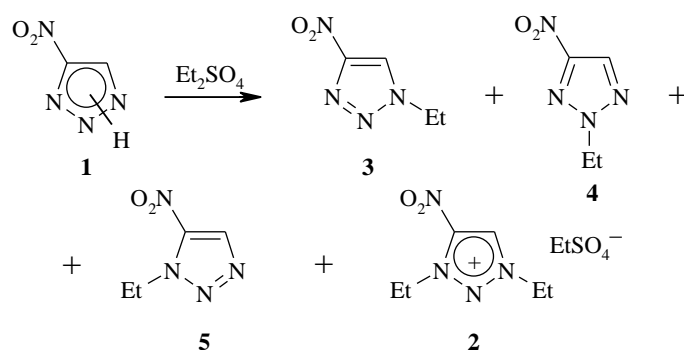
Соединение	Прото- ниро- ванная форма	$PA$ , кДж/моль	$GB$ , кДж/моль	$pK_{\text{BH}^+}$
1,2,3-Триазол	<b>a</b>	827.1	797.5	-4.45
	<b>b</b>	877.0 (879.9 [10])	844.8 (847.4 [10])	1.00 (1.17 [11], -0.16 [12])
1-Метил-1,2,3-триазол	<b>a</b>	872.5	840.1	-3.59
	<b>b</b>	921.4 (915.2 [6])	888.9 (881.6±1.4 [6])	2.39 (1.25 [11])
2-Метил-1,2,3-триазол	<b>a</b>	857.6 (857.4 [6])	825.2 (824.6±0.3 [6])	-3.60 (-3.5±0.1 [6])
С-Фенил-1,2,3-триазол	<b>a</b>	854.9	822.5	-4.71
	<b>b</b>	908.6 (904.8 [6])	876.1 (872.7±1.7 [6])	0.40 (0.4 [13])
	<b>c</b>	869.4	837.0	-4.75
1-Метил-4-фенил- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	893.8	861.3	-3.71
	<b>b</b>	947.1 (936.4 [6])	914.6 (903.9±1.9 [6])	1.55 (0.05±0.01 [6])
2-Метил-4-фенил- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	878.9	846.5	-3.87 (-3.71±0.02 [6])
	<b>c</b>	891.2 (884.2 [6])	858.7 (853.6±1.5 [6])	-3.92
С-Нитро-1,2,3-триазол	<b>a</b>	757.5	725.0	-12.01
	<b>b</b>	804.3	771.8	-9.64 (-6.80 [12])
	<b>c</b>	752.2	719.7	-16.69
1-Метил-4-нитро- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	800.2	767.7	-11.00
	<b>b</b>	845.7	813.3	-8.60
2-Метил-4-нитро- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	788.5	756.0	-10.25
	<b>c</b>	784.2	751.8	-14.75
1-Метил-5-нитро- 1,2,3-триазол	<b>b</b>	851.8	819.4	-4.21
	<b>c</b>	800.1	767.6	-11.19
4-Нитро-1-этил- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	810.8	778.4	-10.93
	<b>b</b>	855.0	822.5	-8.47
4-Нитро-2-этил- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	798.8	766.4	-10.05
	<b>c</b>	794.7	762.3	-14.54
1-Изопропил-4-нитро- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	821.3	788.8	-10.84
	<b>b</b>	863.5	831.0	-8.22
2-Изопропил-4-нитро- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	808.9	776.5	-10.12
	<b>c</b>	804.6	772.2	-14.24
1- <i>трет</i> -Бутил-4-нитро- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	829.9	797.4	-10.98
	<b>b</b>	870.1	837.6	-7.99
2- <i>трет</i> -Бутил-4-нитро- 1,2,3-триазол	<b>a</b>	821.1	788.6	-9.70
	<b>c</b>	816.7	784.2	-14.01

в то время как исходный 1,5-дизамещенный триазол значительно менее устойчив, чем соответствующий 1,4-изомер (табл. 1). Основность в газовой фазе закономерно возрастает с увеличением электронодонорных свойств алкильного заместителя, при этом основность в водном растворе изменяется заметно слабее, чем в газовой фазе.

Результаты расчетов объясняют, почему алкилирование 1,2,3-триазола в кислотных средах приводит к селективному получению продуктов замещения по атому N(1) [15]. Очевидно, в этих условиях процесс протекает через промежуточное образование наиболее устойчивого катиона **b**, который после депротонирования превращается в 1-замещенный 1,2,3-триазол.

В настоящей работе изучено алкилирование С-нитро-1,2,3-триазола ДЭС и полученные данные сопоставлены с результатами квантово-химических расчетов. С-нитротриазол **1** ограниченно растворяется в ДЭС. Тем не менее, при увеличении температуры до 80 °С за 2.5 ч происходит полная гомогенизация реакционной массы. Анализ смеси свидетельствует о том, что в реакции образуются продукты N-моноалкилирования **3–5** и N,N-диалкилирования **2**.

Схема 2



В смеси продуктов N-моноалкилирования идентифицированы: 4-нитро-1-этил-1,2,3-триазол (N(1)-изомер), 4-нитро-2-этил-1,2,3-триазол (N(2)-изомер) и 5-нитро-1-этил-1,2,3-триазол (N(3)-изомер). Суммарный выход смеси изомеров за 10 ч реакции составляет 26%. Преобладающим продуктом N-моноалкилирования является 3-замещенный нитротриазол **5**. Соотношение N(1)-, N(2)- и N(3)-изомеров по интенсивности синглетных сигналов атомов С нитротриазолового цикла в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  составляет 1:5:8.

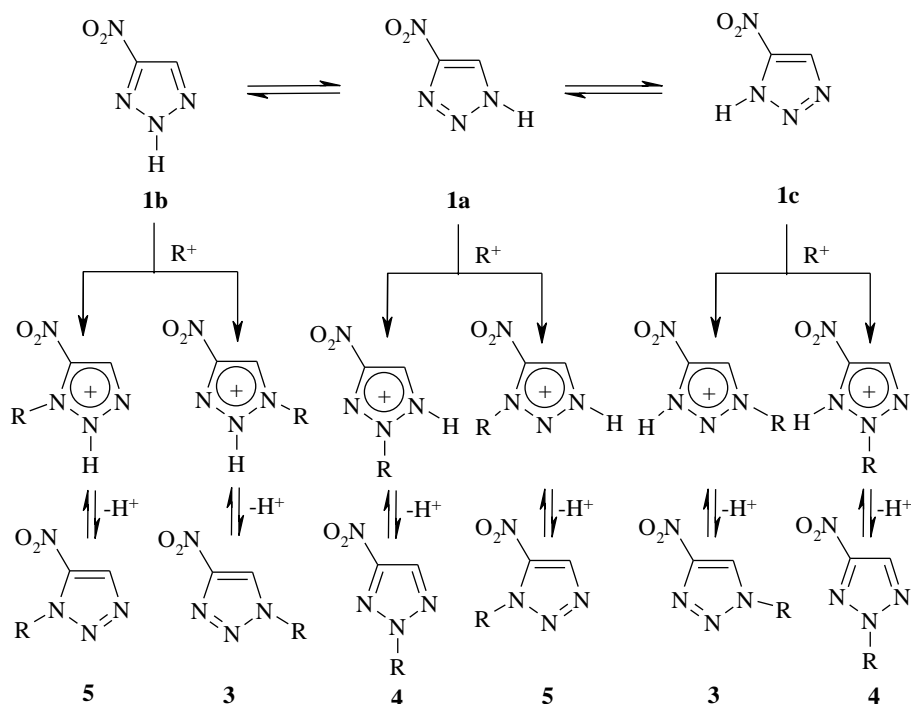
Наряду с продуктами моноалкилирования образуется значительное количество соли **2**, идентифицированной в виде перхлората 1,3-диэтил-4-нитро-1,2,3-триазолия, полученного обменной реакцией этилсульфат-аниона в соли **2** на анион хлорной кислоты. Выход за 10 ч реакции составил 41%.

На основании результатов экспериментального исследования процессов алкилирования С-нитро-1,2,3-триазола и выполненных квантово-химических расчетов, нами предложена следующая схема взаимодействия **1** с ДЭС.



Электрофил может атаковать таутомер **1b** по двум имеющимся реакционным центрам – атомам N(1) и N(3). Согласно выполненным расчетам констант основности (табл. 2), атака 2H-формы протекает преимущественно по атому N(1) с образованием 1-этил-2H-4-нитро-триаэолиевой соли, которая, отщепляя протон, превращается в 4-нитро-1-этил-1,2,3-триаэол.

Схема 3



Таутомер **1a** также имеет два реакционных центра – атомы N(2) и N(3). Атака осуществляется по неподеленной паре электронов каждого из этих атомов с образованием протонированных соединений – 1H-2-этил- и 1H-3-этил-4-нитро-1,2,3-триаэолиевых солей, которые, отщепляя протон, превращаются в соответствующие продукты замещения по атомам N(2) (**4**) и N(3) (**5**). Доля соединения **5** значительно выше, поскольку катион 1H-4-нитро-3-этил-1,2,3-триаэолия (форма **b**, схема 1) является наиболее термодинамически выгодным.

Аналогично из таутомера **1c** образуются 1- и 2-замещенные 4-нитро-1,2,3-триаэолы **3** и **4**.

Учитывая, что в условиях алкилирования (полярная среда) таутомерная форма **1a** наиболее устойчива, она вносит основной вклад в образование изомерных 4-нитро-N-этил-1,2,3-триаэолов. Это обуславливает преимущественное содержание в смеси продуктов N-моноалкилирования нитро-триаэола **1** – N(2)- (**4**) и N(3)- (**5**) изомеров, соответственно, 36 и 57%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ДМСО- $d_6$ , ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer в таблетках KBr, УФ спектры – на приборе Specord. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Voetius с наблюдательным устройством РНМК-05.

**Подготовка компонентов и реагентов.** 4(5)-Нитро-N-этил-1,2,3-триазолы, являющиеся образцами сравнения и свидетелями при изучении спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , синтезируют по методикам [2]. Диэтилсульфат для удаления примеси кислоты промывают 3% раствором карбоната натрия, затем дистиллированной водой, сушат и перегоняют в вакууме (основное вещество  $\geq 99.9\%$ , кислота в расчете на серную  $\leq 0.1\%$ ). Триазол **1** перекристаллизовывают из этилацетата, т. пл.  $164\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Взаимодействие 4-нитро-1,2,3-триазола с диэтилсульфатом.** Суспензию 4-нитро-1,2,3-триазола в ДЭС при постоянном перемешивании выдерживают 10 ч при температуре  $78\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  и соотношении реагентов **1**:ДЭС = 1:0.86. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , разбавляют водой и экстрагируют хлористым метиленом. В экстракте методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии идентифицируют 4-нитро-1-этил-, 4-нитро-2-этил- и 5-нитро-1-этил-1,2,3-триазолы. Органический экстракт промывают водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и водой до нейтрального pH, высушивают с помощью  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняют при пониженном давлении. Выход продуктов N-моноалкилирования составляет 26%, соотношение изомеров N(1):N(2):N(3) = 1:5:8.

**4-Нитро-1-этил-1,2,3-триазол.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.36 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.46 (2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 9.29 (1H, с, =CH).

**4-Нитро-2-этил-1,2,3-триазол.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.47 (3H, т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.54 (2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 8.60 (1H, с, CH).

**5-Нитро-1-этил-1,2,3-триазол.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.47 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.70 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 8.64 (1H, с, =CH).

Выделение 1,3-диэтилнитротриазолиевой соли проводят, прибавляя аммониевую соль хлорной кислоты к остатку реакционной смеси при температуре  $75\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ . Раствор охлаждают до  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , выпавший осадок отфильтровывают и получают 4-нитро-1,3-диэтил-1,2,3-триазолиевую соль хлорной кислоты с выходом 41%.

**4-Нитро-1,3-диэтил-1,2,3-триазолиевая соль хлорной кислоты.** Т. пл.  $101\text{--}102\text{ }^\circ\text{C}$  (из воды). ИК спектр,  $\nu_{\text{NO}_2}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1318, 1585. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.58 (3H т,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.63 (3H, т,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.76 (2H, к,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.99 (2H, к,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_2$ ); 10.14 (1H, с, =CH). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 241.

**Квантово-химические расчеты** проводили с помощью программного пакета Gaussian-03 [16] в рамках теории DFT (функционал B3LYP) [17]). Для нахождения геометрических параметров использовали базисный набор 6-31G\*. Наши исследования показывают, что геометрические характеристики производных тетразола, рассчитанные в указанном приближении, хорошо согласуются с экспериментальными значениями [18–20].

Полные энергии ( $E$ ) рассчитывали с использованием базиса 6-311+G\*\*. Влияние растворителя учитывали в рамках модели COSMO [21], в которой молекула растворенного вещества помещается 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. В расчетах использовали геометрии, оптимизированные для изолированных молекул.

Ранее показано, что континуумные модели позволяют правильно описывать влияние растворителя на относительную устойчивость N-замещенных производных тетразола [22] и таутомерных и протонированных форм тетразола и его производных [14, 23, 24]. Для незамещенных 1,2,3-триазолов значения  $PA$  и  $GB$  рассчитывали, исходя из вычисленных полных энергий ( $E$ ), энергий нулевых колебаний ( $ZPVE$ ), термических поправок к энтальпии ( $H_{298}^0 - H_0^0$ ) и энергии Гиббса ( $G_{298}^0 - G_0^0$ ), по формулам:

$$PA = E_0(B) - E_0(BH^+) + (H_{298}^0 - H_0^0)(B) + (H_{298}^0 - H_0^0)(H^+) - (H_{298}^0 - H_0^0)(BH^+), \quad (1)$$

$$GB = E_0(B) - E_0(BH^+) + (G_{298}^0 - G_0^0)(B) + (G_{298}^0 - G_0^0)(H^+) - (G_{298}^0 - G_0^0)(BH^+), \quad (2)$$

где  $E_0 = E + ZPVE$ ;  $(H_{298}^0 - H_0^0)$  и  $(G_{298}^0 - G_0^0)$  для протона равны 6.20 и -26.25 кДж/моль, соответственно [25]; B – молекула триазола.

Вследствие структурной нежесткости молекул других рассматриваемых в данной работе 1,2,3-триазолов процедура расчета термических поправок для этих соединений усложняется, поэтому для 1,2,3-триазолов, содержащих заместители, мы полагали

$$(H_{298}^0 - H_0^0)(B) - (H_{298}^0 - H_0^0)(BH^+) = 0 \text{ и}$$

$$(G_{298}^0 - G_0^0)(B) - (G_{298}^0 - G_0^0)(BH^+) = RT \ln \left[ \frac{\sigma(B)}{\sigma(BH^+)} \right],$$

где  $\sigma$  – число симметрии.

Это означает, что термические поправки к энтальпии для нейтральной и протонированной форм равны, а изменение энтропии обусловлено лишь их различной симметрией. С учетом сделанных приближений формулы (1) и (2) примут вид:

$$PA = E_0(B) - E_0(BH^+) + (H_{298}^0 - H_0^0)(H^+), \quad (3)$$

$$GB = E_0(B) - E_0(BH^+) + RT \ln \left[ \frac{\sigma(B)}{\sigma(BH^+)} \right] + (G_{298}^0 - G_0^0)(H^+) \quad (4)$$

Для незамещенного 1,2,3-триазола значения  $PA$ ,  $GB$  и  $pK_{BH^+}$ , вычисленные по уравнениям (1) и (2), очень близки к соответствующим значениям, рассчитанным по формулам (3) и (4) (табл. 3). Оцененная ошибка суперпозиции базисного набора ( $BSSE$ ) при расчетах  $PA$  и  $GB$  1,2,3-триазола составляет 1.6 кДж/моль. Вследствие того, что это значение не слишком велико, мы не рассчитывали  $BSSE$  для других триазолов и все данные настоящей работы получены без учета  $BSSE$ .

Т а б л и ц а 3

Значения  $PA$ ,  $GB$  и  $pK_{BH^+}$  для незамещенного 1,2,3-триазола

Параметры	Вычисленные по уравнениям	
	(1) и (2)	(3) и (4)
$PA$ , кДж/моль	877.0	877.0
$GB$ , кДж/моль	844.8	844.6
$pK_{BH^+}$	1.00	0.97

Энергии Гиббса процессов протонирования в водном растворе и значения  $pK_{\text{BH}^+}$  вычисляли исходя из расчетных значений энергий сольватации:

$$\Delta_{\text{sol}}G = G_{\text{sol}} - E,$$

где  $G_{\text{sol}}$  – энергия молекулы растворенного вещества с учетом электростатической и неэлектростатических составляющих свободной энергии сольватации;  $E$  – полная энергия изолированной молекулы. При этом использовали формулы:

$$\Delta_r G_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = GB + \Delta_{\text{sol}}G(\text{B}) + \Delta_{\text{sol}}G(\text{H}^+) - \Delta_{\text{sol}}G(\text{BH}^+),$$
$$pK_{\text{BH}^+} = \frac{\Delta_r G_{298, \text{H}_2\text{O}}^0}{2.303 \cdot R \cdot T},$$

где  $\Delta_{\text{sol}}G(\text{H}^+) = -1085.8$  кДж/моль;  $GB$  – рассчитанная газофазная основность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № ХО7СО-010.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Кривопапов, О. П. Шкурко, *Успехи химии*, **74**, 369 (2005).
2. Л. И. Верещагин, Н. И. Кузнецова, Л. П. Кириллова, Г. Т. Суханов, В. В. Щербаков, *ХГС*, 932 (1986). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **22**, 745 (1986)].
3. V. Jimenez, J. B. Alderete, *Theochem*, **775**, 1 (2006).
4. M. Begtrup, C. J. Nielsen, L. Nygaard, S. Samdal, C. E. Sogren, G. O. Sorensen, *Acta Chem. Scand.*, **A42**, 500 (1988).
5. P. Politzer, M. E. Grice, J. M. Seminario, *Int. J. Quant. Chem.*, **61**, 389 (1997).
6. J.-L. M. Abbound, C. Foces-Foces, R. Notario, R. E. Trifonov, A. P. Volovodenco, V. A. Ostrovskii, I. Alkorta, J. Elguero, *Eur. J. Org. Chem.*, 3013 (2001).
7. W. P. Oziminski, J. Cz. Dobrowolski, A. P. Mazurek, *J. Mol. Struct.*, **651–653**, 697 (2003).
8. L. Birkofer, P. Wegner, *Chem. Ber.*, **100**, 3485 (1967).
9. P. Ykman, G. L'abbe, G. Smets, *Tetrahedron Lett.*, 5225 (1970).
10. E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 413 (1998).
11. J. Catalan, J.-L. M. Abbound, J. Elguero, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **41**, 187 (1987).
12. Р. Е. Трифонов, В. А. Островский, Л. И. Верещагин, М. Б. Щербинин, Н. П. Широкова, А. О. Корень, *ЖОрХ*, **31**, 928 (1995).
13. Р. Е. Трифонов, М. Б. Щербинин, В. А. Островский, *ЖОрХ*, **33**, 1116 (1997).
14. Вад. Э. Матулис, Дис. канд. хим. наук, Минск, 2005.
15. O. Koren, *J. Heterocycl. Chem.*, **39**, 1111 (2002).
16. 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.
17. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
  18. 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).
  19. 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).
  20. Vadim E. Matulis, A. S. Lyakhov, P. N. Gaponik, S. A. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *J. Mol. Struct.*, **649**, 309 (2003).
  21. F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.*, **48**, 369 (2002).
  22. О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник, Вит. Э. Матулис, Вад. Э. Матулис, *ЖОХ*, **73**, 296 (2003).
  23. M. W. Wong, R. Leung-Toung, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2465 (1993).
  24. A. P. Mazurek, N. Sadlej-Sosnowska, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 212 (2000).
  25. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев, И. В. Вейц, Г. А. Бергман, В. С. Юнгман, Н. П. Ртищева, Л. Ф. Куратова, Г. Н. Юрков, А. А. Кане, Б. Ф. Юдин, Б. И. Броунштейн, В. Ф. Байбуз, В. А. Квливидзе, Е. А. Прозоровский, Б. А. Воробьев, *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, АН СССР, Москва, 1962.

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

Поступило 09.11.2007

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

---