

Г. Ф. Мячина, \* Т. Г. Ермакова, Н. П. Кузнецова, Р. Г. Султангареев,  
Л. И. Ларина, Л. В. Клыба, Г. Т. Суханов<sup>а</sup>, Б. А. Трофимов

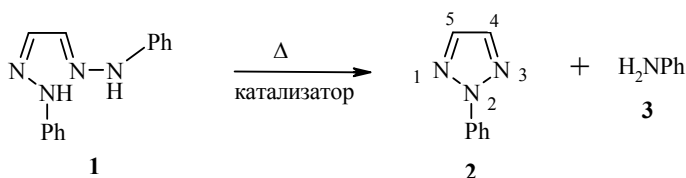
### ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА 2-ФЕНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛА

Циклизацией фенилозона глиоксаля в высококипящих растворителях в присутствии катализатора трифлата меди оптимизирован синтез 2-фенил-1,2,3-триазола, структура которого подтверждена данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

**Ключевые слова:** анилин, фенилозон глиоксаля, 2-фенил-1,2,3-триазол, циклизация.

2-Фенил-1,2,3-триазол является перспективным исходным соединением для синтеза 4-нитро-1,2,3-триазола – энергетически активного материала в качестве компонентов взрывчатых композиций и реактивного топлива [1]. Ранее [2, 3] сообщалось о синтезе 2-фенил-1,2,3-триазола циклизацией фенилозона глиоксаля в присутствии Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 75–80 °С (выход 50–59%). Позднее была показана возможность синтеза 2-фенил-1,2,3-триазола при нагревании до 180–210 °С фенилозона глиоксаля с каталитическим количеством CuCl (выход 66.6%) [4], а также с использованием комбинированного катализатора CuCl/CaCl<sub>2</sub> (выход 75%) [5].

С целью оптимизации синтеза 2-фенил-1,2,3-триазола (**2**) (повышение выхода, чистоты продукта и упрощение процесса) нами изучена циклизация фенилозона глиоксаля **1** с использованием в качестве катализатора трифлата меди Cu(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а также высококипящих растворителей: *o*-ксилола, толуола, этиленгликоля [6]. Синтез 1,2,3-триазола **2** осуществляли по следующей схеме:



Предварительно исследовано влияние количества катализатора на выход соединения **2** при циклизации вещества **1** (без использования растворителя) [6]. Установлено, что оптимальное содержание катализатора в реакционной смеси составляет 5%, что и было использовано в настоящей работе.

В присутствии трифлата меди в высококипящих растворителях цикли-

зация исходного соединения **1** начинается при 100 °С с последующим саморазогревом до температуры кипения растворителя. Кинетику реакции изучали с использованием метода ЯМР  $^1\text{H}$  (по относительным изменениям интегральных интенсивностей соединений **1** и **2**). Установлено, что через 0.5 ч циклизация вещества **1** осуществляется в среде толуола на 20, *o*-ксилола на 65 и этиленгликоля на 85%; полностью реакция завершается через 6, 5.5 и 2 ч соответственно (таблица). В среде этиленгликоля реакция протекает быстро (2 ч), что, по-видимому, обусловлено высокой температурой кипения растворителя (190 °С). В толуоле циклизация соединения **1** завершается через 6 ч, но при этом температура реакции значительно ниже (110 °С).

В процессе циклизации вещества **1** наряду с целевым продуктом **2** образуется анилин **3**. Методом колоночной хроматографии выделяли продукт **2** (первая фракция) с высокой степенью чистоты (99.96–100%, согласно данным хромато-масс-спектрометрии). Строение продукта **2** подтверждено данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **2** наблюдается резонансный сигнал протонов триазольного цикла при 8.11 м. д. и резонансные сигналы протонов фенильного фрагмента. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  имеются резонансные сигналы атомов углерода фенильного кольца, а также резонансный сигнал атомов C-4,5 триазольного кольца (136.47 м. д.). Двумерный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$  НМВС (I) свидетельствует о наличии двух сигналов азота при 58.6 и 120.2 м. д., относящихся, соответственно, к атомам N-1,3 и N-2.

**Зависимость выхода соединения 2 от времени циклизации вещества 1 в различных растворителях (по данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии)**

Время реакции, ч	Выход 2, %*	Время реакции, ч	Выход 2, %**	Время реакции, ч	Выход 2, %***
0.5	20	0.5	65	0.5	85
1.0	25	1.0	75	1.0	90
1.5	34	2.0	85	1.4	95
2.5	50	5.5	100	2.0	100
5.0	85				
6.0	100				

\* Растворитель толуол, т. реак. 110 °С.

\*\* Растворитель *o*-ксилол, т. реак. 140 °С.

\*\*\* Растворитель этиленгликоль, т. реак. 190 °С.

Действительно, в 2D спектре  $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$  наблюдается кросс-пик атомов N-1,3 с протонами триазольного кольца, а также кросс-пики атома N-2 как

с протонами триазольного кольца, так и с *орто*- и *мета*-протонами фенильного кольца.

Таким образом, использование нового катализатора (трифлата меди) и высококипящих растворителей (толуола, *о*-ксилола, этиленгликоля) позволило нам оптимизировать процесс реакции и получить 1,2,3-триазол **2** высокой степени чистоты (99.9%) с высоким выходом (82–90%), а также упростить стадию его выделения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Bruker IFS-25 в микрослое. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  записаны на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400, 101 и 40 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$  при 25 °С. Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  измерены относительно ТМС. Химические сдвиги ЯМР  $^{15}\text{N}$  измерены относительно нитрометана с точностью 0.1 м. д. с использованием 2D методики ЯМР  $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$  НМВС. Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (масс-анализатор квадрупольный, диапазон детектируемых масс 34–650 а.е.м.). Хроматографическое разделение проведено на капиллярной колонке SPB-5 ms (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, скорость потока 0.7 мл·мин $^{-1}$ , температура испарителя и источника ионов 250 °С, давление 250 кПа, режим программирования: от 70 до 250 °С со скоростью 10 град/мин. Контроль за протеканием реакции и индивидуальностью синтезированного соединения осуществлен с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (проявление УФ лампой). Препаративное разделение проведено с помощью колоночной хроматографии на силикагеле ЛСЛ $_{254}$  (5/40 м).

**Фенилозакон глиоксаля (1)** получают по известной методике [7]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.75 (2H, т,  $J = 8.1$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 6.97 (4H, д.,  $J = 8.1$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 7.20 (4H, т,  $J = 8.1$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 7.64 (2H, с, =CH); 10.36 (2H, ш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 111.98 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 118.97 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 129.17 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 144.84 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 136.95 (=CH).

**2-Фенил-1,2,3-триазол (2)**. Смесь 1 г (0.042 ммоль) соединения **1** и 0.05 г (0.14 ммоль) трифлата меди  $\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  в 10 мл толуола перемешивают и кипятят в токе аргона при 110 °С в течение 5 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении (15 мм рт. ст.). Маслянистый остаток хроматографируют на колонке силикагелем в системе гексан–серный эфир, 1:2. Выделяют 0.55 г (90%) соединения **2**, т. кип. 96 °С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5875,  $R_f$  0.94 (элюент гексан–серный эфир, 1:2). Найдено, %: С 66.23; Н 5.09; N 28.55.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$ . Вычислено, %: С 66.21; Н 4.83; N 28.97.

Кинетику процесса изучают отбором проб реакционной смеси через определенные промежутки времени (таблица).

Соединение **2** получают в *о*-ксилоле, этиленгликоле при температуре кипения растворителя (таблица) и выделяют аналогично первому синтезу. ИК спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 3139, 3124, 1410, 1376, 1260 (С–Н триазольного цикла), 694, 755, 1476, 3036, 3059, 3080 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.41 (1H, т,  $J = 8.0$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 7.55 (2H, т,  $J = 8$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 8.03 (2H, д,  $J = 8.0$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 8.11 (2H, с, H-4,5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 118.50 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 127.75 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 129.73 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 136.47 (С-4,5); 139.31 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 145  $[\text{M}]^+$  (99), 118  $[\text{M} - \text{HCN}]^+$  (17), 91  $[\text{NPh}]^+$  (100), 77  $[\text{Ph}]^+$  (11), 64 (39), 63 (22), 59 (15), 51  $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$  (27).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Н. Licht, Н. Ritter, *J. Energ. Mater.*, **12**, 223 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 137599

- (1995).
2. J. L. Riebsomer, *J. Org. Chem.*, **13**, 815 (1948).
  3. В. М. Lynch, Т.-L. Chan, *Canad. J. Chem.*, **41**, 274 (1963).
  4. Ю. А. Наумов, *Методы получения химических реактивов и препаратов*, Химия, Москва, 1969, вып. 18, с. 196.
  5. Л. И. Верещагин, В. М. Никитин, В. И. Мещеряков, Г. А. Гареев, Л. П. Кириллова, В. М. Шульгина, *ЖОрХ*, **25**, 1744 (1989).
  6. Б. А. Трофимов, Г. В. Сакович, Г. Ф. Мячина, Т. Г. Ермакова, Н. П. Кузнецова, Л. И. Волкова, Р. Г. Султангареев, Г. Т. Суханов, С. В. Сысолятин, Пат. РФ 2344130; *Б. И.*, № 2 (2009).
  7. А. Д. Мэррей, Д. Л. Уильямс, *Синтезы органических соединений с изотопами водорода*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1961, с. 137.

*Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: myachina@irioch.irk.ru*

*Поступило 14.07.2009*

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