

УДК 547.792.4+544.15+544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУППЫ В МОЛЕКУЛАХ N-АЛКИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ В РЕАКЦИЯХ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И МНОГОАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ

В. Э. МАТУЛИС¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Г. Т. СУХАНОВ²⁾, И. А. КРУПНОВА²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ³⁾

¹⁾ Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾ Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, 659322, г. Бийск, Алтайский край, Россия

³⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

С использованием современных квантово-химических методов исследованы процессы нуклеофильного замещения нитрогруппы в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами (циклогексанол, ментол) и многоатомными фенолами (пирокатехин, резорцин) в газовой фазе и водном растворе. Выполненные расчеты показывают, что нуклеофильное замещение нитрогруппы в триазольном цикле при взаимодействии с алициклическими спиртами является термодинамически возможным как в газовой фазе, так и в водном растворе. Среди изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов наименьшее значение ΔG соответствует N(2)-изомеру. При переходе от алициклических спиртов к многоатомным фенолам расчетные величины ΔG заметно возрастают. Реакции 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с резорцином и пирокатехином в водном растворе характеризуются небольшими отрицательными или положительными значениями ΔG , т. е. нуклеофильное замещение в данном случае протекает обратимо. В то же время при переходе от нейтральных нуклеофилов к соответствующим анионам (при проведении реакций в щелочных средах) процесс становится необратимым.

Ключевые слова: N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы; нуклеофильное замещение нитрогруппы; алициклические спирты; многоатомные фенолы; квантово-химическое исследование.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X15CO-018).

Образец цитирования:

Матулис В. Э., Григорьев Ю. В., Суханов Г. Т., Крупнова И. А., Ивашкевич О. А. Квантово-химическое исследование нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях с алициклическими спиртами и многоатомными фенолами // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 35–42.

For citation:

Matulis V. E., Grigoriev Y. V., Sukhanov G. T., Krupnova I. A., Ivashkevich O. A. Quantum-chemical study of nucleophilic substitution of nitro group in N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles molecules in reactions with alicyclic alcohols and polyatomic phenols. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 35–42 (in Russ.).

Авторы:

Вадим Эдвардович Матулис – старший научный сотрудник.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Геннадий Тимофеевич Суханов – доктор химических наук; заведующий лабораторией химии и технологии высокоэнергетических азолов.

Ирина Александровна Крупнова – младший научный сотрудник.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Vadim E. Matulis, senior researcher.
matulisvad@gmail.com

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by

Gennady T. Sukhanov, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of chemistry and technology of high-energy azoles.
admin@ipcet.ru

Irina A. Krupnova, junior researcher.
admin@ipcet.ru

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; deputy vice chancellor.
ivashkevicho@bsu.by

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF NITRO GROUP IN N-ALKYL-3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLES MOLECULES IN REACTIONS WITH ALICYCLIC ALCOHOLS AND POLYATOMIC PHENOLS

V. E. MATULIS^a, Y. V. GRIGORIEV^a, G. T. SUKHANOV^b, I. A. KRUPNOVA^b, O. A. IVASHKEVICH^c

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bInstitute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences, 1 Sotsialisticheskaya Street, Biysk 659322, Altai region, Russia

^cBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

Nucleophilic substitution of nitro group in N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles molecules with alicyclic alcohols (cyclohexanol, menthol) and polyatomic phenols (pyrocatechol, resorcinol) in the gas phase and in aqueous solution was studied by means of quantum-chemical calculations. The results of calculations show that nucleophilic substitution of the nitro group attached to the triazole ring under action of alicyclic alcohols is thermodynamically possible both in the gas phase and in aqueous solution. Among the isomeric N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles, the lowest value of $\Delta_r G$ corresponds to the N(2)-isomer. Calculated values of $\Delta_r G$ are appreciably higher for polyatomic phenols in comparison with alicyclic alcohols. The reactions of 1-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles with resorcinol and pyrocatechol in aqueous solution are characterized by small negative or positive values of $\Delta_r G$. So, nucleophilic substitution is reversible in this case. At the same time, the process is irreversible for the corresponding anions (when reactions take place in alkaline media).

Key words: N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles; nucleophilic substitution of nitro group; alicyclic alcohols; polyatomic phenols; quantum-chemical calculations.

Acknowledgements. This study is supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. X15CO-018).

Введение

Функционально замещенные производные 1,2,4-триазола перспективны для практического использования в различных областях жизнедеятельности человека – специальной технике, промышленности, сельском хозяйстве в качестве фунгицидов и гербицидов, в биохимии, фармакологии и др. [1–4]. Одним из удобных методов введения функциональных групп по углеродному атому 1,2,4-триазольного цикла являются реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитро-1,2,4-триазолах, методы синтеза которых относительно хорошо изучены [5].

Ранее нами выполнены расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса реакций N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с алифатическими спиртами и соответствующими алкоголят-анионами в газовой и водной фазах [6]. Согласно выполненным расчетам данные реакции термодинамически возможны как в газовой фазе, так и в водном растворе. Расчетные значения энергии Гиббса активации реакций N-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов с метиловым спиртом в водном растворе уменьшаются в ряду ΔG_s^\ddagger (для изомера 1) \gg ΔG_s^\ddagger (для изомера 4) $>$ ΔG_s^\ddagger (для изомера 2). Это соответствует данным экспериментального исследования, свидетельствующим о том, что реакционная способность N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях нуклеофильного замещения существенно зависит от положения заместителя в триазольном цикле и уменьшается в ряду N(2) $>$ N(4) \gg N(1) [6].

Целью настоящей работы является квантово-химическое исследование реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами и многоатомными фенолами.

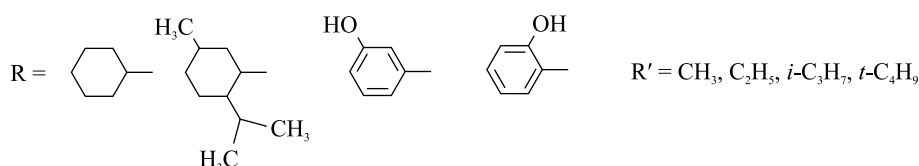
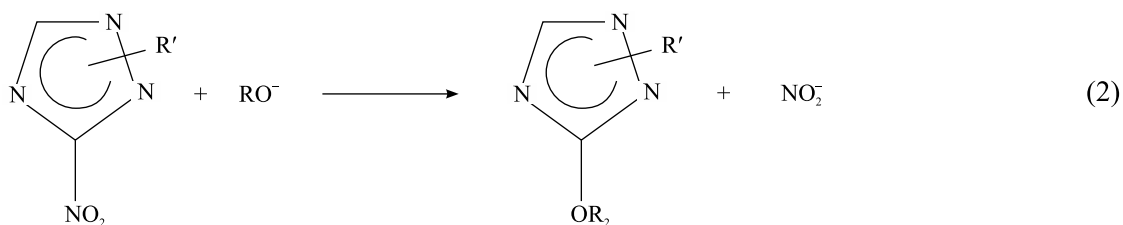
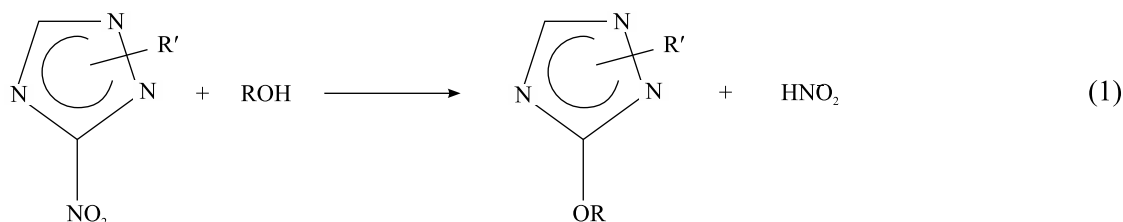
Материалы и методы исследований

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета *Gaussian-09* [7]. Расчеты проводили в рамках теории DFT (функционал B3LYP [8]). Оптимизацию геометрии и расчет энергии нулевых колебаний осуществляли в базисе 6-31G(d). В соответствии с проведенными нами ранее исследованиями геометрические характеристики производных тетразола и триазолов, рассчитанные с использованием данного уровня теории, хорошо согласуются с экспериментальными значениями [9–11]. Для расчета полной энергии оптимизированных структур применяли базисный набор 6-311+G**. Предыдущие исследования показывают, что величины относительных энергий таутомерных форм C-алкокси-1,2,4-триазолов и изомерных N-метил-C-метокси-1,2,4-триазолов, а также зна-

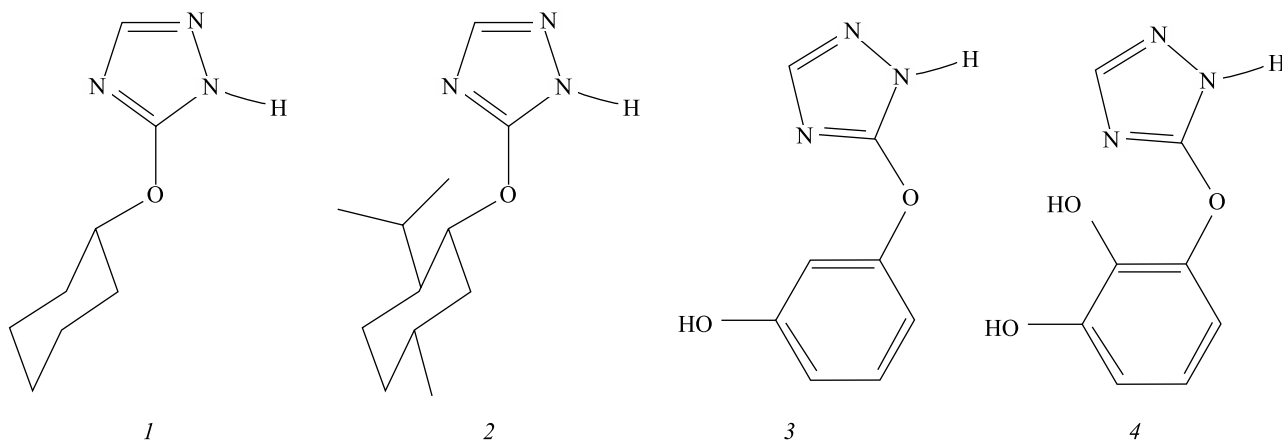
чения свободных энергий Гиббса депротонирования замещенных пиридинов, вычисленные этим методом, хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием более высоких уровней теории G3 и G3MP2 [12; 13]. Энергию Гиббса сольватации рассчитывали с применением континуумной модели растворителя РСМ [14] со стандартными параметрами для воды, поскольку известно, что применение подобных моделей позволяет правильно описывать влияние растворителя на относительную устойчивость N-замещенных производных тетразола [15], а также таутомерных и протонированных форм тетразола, триазолов и их производных [16–19]. Кроме того, вычисленные в рамках континуумных моделей константы кислотности и основности азолов хорошо согласуются с экспериментальными значениями [20; 21].

Результаты исследований и их обсуждение

В настоящей работе в качестве субстратов были рассмотрены N-метил-, N-этил-, N-*изо*-пропил- и N-*трет*-бутил-3-нитро-1,2,4-триазолы, а в качестве реагентов – циклогексанол, ментол, резорцин и пирокатехин или соответствующие анионы (1) и (2).



Поскольку в молекулах продуктов взаимодействия N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с циклогексанолом и ментолом заместители могут занимать аксиальные или экваториальные положения, а в случае пирокатехина возможно образование внутримолекулярной водородной связи, на первом этапе исследования было изучено пространственное строение молекул 2H-3-OR-1,2,4-триазолов, где OR – остаток алициклического спирта (циклогексанол 1 или ментол 2) или многоатомного фенола (резорцин 3 или пирокатехин 4) в газовой и водной фазах:



Согласно выполненным расчетам аксиальному и экваториальному положениям заместителя в молекуле *I* соответствуют близкие значения энергии (табл. 1). При этом, как и следовало ожидать, экваториальное положение является энергетически несколько более выгодным.

Таблица 1

Расчетные значения энергии Гиббса наиболее устойчивых конформаций молекулы *I*, в которых заместитель занимает экваториальное (*Ie*) и аксиальное (*Ia*) положения, в газовой фазе (ΔG_{298}^0) и водном растворе (ΔG_S) (кДж/моль)

Table 1

The calculated values of standard Gibbs free energy of the most stable conformations of molecule *I* in the gas phase (ΔG_{298}^0) and in aqueous solution (ΔG_S). Substituent occupies the equatorial (*Ie*) or axial (*Ia*) positions (kJ/mol)

Соединение	(ΔG_{298}^0)	(ΔG_S)
<i>Ie</i>	0,0	0,0
<i>Ia</i>	3,2	4,4

Для поиска других устойчивых конформаций молекулы *I* выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль двугранного угла C3—O—C(циклогексан)—Н. Из ППЭ, представленной на рис. 1, видно, что для экваториального положения заместителя существуют две устойчивые конформации молекулы *I*.

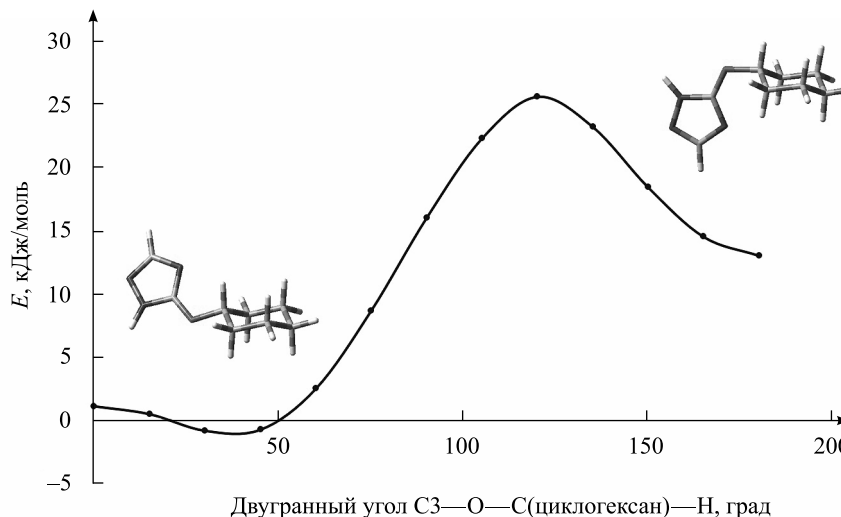


Рис. 1. Сечение ППЭ вдоль двугранного угла C3—O—C(циклогексан)—Н молекулы *I* в водном растворе

Fig. 1. The PES scan along the dihedral angle C3—O—C(cyclohexane)—H of molecule *I* in aqueous solution

На основе полученных результатов предложено строение наиболее устойчивой конформации молекулы 2. Найденная в результате полной оптимизации геометрии структура приведена на рис. 2.

Выполненные расчеты свидетельствуют о том, что растворитель не оказывает заметного влияния на относительную устойчивость и геометрические характеристики стабильных конформаций молекул *I* и 2.

В то же время геометрические характеристики устойчивых конформаций молекул 3 и 4 в водном растворе существенно отличаются от таковых, найденных для изолированных молекул. Так, устойчивая конформация молекулы 3 в водном растворе, в отличие от газовой фазы, имеет неплоское строение (см. рис. 2). В газовой фазе в устойчивых конформациях молекулы 4 реализуются внутримолекулярные водородные связи, образованные за счет атома водорода группы N—H триазольного цикла или атома водорода гидроксильной группы. Между тем в водном растворе устойчивой конформации молекулы 4, в которой внутримолекулярная водородная связь образуется за счет атома водорода группы N—H триазольного цикла, найдено не было. При этом конформация 4, б, в которой внутримолекулярная водородная связь отсутствует, является наиболее устойчивой в водном растворе (табл. 2).

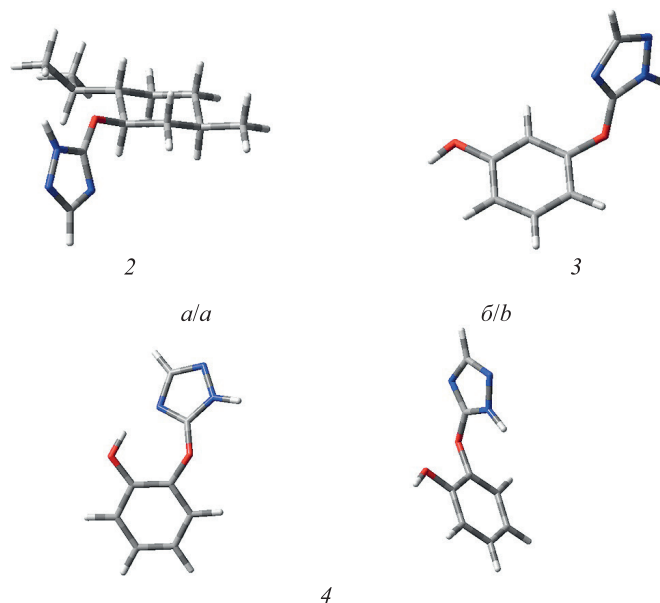


Рис. 2. Структуры, соответствующие наиболее устойчивым конформациям молекул 2, 3, 4 (а и б) в водном растворе
Fig. 2. Structures of the most stable conformations of molecules 2, 3, 4 (a and b) in aqueous solution

Таблица 2

Расчетные значения энергии Гиббса устойчивых конформаций молекулы 4 в водном растворе (кДж/моль)

Table 2

The calculated values of standard Gibbs free energy of the stable conformations of molecule 4 in aqueous solution (kJ/mol)

Соединение	ΔG_S
4, a	0,0
4, b	-9,5

Для оценки термодинамической возможности протекания реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами и многоатомными фенолами выполнены квантово-химические расчеты энергий Гиббса реакций N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов (алкил = метил, этил, *изо*-пропил, *трет*-бутил) с алициклическими спиртами (циклогексанол и ментол) и многоатомными фенолами (резорцин и пирокатехин) или соответствующими анионами в газовой фазе и водном растворе (1) и (2). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения энергии Гиббса реакций, представленных на схемах (1) и (2), в газовой фазе ($\Delta_r G_{298}^0$) и водном растворе ($\Delta_r G_S$), кДж/моль

Table 3

The calculated values of standard Gibbs free energy of the reactions shown in schemes (1) and (2) in the gas phase ($\Delta_r G_{298}^0$) and in aqueous solution ($\Delta_r G_S$), kJ/mol

Реакция	R' и его положение в цикле	Циклогексанол		Ментол		Резорцин		Пирокатехин	
		$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$
(1)	1 Н	-45,4	-27,9	-44,33	-28,7	-22,4	-6,1	-24,3	5,8
(1)	2 Н	-55,6	-50,7	-53,17	-48,9	-25,9	-21,7	-30,3	-8,2
(1)	4 Н	-50,4	-44,6	-47,94	-41,3	-21,0	-16,4	-28,3	-4,0
(1)	1 CH ₃	-40,4	-25,3	-39,10	-29,1	-18,4	-6,1	-21,9	5,4
(1)	2 CH ₃	-60,1	-55,3	-56,87	-51,5	-32,0	-26,8	-37,6	-14,9

Реакция	R' и его положение в цикле	Циклогексанол		Ментол		Резорцин		Пирокатехин	
		$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_S$
(1)	4 CH ₃	-57,5	-51,5	-54,44	-51,1	-28,3	-24,4	-37,1	-10,8
(1)	1 C ₂ H ₅	-39,3	-29,7	-37,88	-26,0	-17,4	-5,6	-20,9	6,9
(1)	2 C ₂ H ₅	-63,7	-56,7	-62,05	-54,3	-34,8	-28,9	-42,1	-15,0
(1)	4 C ₂ H ₅	-59,2	-53,6	-54,74	-49,1	-31,2	-26,2	-41,9	-13,6
(1)	1 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-37,4	-27,8	-36,02	-26,1	-15,5	-5,0	-20,8	7,4
(1)	2 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-60,1	-56,2	-58,15	-54,7	-34,6	-30,8	-39,4	-15,5
(1)	4 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-57,2	-50,0	-51,06	-45,0	-25,2	-23,3	-35,4	-10,1
(1)	1 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-36,4	-28,5	-35,21	-24,7	-16,7	-0,8	-19,9	8,0
(1)	2 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-69,1	-64,5	-77,08	-70,0	-40,9	-35,7	-47,7	-26,5
(1)	4 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-67,2	-61,0	-74,22	-65,5	-38,8	-34,9	-48,9	-22,9
(2)	1 H	-199,9	-179,3	-178,5	-190,2	-54,3	-83,4	-29,5	-62,4
(2)	2 H	-210,1	-202,0	-187,4	-210,4	-57,8	-99,0	-35,5	-76,5
(2)	4 H	-204,9	-195,9	-182,1	-202,7	-52,9	-93,7	-33,5	-72,3
(2)	1 CH ₃	-194,9	-176,7	-173,3	-190,6	-50,3	-83,4	-27,1	-62,8
(2)	2 CH ₃	-214,6	-206,7	-191,1	-213,0	-63,9	-104,1	-42,8	-83,2
(2)	4 CH ₃	-212,0	-202,9	-188,6	-212,6	-60,2	-101,7	-42,3	-79,0
(2)	1 C ₂ H ₅	-193,8	-181,0	-172,1	-187,5	-49,3	-82,9	-26,1	-61,4
(2)	2 C ₂ H ₅	-218,2	-208,0	-196,3	-215,7	-66,7	-106,3	-47,3	-83,2
(2)	4 C ₂ H ₅	-213,7	-205,0	-188,9	-210,6	-63,1	-103,5	-47,1	-81,9
(2)	1 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-191,9	-179,1	-170,2	-187,5	-47,4	-82,4	-25,9	-60,8
(2)	2 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-214,6	-207,6	-192,4	-216,2	-66,5	-108,1	-44,6	-83,8
(2)	4 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-211,7	-201,3	-185,3	-206,4	-57,1	-100,6	-40,5	-78,3
(2)	1 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-190,9	-179,8	-169,4	-186,2	-48,6	-78,1	-25,1	-60,3
(2)	2 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-223,6	-215,8	-211,3	-231,5	-72,8	-113,0	-52,9	-94,8
(2)	4 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-221,7	-212,4	-208,4	-227,0	-70,7	-112,2	-54,1	-91,2

Выполненные расчеты показывают, что нуклеофильное замещение нитрогруппы в триазольном цикле при взаимодействии с алициклическими спиртами по реакциям (1) и (2) является термодинамически возможным как в газовой фазе, так и в водном растворе. При этом среди изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов наименьшее значение $\Delta_r G$ соответствует N(2)-изомеру. Для N(1)-изомеров вычисленные значения $\Delta_r G_{298}^0$ в газовой фазе закономерно увеличиваются с ростом донорных свойств алкильного заместителя. В то же время для реакций, протекающих в водном растворе, природа алкильного заместителя в триазольном цикле оказывает меньшее влияние на расчетные величины $\Delta_r G_S$. В случае N(2)- и N(4)-алкилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов более значимы не электронные эффекты, а объем заместителя R': с возрастанием объема алкильного заместителя величина $\Delta_r G$ закономерно уменьшается (см. табл. 3).

При переходе от алициклических спиртов к многоатомным фенолам расчетные величины $\Delta_r G$ заметно возрастают, что может быть связано с меньшей нуклеофильностью фенолов по сравнению с алициклическими спиртами. При этом реакции 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с резорцином и пирокатехином в водном растворе характеризуются небольшими отрицательными или даже положительными значениями $\Delta_r G$ (см. табл. 3), т. е. реакции замещения нитрогруппы в молекулах 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов резорцином и пирокатехином в нейтральных средах протекают либо обратимо, либо вовсе термодинамически невозможны. Между тем при переходе от нейтральных нуклеофилов к соответствующим анионам (при проведении реакций в щелочных средах) процесс замещения нитрогруппы становится необратимым (см. табл. 3).

Результаты проведенных квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными авторами [22].

Заклучение

Выполненные квантово-химические расчеты процессов нуклеофильного замещения нитрогруппы в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами (циклогексанол, ментол) и многоатомными фенолами (пирокатехин, резорцин) в газовой фазе и водном растворе показывают, что нуклеофильное замещение нитрогруппы в положении 3 триазольного цикла при взаимодействии с алициклическими спиртами является термодинамически возможным как в газовой фазе, так и в водном растворе. Для N(1)-изомеров вычисленные значения $\Delta_r G_{298}^0$ в газовой фазе закономерно увеличиваются с ростом донорных свойств алкильного заместителя, в то время как для N(2)- и N(4)-алкилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов более значим объем алкильного заместителя, а не электронные эффекты. При переходе от алициклических спиртов к многоатомным фенолам расчетные величины $\Delta_r G$ заметно возрастают. При этом реакции 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с нейтральными нуклеофилами в водной среде должны протекать обратимо. В то же время при переходе от нейтральных нуклеофилов к соответствующим анионам (при проведении реакций в щелочных средах) процесс замещения нитрогруппы становится необратимым.

Библиографические ссылки

1. Curtis A. D. M., Jennings N. 1,2,4-Triazoles // Compr. Heterocycl. Chem. III / ed. by A. R. Katritzky [et al.]. 2008. Vol. 5. P. 159–209. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00502-2.
2. Машковский М. Д. Лекарства XX века. М.: Новая волна, 1998.
3. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis Structure and Applications. Dordrecht : Springer Science : Business Media, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-98070-6.
4. Ostrovskii V. A., Pevzner M. S., Kofman T. P., et al. Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles synthesis, structure and properties // Targets Heterocycl. Syst.: Chem. propert. 1999. Vol. 3. P. 467–526.
5. Власов В. М. Нуклеофильное замещение нитрогруппы, фтора и хлора в ароматических соединениях // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 8. С. 764–786. DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000809.
6. Матулис Вадим Э., Григорьев Ю. В., Суханова А. Г. и др. Квантовохимическое и экспериментальное исследование реакций нуклеофильного замещения в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 6. С. 47–52.
7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
9. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II) // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 2549–2557. DOI: 10.1016/j.ica.2005.03.005.
10. Gaponik P. N., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., et al. Bis(2-methyltetrazole)dichlorocopper(II) is a layered coordination polymer built from dinuclear chloro-bridged Cu units linked by bridging tetrazoles. The first structurally and magnetically characterized complex of 2-monosubstituted tetrazoles // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 3949–3957. DOI: 10.1016/j.ica.2005.06.029.
11. Matulis Vadim E., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., et al. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate: X-ray molecular and crystal structure and *ab initio* MO calculations // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 649, issue 3. P. 309–314. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00081-4.
12. Матулис Вадим Э., Григорьев Ю. В., Суханов Г. Т. и др. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе и относительная устойчивость таутомерных форм C-алкокси-1,2,4-триазолов и изомерных N-метил-C-метокси-1,2,4-триазолов: квантовохимическое исследование // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 5. С. 64–69.
13. Hedidi M., Bentabed-Ababsa G., Derdour A., et al. Deprotometalation of Substituted Pyridines and Regioselectivity-Computed CH Acidity Relationship // Tetrahedron. 2016. Vol. 72, issue 17. P. 2196–2205. DOI: 10.1016/j.tet.2016.03.022.
14. Cancés M. T., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107, issue 8. P. 3032–3041. DOI: 10.1063/1.474659.
15. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вадим Э. и др. Квантовохимическое исследование относительной устойчивости изомеров N-замещенных тетразолов // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, вып. 2. С. 296–303. DOI: 10.1023/A:1024704408142.
16. Matulis Vad. E., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., et al. Theoretical Study of Gas-Phase Formation Enthalpies and Isomerism for 4(5)-nitro-1,2,3-triazole and its N-alkyl Derivatives and Experimental Determination of Formation Enthalpy for 2-methyl-4-nitro-1,2,3-triazole // J. Mol. Struct. (Theochem). 2008. Vol. 854. P. 18–25. DOI: 10.1016/j.theochem.2007.12.009.
17. Ивашкевич О. А., Матулис В. Э., Гапоник П. Н. и др. Квантово-химическое исследование некоторых физико-химических свойств C-нитро-1,2,3-триазола и N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов // Химия гетероцикл. соед. 2008. № 12. С. 1816–1828. DOI: 10.1007/s10593-009-0210-1.
18. Wong M. W., Leung-Toung R., Wentrup C. Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts of Tetrazole in the Gas Phase and in Solution // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 2465–2472. DOI: 10.1021/ja00059a048.
19. Mazurek A. P., Sadlej-Sosnowska N. Studies on Tautomerism in Tetrazole: Comparison of Hartree-Fock and Density Functional Theory Quantum Chemical Methods // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 330, issue 1. P. 212–218. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01060-5.
20. Matulis Vadim E., Halauko Y. S., Ivashkevich O. A., et al. CH acidity of five-membered nitrogen-containing heterocycles: DFT investigation // J. Mol. Struct. (Theochem). 2009. Vol. 909. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.05.024.

21. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., et al. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with the N3,N4-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
22. Крупнова И. А., Суханов Г. Т. Синтез и свойства продуктов нуклеофильного замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов O-нуклеофилами // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2017. Т. 25, № 5. С. 557–563. DOI: 10.15372/khUR20170511.

References

1. Curtis A. D. M., Jennings N. 1,2,4-Triazoles. *Compr. Heterocycl. Chem. III.* 2008. Vol. 5. P. 159–209. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00502-2.
2. Mashkovskii M. D. [Medicines of the XX century]. Moscow : Novaya volna, 1998 (in Russ.).
3. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis Structure and Applications. Dordrecht : Springer Science : Business Media, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-98070-6.
4. Ostrovskii V. A., Pevzner M. S., Kofman T. P., et al. Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles synthesis, structure and properties. *Targets Heterocycl. Syst.: Chem. propert.* 1999. Vol. 3. P. 467–526.
5. Vlasov V. M. Nucleophilic substitution of nitro group, fluorine and chlorine in aromatic compounds. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev.]. 2003. Vol. 72, No. 8. P. 764–786 (in Russ.). DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000809.
6. Matulis Vadim E., Grigoriev Y. V., Sukhanova A. G., et al. Quantum-chemical and experimental study of nucleophilic substitution reactions of N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles. *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus.* 2014. Vol. 58, No. 6. P. 47–52 (in Russ.).
7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
9. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II). *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358. P. 2549–2557. DOI: 10.1016/j.ica.2005.03.005.
10. Gaponik P. N., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., et al. Bis(2-methyltetrazole)dichlorocopper(II) is a layered coordination polymer built from dinuclear chloro-bridged Cu units linked by bridging tetrazoles. The first structurally and magnetically characterized complex of 2-monosubstituted tetrazoles. *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358. P. 3949–3957. DOI: 10.1016/j.ica.2005.06.029.
11. Matulis Vadim E., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., et al. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate: X-ray molecular and crystal structure and *ab initio* MO calculations. *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 649, issue 3. P. 309–314. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00081-4.
12. Matulis V. E., Grigoriev Yu. V., Sukhanov G. T., et al. Standard gas-phase formation enthalpies and relative stability of C-alkoxy-1,2,4-triazoles tautomeric forms and isomeric N-methyl-C-methoxy-1,2,4-triazoles: quantum-chemical calculations. *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus.* 2014. Vol. 58, No. 5. P. 64–69 (in Russ.).
13. Hedidi M., Bentabed-Ababsa G., Derdour A., et al. Deprotometalation of Substituted Pyridines and Regioselectivity-Computed CH Acidity Relationship. *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72, issue 17. P. 2196–2205. DOI: 10.1016/j.tet.2016.03.022.
14. Cancés M. T., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, issue 8. P. 3032–3041. DOI: 10.1063/1.474659.
15. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vadim E., et al. Quantum-chemical study of the relative stability of N-substituted tetrazole isomers. *Zh. obshchei khim.* [Russ. J. Gen. Chem.]. 2003. Vol. 73, issue 2. P. 296–303 (in Russ.). DOI: 10.1023/A:1024704408142.
16. Matulis Vad. E., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., et al. Theoretical Study of Gas-Phase Formation Enthalpies and Isomerism for 4(5)-nitro-1,2,3-triazole and its N-alkyl Derivatives and Experimental Determination of Formation Enthalpy for 2-methyl-4-nitro-1,2,3-triazole. *J. Mol. Struct. (Theochem).* 2008. Vol. 854. P. 18–25. DOI: 10.1016/j.theochem.2007.12.009.
17. Ivashkevich O. A., Matulis V. E., Gaponik P. N., et al. Quantum-chemical investigation of certain physicochemical properties of C-nitro-1,2,3-triazole and N-alkyl-4(5)-nitro-1,2,3-triazoles. *Chem. Heterocycl. Compounds.* 2008. No. 12. P. 1816–1828 (in Russ.). DOI: 10.1007/s10593-009-0210-1.
18. Wong M. W., Leung-Toung R., Wentrup C. Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts of Tetrazole in the Gas Phase and in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 2465–2472. DOI: 10.1021/ja00059a048.
19. Mazurek A. P., Sadlej-Sosnowska N. Studies on Tautomerism in Tetrazole: Comparison of Hartree-Fock and Density Functional Theory Quantum Chemical Methods. *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 330, issue 1. P. 212–218. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01060-5.
20. Matulis Vadim E., Halauko Y. S., Ivashkevich O. A., et al. CH acidity of five-membered nitrogen-containing heterocycles: DFT investigation. *J. Mol. Struct. (Theochem).* 2009. Vol. 909. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.05.024.
21. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., et al. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with the N3,N4-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
22. Krupnova I. A., Sukhanov G. T. Synthesis and properties of products of nucleophilic substitution of the nitro group in 1-methyl-5-nitro-3R-1,2,4-triazoles with O-nucleophiles. *Chem. Sustain. Dev.* 2017. Vol. 25, No. 5. P. 557–563 (in Russ.). DOI: 10.15372/khUR20170511.

Статья поступила в редколлегию 09.11.2017.
Received by editorial board 09.11.2017.