

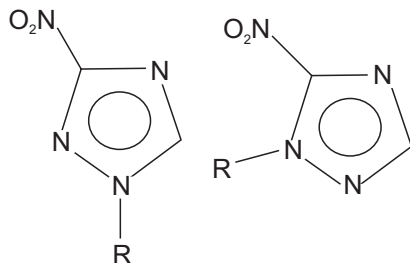
Ю. В. ГРИГОРЬЕВ, М. М. ДЕГТЯРИК,  
О. А. ИВАШКЕВИЧ, И. М. ГРИГОРЬЕВА

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ИЗОМЕРНЫХ N-АЛКИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ ПУТЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
Минск, Беларусь*

Благодаря наличию комплекса уникальных свойств N-замещенные 3-нитро-1,2,4-триазолы перспективны для использования в фармацевтике, сельском хозяйстве в качестве фунгицидов и гербицидов, при получении высокоэнергетических материалов, ионных жидкостей и металлокомплексов [1].

Одним из широко используемых методов получения N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов является алкилирование 3-нитро-1,2,4-триазола в основных и нейтральных средах, приводящее, как правило, к образованию смеси изомерных 1- и 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов [2–10].



Разделение получаемых смесей зачастую является достаточно сложной задачей, что в определенной степени препятствует широкому практическому применению производных 3-нитро-1,2,4-триазолов.

Целью настоящей работы является изучение на примере простейших производных процессов комплексообразования с хлоридом меди(II) в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов, а также определение конкретных условий, позволяющих использовать комплексообразование в качестве удобного метода разделения смесей изомерных N-замещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реагенты и растворители использовались квалификации не ниже «ч.», при необходимости их дополнительно очищали по общепринятым методикам [11].

**Выделение 1- и 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов из смеси 1- и 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов.** К раствору 1,28 г (0,01 моль) смеси 1- и 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов (~ 5 : 1), полученной в результате метилирования 3-нитро-1,2,4-триазола метилиодидом, в 0,01 дм<sup>3</sup> смеси этилового и *изо*-пропилового спиртов (1 : 4) при перемешивании добавляют 1,48 г (0,0087 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 0,01 дм<sup>3</sup> смеси этих же растворителей. Образовавшийся раствор светло-зеленого цвета перемешивают в течение 3 ч при температуре 25–30 °С, отделяют образовавшийся осадок фильтрованием, промывают диэтиловым эфиром и сушат на воздухе. Полученный комплекс растворяют при комнатной температуре в 0,03–0,05 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и к полученному раствору при перемешивании добавляют избыток  $\text{Na}_2\text{S}$ . Реакционную смесь перемешивают ~ 0,3 ч и фильтруют. Из фильтрата целевой продукт экстрагируют хлороформом (3 · 0,02 дм<sup>3</sup>), экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$  и удаляют растворитель. Получают 1,0 г (96 %) 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с т. пл. 64–66 °С (лит. 64–65 °С [4]).

Фильтрат, содержащий 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазол, а также избыток  $\text{CuCl}_2$ , разбавляют 0,02 дм<sup>3</sup> воды и экстрагируют хлористым метиленом (2 · 0,02 дм<sup>3</sup>). Экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$  и удаляют растворитель. Получают 0,2 г (93,7 %) 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с т. пл. 78–79 °С (лит. 79–80 °С [4]).

**Выделение 1- и 2-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов из смеси 1- и 2-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов.** К раствору 1,42 г (0,01 моль) смеси 1- и 2-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов (~ 5 : 1), полученной в результате этилирования 3-нитро-1,2,4-триазола этилиодидом, в 0,01 дм<sup>3</sup> смеси этилового и *изо*-пропилового спиртов (1 : 4) при перемешивании добавляют 1,48 г (0,0087 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 0,01 дм<sup>3</sup> смеси этих же растворителей. Прозрачный раствор зеленого цвета перемешивают в течение 3 ч при 55–60 °С. В конце нагревания из реакционной смеси удаляют ~ 2/3 объема растворителя, охлаждают до комнатной температуры и добавляют при перемешивании 0,015 дм<sup>3</sup> диэтилового эфира. Образовавшийся осадок отделяют фильтрованием, промывают на фильтре диэтиловым эфиром и сушат на воздухе. Полученный комплекс растворяют при комнатной температуре в 0,03–0,05 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и в полученный раствор при перемешивании пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до полного осаждения  $\text{Cu(II)}$ . Реакционную смесь фильтруют, осадок на фильтре промывают водой и из фильтрата экстрагируют целевой продукт хлороформом (0,06 дм<sup>3</sup>). Экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$  и удаляют растворитель. Получают 1,16 г (98 %) 1-этил-3-нитро-1,2,4-триазола с т. пл. 32–33 °С (лит. 32–33 °С [4]).

2-Этил-3-нитро-1,2,4-триазол выделяют аналогично 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазолу. Получают 0,21 г (89 %) 2-этил-3-нитро-1,2,4-триазола с т. пл. 27–29 °С (лит. 29–30 °С [4]).

**Выделение 1-винил-3-нитро-1,2,4-триазола из смеси 1- и 2-винил-3-нитро-1,2,4-триазолов.** К раствору 1,4 г (0,01 моль) смеси 1- и 2-винил-3-нитро-1,2,4-триазолов (~ 5 : 1), полученной в результате алкилирования

3-нитро-1,2,4-триазола дибромэтаном в присутствии триэтиламина в условиях, аналогичных [12] для 5-замещенных тетразолов, в 0,01 дм<sup>3</sup> смеси этилового и изо-пропилового спиртов (1 : 4) при перемешивании добавляют 1,48 г (0,0087 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся раствор светло-зеленого цвета перемешивают в течение 3 ч при 55–60 °С, охлаждают до комнатной температуры, через сутки отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его на фильтре диэтиловым эфиром и сушат на воздухе. Полученный комплекс растворяют при комнатной температуре в 0,03–0,05 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и в полученный раствор при перемешивании пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до полного осаждения  $\text{Cu(II)}$ . Реакционную смесь фильтруют, осадок на фильтре промывают водой и из фильтрата экстрагируют целевой продукт хлороформом (3 · 0,02 дм<sup>3</sup>). Экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$  и удаляют растворитель. Получают 1,1 г (94 %) 1-винил-3-нитро-1,2,4-триазола с т. пл. 67–69 °С (лит. 68–69 °С [8]).

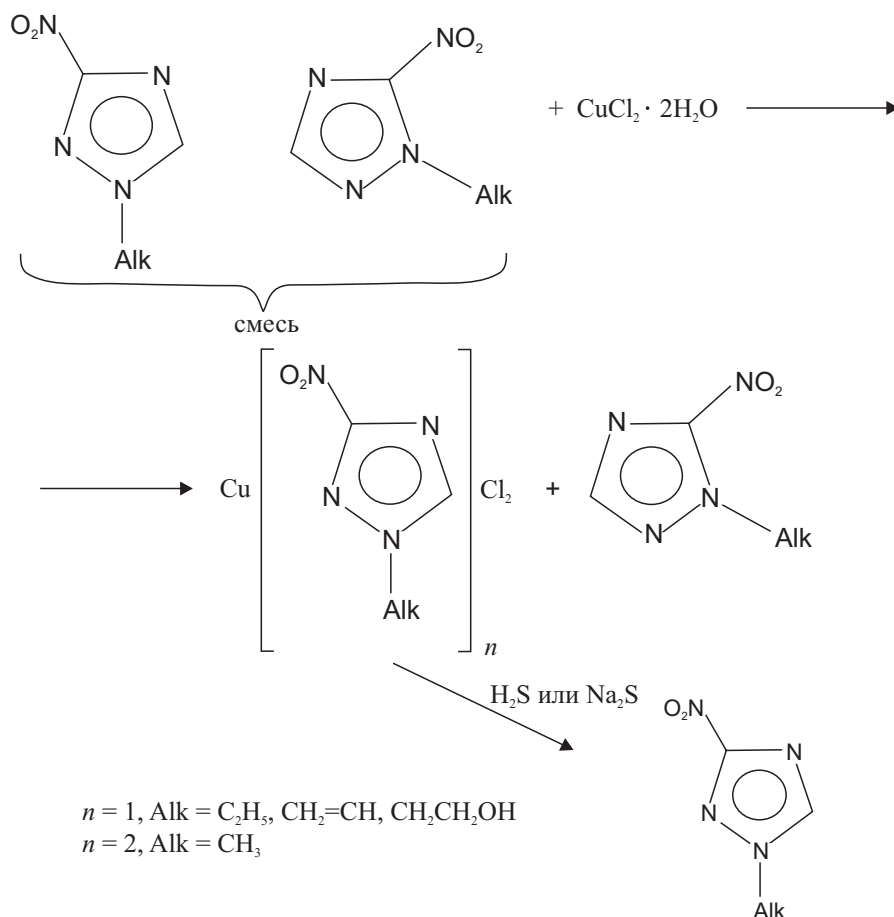
**Выделение 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазола из смеси 1- и 2-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолов.** К раствору 1,58 г (0,01 моль) смеси 1- и 2-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазолов (~ 13 : 0,4), полученной в результате алкилирования 3-нитро-1,2,4-триазола 2-хлорэтанолом, в 0,01 дм<sup>3</sup> смеси этилового и изо-пропилового спиртов (1 : 4) при перемешивании добавляют 1,48 г (0,0087 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакционную смесь перемешивают 3 ч при температуре ~ 55–60 °С и охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся после концентрации реакционной смеси на воздухе в течение 70 ч осадок отделяют фильтрованием, промывают диэтиловым эфиром (2 · 0,01 дм<sup>3</sup>) и сушат на воздухе. Полученный комплекс растворяют при комнатной температуре в 0,03–0,05 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и в полученный раствор при перемешивании пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до полного осаждения  $\text{Cu(II)}$ . Реакционную смесь фильтруют, осадок на фильтре промывают водой и фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из этанола получают 1,28 г (90 %) 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазола с т. пл. 70 – 72 °С (лит. 71–72 °С [10]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате изучения комплексообразующих свойств монозамещенных алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с солями меди на примере 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола, 1-этил-3-нитро-1,2,4-триазола, 1-винил-3-нитро-1,2,4-триазола, 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазола, а также смесей их изомеров обнаружено, что 1-изомеры избирательно реагируют с хлоридом меди(II) с образованием кристаллических комплексов, стехиометрический состав которых отвечает формулам  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ , где L = 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол и  $\text{CuLCl}_2$ , где L = 1-этил-3-нитро-1,2,4-триазол, 1-винил-3-нитро-1,2,4-триазол или 1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол. Образование комплексных соединений с выходом более 90 % гладко протекает при комнатной температуре в смеси этилового и изо-пропилового спиртов. Для уменьшения времени протекания процесса реакционная смесь может быть нагрета до ~55–60 °С. 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы в изученных условиях комплексных соединений с хлоридом меди(II) не образуют.

Такое поведение изомерных 1- и 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях с хлоридом меди(II) позволяет использовать комплексообразование в качестве удобного и безопасного метода их разделения и очистки. Образующиеся твердые комплексы 1-изомеров отделяют фильтрованием, при необходимости перекристаллизуют из спирта, растворяют в воде и разлагают сероводородом или сульфидом натрия. После разложения комплекса 1-замещенный 3-нитро-1,2,4-триазол извлекают из полученного раствора экстракцией подходящим растворителем, например хлористым метиленом, хлороформом, этилацетатом и др., с выходом, близким к количественному. В случае, когда целевой 1-*R*-3-нитро-1,2,4-триазол хорошо растворим в воде и не может быть выделен из водного раствора путем экстракции, полученный после разложения комплекса раствор предварительно упаривают. После отделения комплекса 1-замещенного триазола непрореагировавший 2-изомер экстрагируют из водного раствора, содержащего также избыток хлорида меди(II), хлорпроизводными углеводов, после удаления которых получают продукт достаточно высокой чистоты.

В общем, процесс разделения смеси изомерных 1- 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов можно представить в виде схемы:



Следует отметить, что ранее подобный подход был использован для разделения изомерных N-алкилтетразолов [13].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1-Алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы в спиртовых растворах реагируют с хлоридом меди(II) с образованием с высоким выходом легко отделяемых кристаллических комплексов. 2-Алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы в изученных условиях комплексных соединений не образуют, что позволяет использовать комплексообразование в качестве удобного и безопасного метода разделения и очистки смесей изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. 441 p.
2. Багал Л. И., Певзнер М. С., Шелудякова Н. И. [и др.] // ХГС. 1970. С. 265–268.
3. Круглик А. П., Лещев С. М., Рахманько Е. М. [и др.] // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. С. 1721–1724.
4. Суханов Г. Т., Лукин А. Ю. // ХГС. 2005. С. 1020–1025.
5. Суханов Г. Т., Сакович Г. В., Суханова А. Г. [и др.] // ХГС. 2005. С. 1168–1173.
6. Суханов Г. Т., Суханова А. Г., Ильясова Ю. В. // ХГС. 2006. С. 1378–1381.
7. Суханов Г. Т., Сакович Г. В., Суханова А. Г. [и др.] // ХГС. 2011. С. 75–80.
8. Семенов В. В., Уграк Б. И., Шевелев С. А. [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1827–1837.
9. Hay M. P., Lee H. H., Wilson W. R. [et al.] // J. Med. Chem. 1995. Vol. 38. P. 1928–1941.
10. Кофман Т. П., Карцева Г. Ю. // Журн. орг. химии. 2001. Т. 37. С. 744–754.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437–445.
12. Roh J., Vavrova K., Hrabalek A. // Tetrahedron Let. 2010. Vol. 51. P. 1411–1414.
13. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М. Способ разделения N-алкилтетразолов // Авторское свидетельство СССР № 892884. 1982. Бюлл. изобрет. 1982. № 39. С. 304.

Поступила в редакцию 30.03.2012.

УДК 547. 792. 1

Григорьев Ю. В., Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Григорьева И. М. **Разделение смесей изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов путем комплексообразования** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 189.

В результате исследования комплексообразующих свойств 1- и 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов (L), а также их смесей с солями меди(II) обнаружено, что 1-изомеры избирательно реагируют с хлоридом меди(II) с образованием с выходом более 90 % кристаллических комплексов  $CuL_2Cl_2$  или  $CuLCl_2$ . 2-Алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы в изученных условиях комплексных соединений с хлоридом меди(II) не образуют. Такое поведение 1- и 2-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях с хлоридом меди(II) позволяет использовать комплексообразование в качестве удобного и безопасного метода разделения и очистки смесей изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов.

Библиогр. 13 назв., ил. 1.

*Grigoriev Y. V., Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A., Grigorieva I. M. Separation of isomeric N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles in their mixtures by complexation // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 189.*

Under investigation of complexation properties of 1- and 2-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles and their isomeric mixtures it was found that copper(II) chloride selectively reacts with 1-substituted isomers with formation of crystalline complexes  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CuLCl}_2$  in > 90 % yield. 2-Alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles did not form any complexes under investigated conditions. The observed differences in complexation properties of 1- and 2-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles allowed us to propose facile and safe method for separation of isomeric N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles in their mixtures.

УДК 541.678.745

**Е. В. ГРИНЮК<sup>1</sup>, Е. К. ФОМИНА<sup>2</sup>,  
Л. Б. ЯКИМЦОВА<sup>1</sup>, Л. П. КРУЛЬ<sup>1</sup>**

## **НОВЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ БИОТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ СШИТЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
Минск, Беларусь

В настоящее время в Республике Беларусь организовано малотоннажное производство биотехнических средств для предпосевного инкрустирования семян и обработки вегетирующих растений на основе карбоксилированного полиакриламида (КПАА), получаемого при щелочном гидролизе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна [1]. Полимерсодержащие средства растениеводческого назначения должны сочетать поверхностно-активные, адгезионные, пленкообразующие и водоудерживающие свойства. Перевод КПАА в форму полиэлектролитных гидрогелей (ПЭГГ) обеспечивает высокие водоудерживающие свойства биотехнических средств, а также позволяет ввести в полимерную матрицу различные агрохимические препараты (пестициды, стимуляторы роста, удобрения, микроэлементы и т. п.), использование которых приводит к повышению устойчивости растений к болезням и увеличению урожайности. Поскольку ПЭГГ не растворимы в воде, а следовательно, устойчивы к смыванию, использование их в качестве препаратов для предпосевной обработки семян в сочетании с другими агрохимикатами позволяет пролонгировать действие последних, что обеспечивает увеличение эффективности их применения.