

КАЛАШНИКОВА ИРИНА ВИКТОРОВНА

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 1-АРИЛ-5(6)-НИТРО-1Н-
БЕНЗОТРИАЗОЛОВ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ 1-АРИЛ-3-
(3'(4')-НИТРОФЕНИЛ)ТРИАЗЕНОВ

Направление подготовки 04.06.01 Химические науки
Направленность (профиль) образовательной программы
Органическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы

Красноярск 2018

Работа выполнена на кафедре биологии, химии и экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярского государственного педагогического университета КГПУ им. В.П. Астафьева»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Горностаев Леонид Михайлович

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор

Василевский Сергей Францевич

кандидат химических наук, доцент

Лаврикова Татьяна Ильинична

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производные конденсированных 1,2,3-бензотриазолов относятся к азотистым гетероциклическим соединениям и являются одними из важнейших групп веществ в органической химии, нашедших применение в практической деятельности человека. В последние десятилетия исследования, связанные с конденсированными 1,2,3-бензотриазолами, становятся все более активными. Это связано как с их оригинальными свойствами, так и с их многофункциональностью — производные 1,2,3-бензотриазолов обладают широким спектром фармакологической активности, включая антибактериальные, противотуберкулезные, противоопухолевые, антидепрессантные и противогрибковые действия. Производные 1,2,3-бензотриазолов используются как инсектициды, фунгициды, регуляторы роста растений. Широкое применение замещенные 1,2,3-бензотриазолы могут найти в качестве светостабилизаторов при производстве пластмасс, а также ингибиторов коррозии.

Наибольшее практическое применение конденсированные 1,2,3-бензотриазолы нашли в химии лекарственных средств, так как исследования в этой области достигли значительного прогресса. Три атома азота триазольного фрагмента облегчают образование водородных и координационных связей, тем самым делая производные бензотриазолов более подготовленными к связыванию с различными ферментами и рецепторами в биологической системе, что приводит к широкому спектру биологической активности [12].

В связи с этим, разработка новых удобных путей синтеза и дальнейших модификаций производных 1,2,3-бензотриазолов остается одним из востребованных направлений синтетической органической химии.

Цель работы - разработка новых удобных способов получения конденсированных 1,2,3 — бензотриазолов путем гетероциклизации 1,3 — диарилтриазенов.

Научная новизна. Впервые установлено, что циклизация 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов в 1-арил-5-нитро-1H-бензотриазолы протекает с участием депротонированных форм триазенов и является примером внутримолекулярного замещения атома водорода.

Впервые предложен способ получения 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолов внутримолекулярной циклизацией 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазенов с замещением атома фтора.

Впервые установлено, что внутримолекулярная циклизация 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов протекает с замещением нитрогруппы и образованием 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолов.

Практическая значимость. Предложены удобные способы получения конденсированных 1,2,3-бензотриазолов путем внутримолекулярной циклизацией 1,3-диарилтриазенов. Полученные бензотриазолы имеют функциональную нитрогруппу в бензоидном кольце. Дальнейшая модификация 1-арил-5(6)-нитро-1H-бензотриазолов перспективна для исследования полученных новых соединений на биологическую активность.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были представлены на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, посвященной 100-летию менделеевских съездов (Москва, 2007); III научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья», посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева и 140-летию со дня открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева (Красноярск, 2009); IV Региональной научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья» (Красноярск, 2010); V Региональной научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья», посвященной Году химии (Красноярск, 2011); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», посвященная 110-летию со дня рождения Н.Н. Ворожцова (Новосибирск, 2017); XI Межрегиональной научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья», посвященной

150-летию Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (Красноярск, 2018).

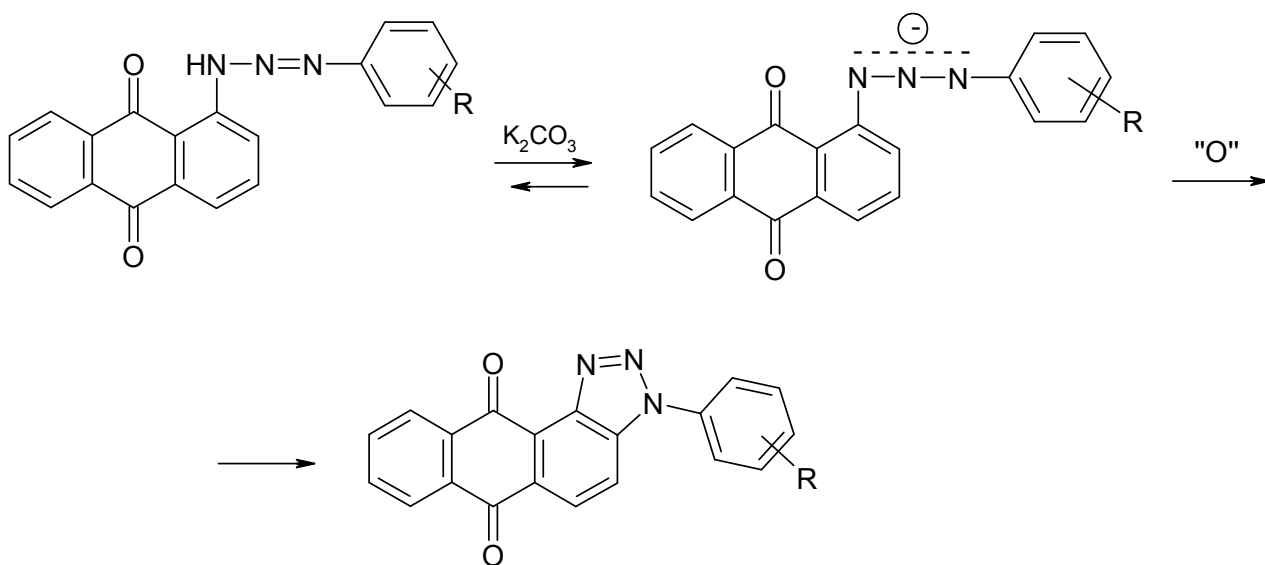
Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи, материалы и тезисы 6 докладов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

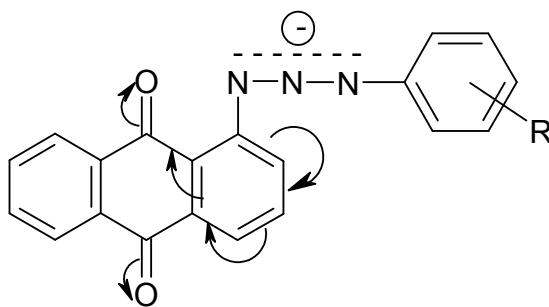
1.1 Синтез 1-арил-5-нитро-1H-бензотриазолов внутримолекулярной циклизацией 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов

Ранее было показано, что 1-(3-арил)-9,10-антрахинонилтриазены **1** циклизуются в антра триазолы **2** в ДМСО с карбонатом калия:

Схема



То есть, замыкание 1,2,3-триазольного цикла при переходе **1**→**2** является примером внутримолекулярного нуклеофильного замещения атома водорода. Причем в случае 1-триазено-9,10-антрахинонов **1** карбонильные хиноидные группы благодаря электроноакцепторному влиянию активируют положение **2** именно к нуклеофильной атаке:

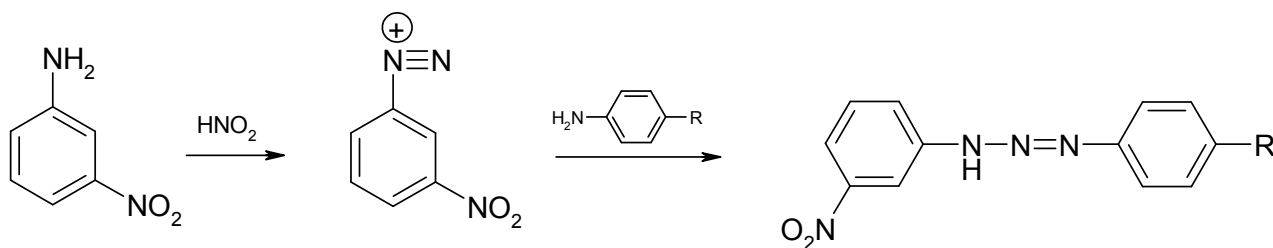


Для достижения цели, поставленной в данной работе, следовало изучение поведения 1,3-диарилтриазенов, в арильных остатках которых находились бы сильные электроноакцепторные заместители. Поэтому нами была синтезирована небольшая группа 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов **3** и изучено их поведение в основных средах.

1.1.1 Синтез 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов

Триазены **3** были получены из легкодоступного *m*-нитроанилина после его диазотирования и обработки соли диазония соответствующим ариламином. В кислой среде:

Схема



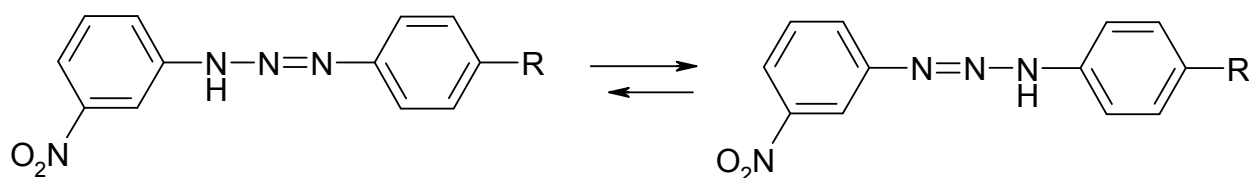
R = H (а), CH₃ (б), OCH₃ (в), Cl (г)

Из-за низкой основности *m*-нитроанилина его диазотирование проводилось в разбавленной серной кислоте. Далее сульфат *m*-нитрофенилдиазония прибавляли к охлажденному до 0-5 °С раствору соответствующего ариламина в пиридине. Затем после завершения реакции реакционную смесь разбавляли водой со льдом. Триазены **3а-г** кристаллизовали из этанола. Данные о полученных триазенах приведены в таблице 1:

Таблица 1. Выходы, температура плавления, данные ЯМР ^1H соединений (**За-г**)

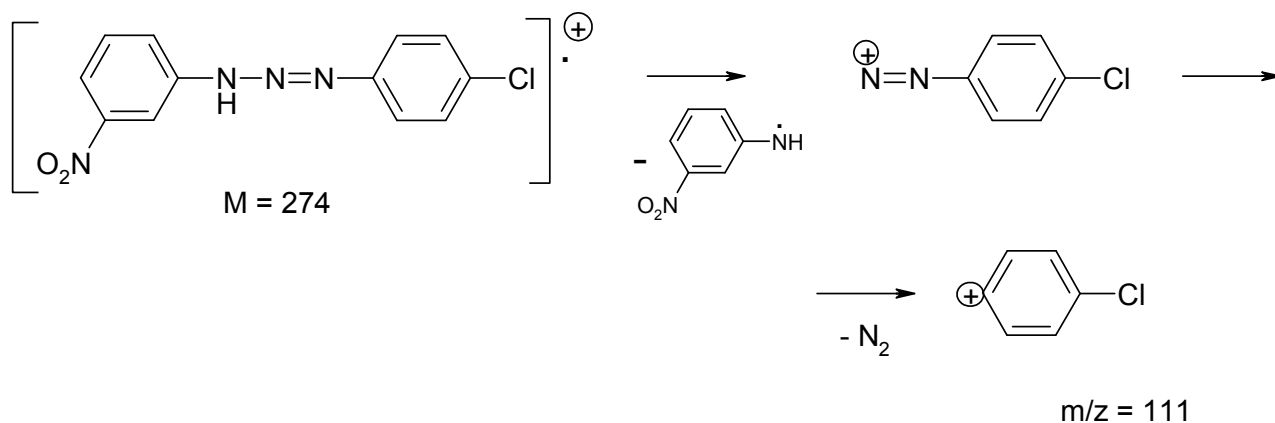
№ соед.	Выход %	Т. пл. $^{\circ}\text{C}$	ЯМР ^1H , δ , м.д., NH	Найдено %			Формула	Вычислено %		
				C	H	N		C	H	N
За	51	138	12.73 уш.	59.10	4.09	23.42	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	59.50	4.16	23.13
Зб	64	103-105	12.82; 12.68	60.64	4.56	21.63	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	60.93	4.72	21.86
Зв	52	126-128	12.55; 12.80	57.28	4.26	20.40	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$	57.35	4.44	20.58
Зг	53	125	12.93 уш.	52.13	3.23	20.49	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2$	52.09	3.28	20.25

Структура и состав триазенов **За-г** подтверждены методами ПМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В слабом поле ПМР-спектров триазенов **Зб,в** обнаруживаются два сигнала протонов, связанных с атомом азота. В то же время в слабом поле ПМР-спектров веществ **За,г** имеется лишь один уширенный сигнал протонов. Сигналы ароматических протонов триазенов **За-г** представляют собой мультиплет. Это подтверждают известные данные [] о существовании 1,3-диарилтриазенов в состоянии таутомерного равновесия:



В масс-спектрах триазенов **За-г** имеются интенсивные пики осколочных ионов, соответствующих, по-видимому, арильным катионам. Подобные катионы получаются в результате распада молекулярных ионов триазенов. Например, фрагментацию молекулярного иона триазена **Зг** можно представить следующей схемой:

Схема



Соотношение интенсивностей (3:1) молекулярных ионов (274, 276) и осколочных ионов (111, 113) вещества **3г** подтверждает наличие атома хлора в этих частицах. Такое направление фрагментации ионов триазенов, включающее образование диазосоединений напоминает их термический распад.

1.1.2 Внутримолекулярная циклизация 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов

Циклизация 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов проводилась в ДМСО в присутствии карбоната калия. Нами установлено, что в таких условиях при нагревании 100-110 °С в течение 5-6 часов триазены **3а-г** циклизуются в новые продукты – 1-арил-5-нитробензо-1,2,3-триазолы **4а-г**:

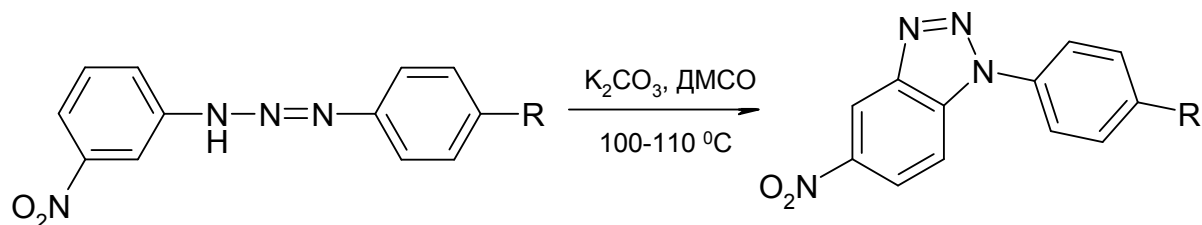


Таблица 2 Выходы, температуры плавления соединений **4а-г**

№ соед.	Выход %	Т. пл. °С	Найдено %			Формула	Вычислено %		
			С	Н	Н		С	Н	Н
4а	51	128-130	60.30	3.33	23.04	C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂	60.00	3.36	23.32
4б	53	197-210	61.74	3.96	22.44	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₂	61.41	3.96	22.04
4в	63	> 360	57.61	3.69	20.50	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₃	57.78	3.73	20.73
4г	56	> 360	52.45	2.56	19.96	C ₁₂ H ₇ ClN ₄ O ₂	52.47	2.57	20.40

Строение 5-нитро-1-арилбензотриазолов **4а-г** подтверждены методами ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

При помещении триазенов **3а-г** в основную среду цвет реакционной массы углубляется. Это подтверждается электронными спектрами триазена **3г** (рис. 2). Длинноволновой максимум поглощения триазенов в щелочной среде смещен батохромно на 50 нм (рис.3). При этом новые полосы поглощения не появляются. По-видимому, поглощение исходных триазенов и их анионов обязано $n - \pi^*$ - электронному переходу.

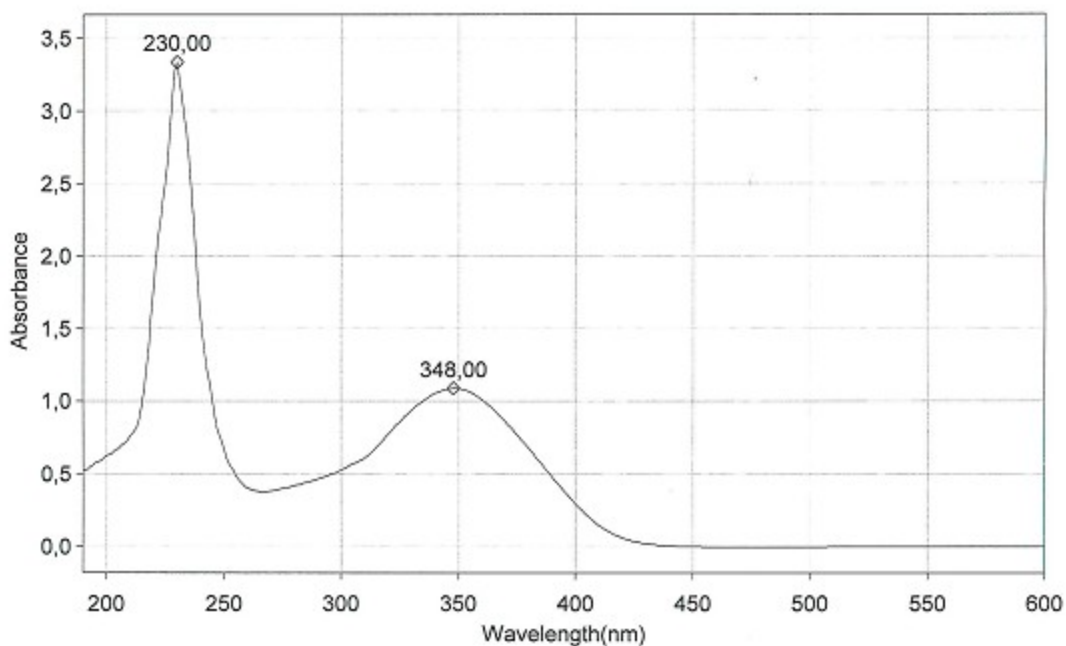


Рисунок 2. Электронный спектр поглощения 1-(4-хлорфенил)-3-(3-нитрофенил)триазена в нейтральной среде (растворитель: этанол)

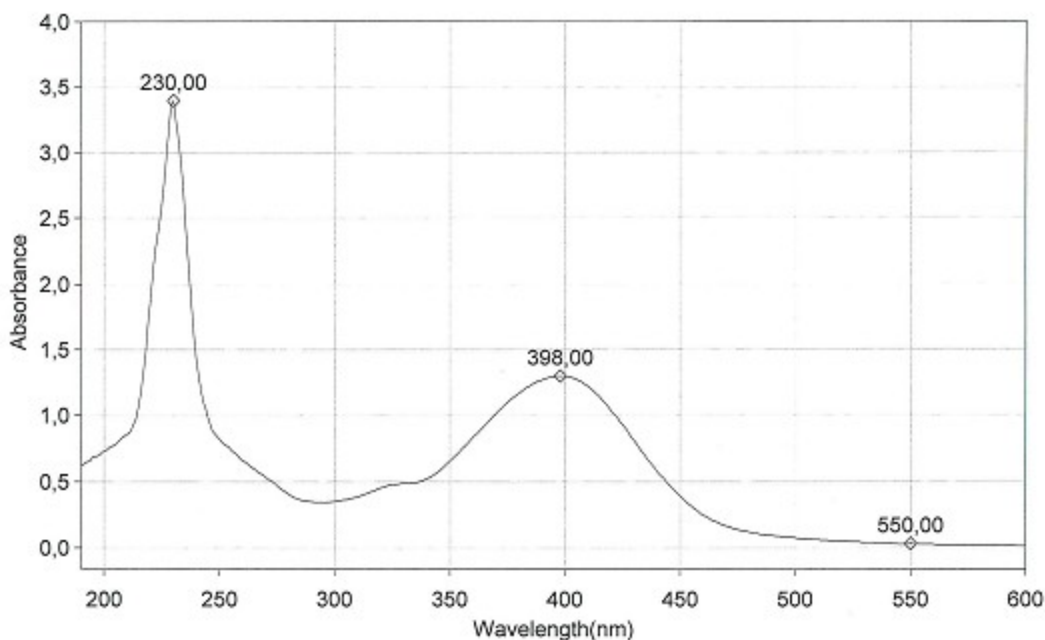
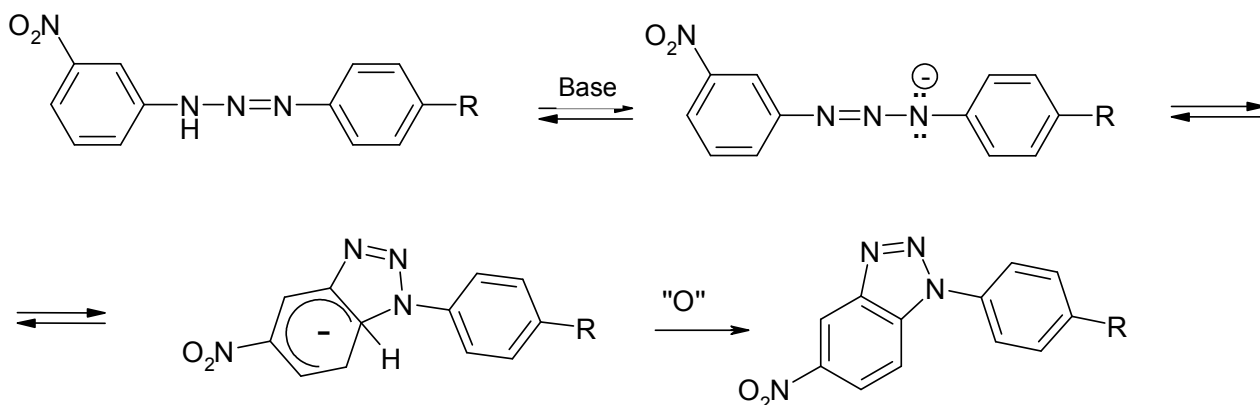


Рисунок 3. Электронный спектр поглощения 1-(4-хлорфенил)-3-(3-нитрофенил)триазена в щелочной среде (растворитель: этанол)

Очевидно, происходит депротонирование триазенов **3а-г**. Образующийся при этом амбидентный ион **5** может осуществить нуклеофильную атаку 3-нитрофенильного цикла, что приводит к интермедиату **6**. Реакция завершается путем удаления гидрид-иона кислородом воздуха:

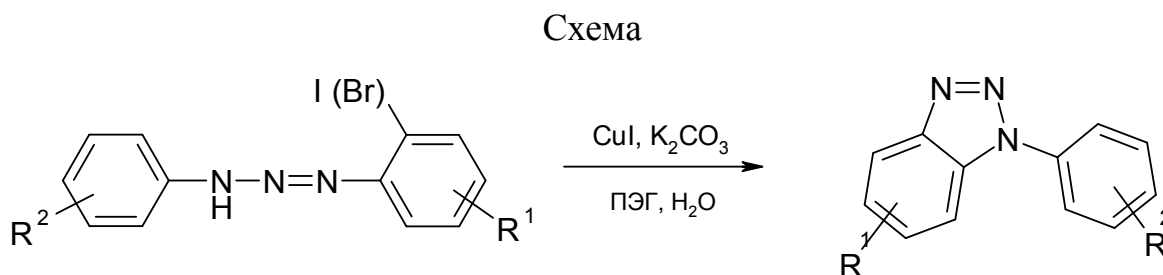
Схема



Заметим, что ароматические нитросоединения при действии нуклеофильных реагентов могут реагировать путем нуклеофильного замещения атома водорода, находящегося в *орто*-положении к нитрогруппе.

Нами установлено, что циклизация триазенов **3а-г** в триазолы **4а-г** ускоряется при пропускании через реакционную массу воздуха и, наоборот, резко замедляется в атмосфере аргона (примерно в 15 раз). Эти данные подтверждают, что окислителем гидрид-иона в интермедиате **6** является кислород.

Найденный нами способ получения 1-арил-5-нитробензотриазолов является простым и с хорошим выходом приводит к целевым продуктам. Этот способ выгодно отличается от способа формирования 1,2,3-триазольного цикла из 2-иод(бром)-1,3-диарилтриазенов, требующего использование менее доступных исходных триазенов:



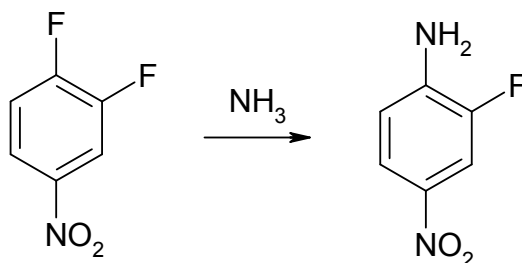
1.2 Синтез 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазенов и их циклизация в 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолы

В параграфе 1.1.1 рассмотрен способ получения 1-арил-5-нитробензо-1,2,3-триазолов (**4а-г**) из 1-(3-нитрофенил)-3-арилтриазенов (**3а-г**). Учитывая перспективы превращения нитробензо-1,2,3,-триазолов, например, восстановлением нитротриазолов до аминотриазолов и дальнейшую функционализацию последних по аминогруппе, а также изучение биологической активности собственно нитротриазолов нами изучен подход к 1-арил-6-нитробензо-1,2,3,-триазолам исходя из коммерчески доступного 3,4-дифторнитробензола.

1.2.1 Синтез 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазенов

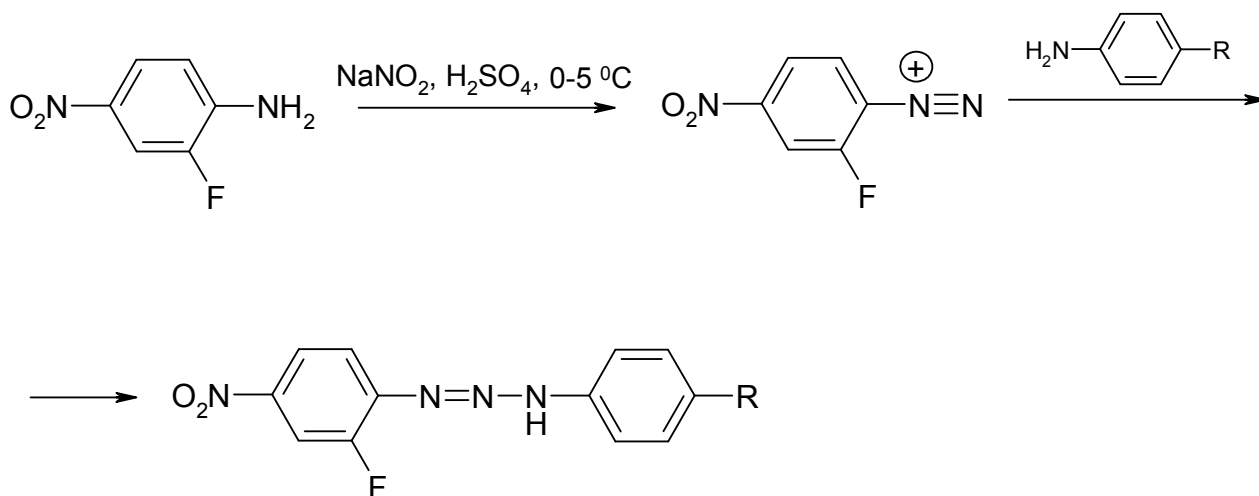
2-Фтор-4-нитроанилин **7** был получен нами из 3,4-дифторнитробензола при аммонолизе исходного вещества в ДМСО:

Схема



Далее 2-фтор-4-нитроанилин диазотировали нитритом натрия в разбавленной серной кислоте. Полученную соль диазония вводили в реакцию при охлаждении до 0-5 °С с раствором ариламина в пиридине или ацетатном буфере:

Схема



R = H (а), CH₃ (б), Cl (в)

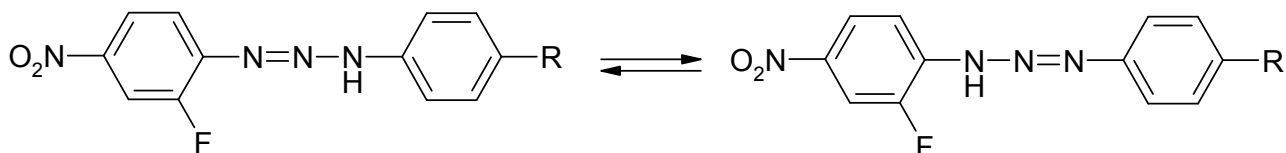
Таблица 3. Выходы, температуры плавления соединений **8а-в**

№ соед.	Выход %	Т. пл. °С	Найдено %			Формула	Вычислено %		
			С	Н	N		С	Н	N
8а	53	110-120	55.17	3.50	21.22	C ₁₂ H ₉ FN ₄ O ₂	55.38	3.46	21.54
8б	63	120-122	57.22	4.01	20.03	C ₁₃ H ₁₁ FN ₄ O ₂	56.93	4.04	20.43
8в	57	150-152	48.76	2.79	19.22	C ₁₂ H ₈ FCIN ₄ O ₂	48.91	2.74	19.01

Строение и состав триазенов **8а-в** подтверждены данными ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

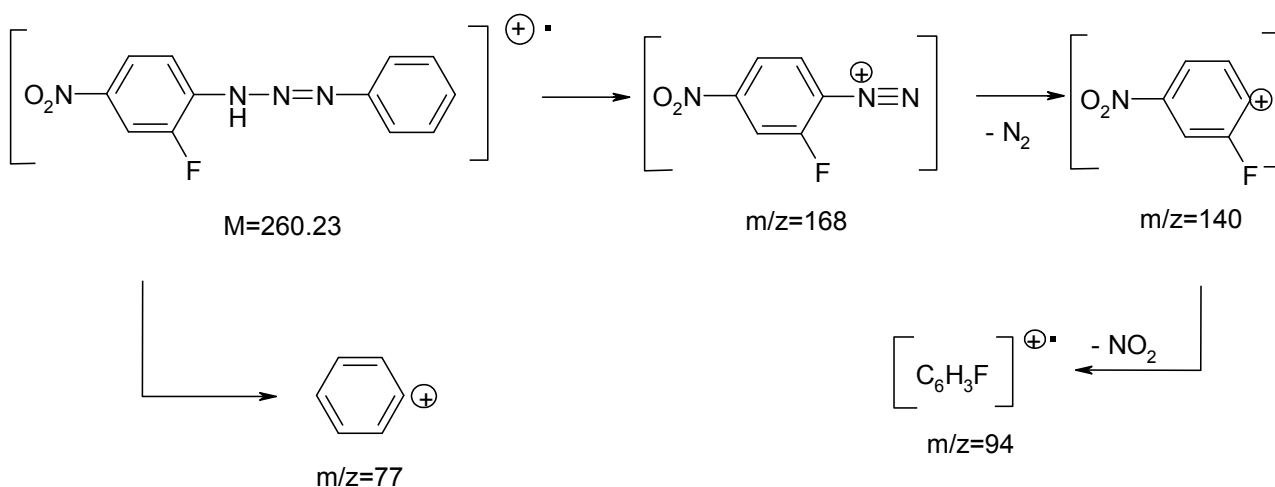
В ПМР-спектрах веществ **8а-в** сигналы протонов триазенового фрагмента находятся в слабом поле. Для триазена **8а** при 13.84 м.д. имеется одиночный синглетный сигнал. Для триазена **8б** два синглетных сигнала в слабом поле находятся при 13.44 и 12.93 м.д., а для вещества **8в** – при 13.56 и 13.17 м.д. Причем для веществ **8б** и **8в** соотношение интегральных интенсивностей слабополюных протонов равно $\approx 1:1$. Эти данные свидетельствуют на наш взгляд о том, что триазен **8а** находится лишь в одной таутомерной форме **8-I**, а триазены **8б,в** – в обеих формах:

Схема



В масс-спектре триазена **8а** отсутствует пик молекулярного иона. Наиболее тяжелым ионом является ион с $m/z=168$. Кроме того, наблюдаются ионы с $m/z=140$, 94, 93, 82. Можно полагать, что фрагментация молекулярного иона вещества **8а** осуществляется следующим образом:

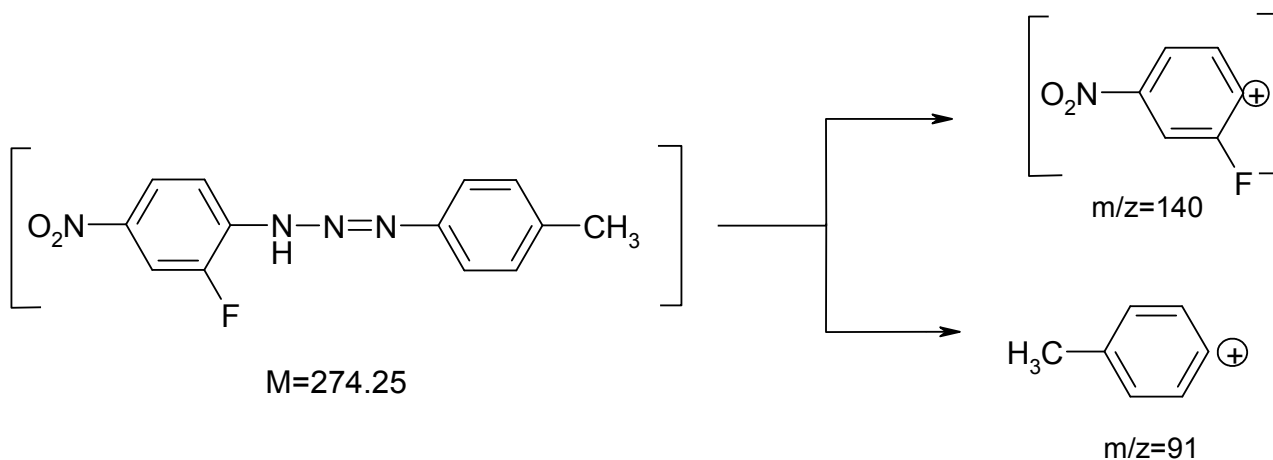
Схема



Подобным путем, включающим образование и дальнейшую фрагментацию катионов арилдиазония, протекает распад слабоинтенсивных

молекулярных ионов триазенов **8б,в**. Например, фрагментация молекулярного иона триазена **8б** протекает по нашим предположениям следующим образом:

Схема

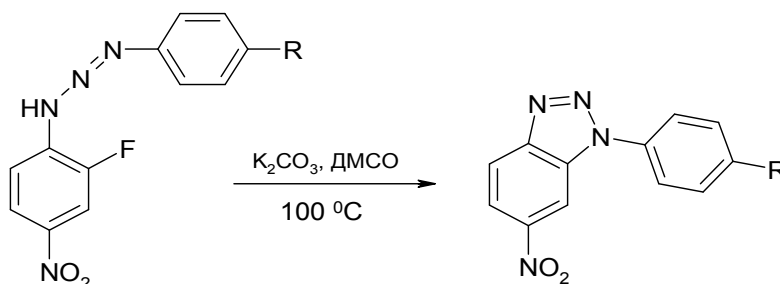


Правда, в данном случае интенсивность иона $m/z=91$ в несколько раз превышает интенсивность иона $m/z=140$. Следовательно, на примерах 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов **3** и 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазенов **8** нами установлено, что основным направлением фрагментации их молекулярных ионов является разрыв связи N – N и дальнейшее отщепление молекулы азота от получающихся арилдиазосоединений с образованием арильных карбкатионов.

2.2.2 Внутримолекулярная циклизация 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазенов в 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолы

Установлено, что 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазены **8а-в** при нагревании в ДМСО с карбонатом калия превращаются в 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолы **9а-в**:

Схема



Состав полученных триазолов **9a-в** соответствует данным элементного анализа (табл. 4)

Таблица 4. Данные элементного анализа соединений **9a-в**

№ соед.	Выход %	Т. пл. °С	Найдено %			Формула	Вычислено %		
			С	Н	N		С	Н	N
9a	52	210-220	59.67	3.13	23.17	C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂	60.00	3.33	23.33
9б	68	180-182	61.16	3.82	21.56	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₂	61.41	3.96	22.04
9в	64	232-234	52.09	2.63	20.13	C ₁₂ H ₇ ClN ₄ O ₂	52.48	2.57	20.40

Структура веществ **9a-в** подтверждена методами ПМР-спектроскопии, масс-спектрометрией, а также в отдельных случаях данными ЯМР-¹³С спектроскопии. Например, для 1-(4-метилфенил)-6-нитро-1Н-бензотриазола **9б,в** были получены следующие данные, определенные из спектров ДЕПТ ЯМР ¹³С.

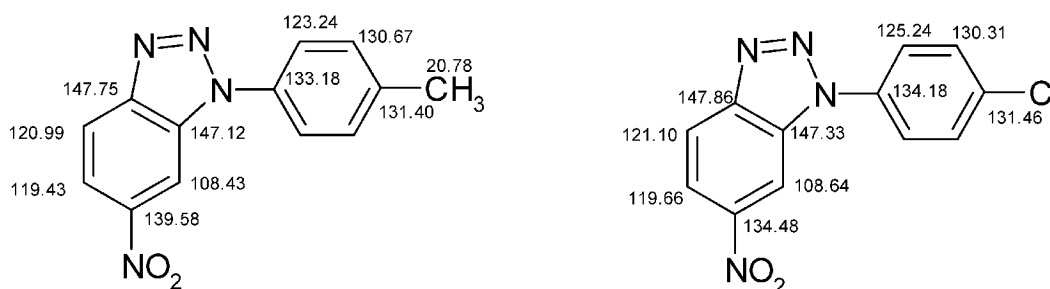
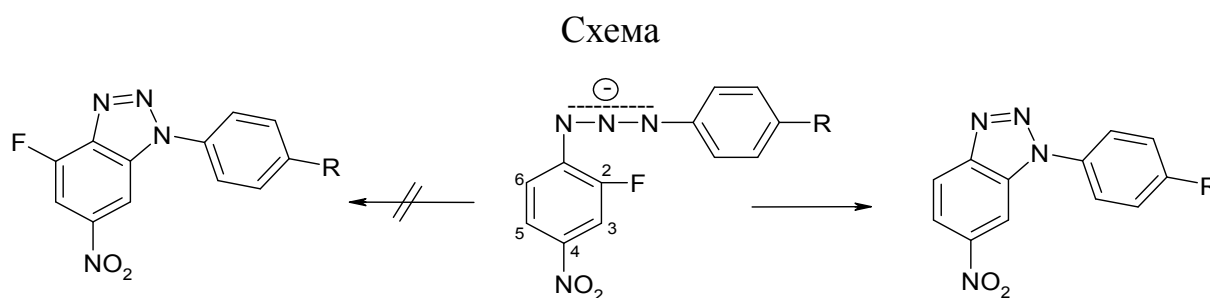
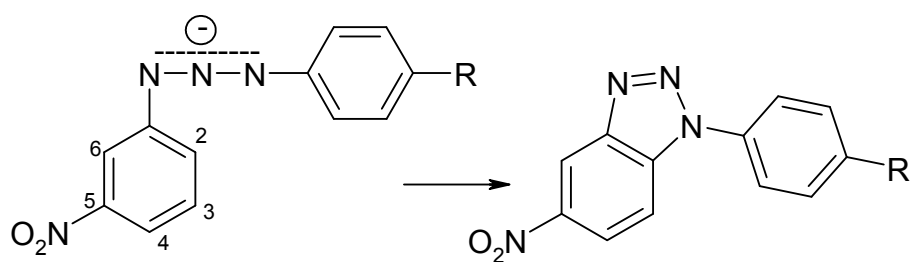


Рисунок 4. Значения химических сдвигов атомов углерода ¹³С триазолов **9б, 10a** и **9в, 10б**, определенные из спектров ДЕПТ ЯМР ¹³С

Таким образом, атом фтора в триазенах **8a-в** оказывается более активным к внутримолекулярной нуклеофильной атаке, чем атом водорода, находящийся в положении *б*.



Схема

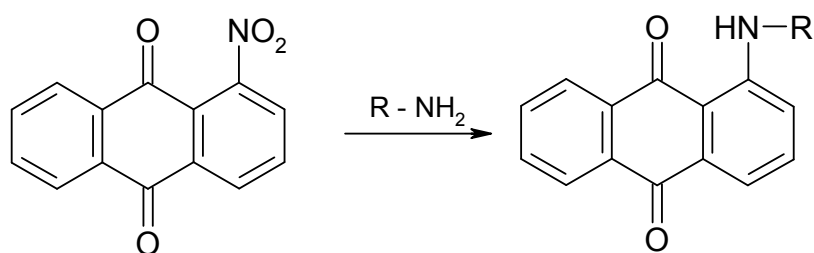


Заметим, что нуклеофильное замещение атома водорода **3а-г** протекает в условиях, сходных с условиями циклизации **8**→**9**. Очевидно, замещение водорода в триазенах **3а-г** более эффективно активируется нитрогруппой, находящейся в *para*-положении к реакционному центру. В то же время и атом фтора и атом водорода в триазенах **8а-в** находятся в *meta*-положении по отношению к нитрогруппе. Очевидно, поэтому в реакциях **8**→**9** легче замещается именно фторид-ион, а не атом водорода. Таким образом, нами разработан удобный способ получения 1-арил-6-нитро-1Н-бензотриазолов.

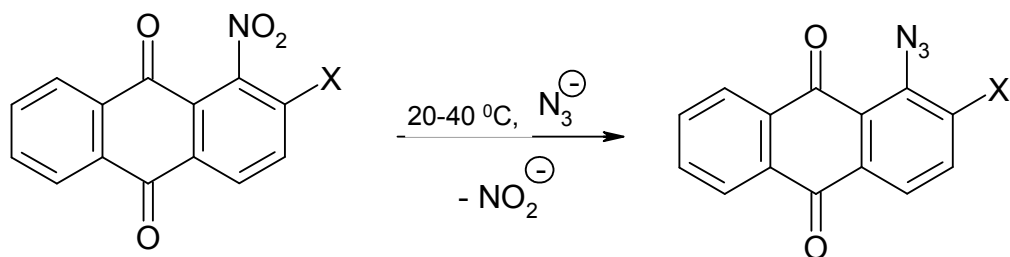
2.3 Синтез 1-арил-6-нитро-1Н-бензотриазолов из 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов

Известно, что нитрогруппа подвергается нуклеофильному замещению в таких субстратах, в молекулах которых она испытывает акцепторное влияние других заместителей и выводится из сопряжения благодаря некомпланарному расположению по отношению к соседним заместителям. Например, известны реакции аминирования 1-нитроантрахинона, в молекуле которого нитрогруппа развернута примерно на 90° по отношению к антрахиноновому остатку. В этих же субстратах нитрогруппа легко замещается под действием азид-иона:

Схема



Схема



Очевидно, уходящей группой в таких реакции является нитрит-анион. В бензольном ряду, например, в 1,4-динитробензоле одна из нитрогрупп также легко подвергается нуклеофильному замещению.

В этой связи представлялось интересным рассмотреть возможность внутримолекулярной циклизации 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов **10а,б** в 1-арил-6-нитро-1Н-бензотриазолы **9а,б**. Такой подход обусловлен еще и тем, что 2,4-динитроанилин, необходимый для синтеза целевых триазолов **9а,б** коммерчески более доступен, чем 2-фтор-4-нитроанилин.

2.3.1 Синтез 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов

1-Арил-3-(2,4-динитрофенил)триазены **10а,б** были получены по обычной схеме, однако диазотирование 2,4-динитроанилина вследствие его малой основности проводили нитрозилсерной кислотой:

Схема

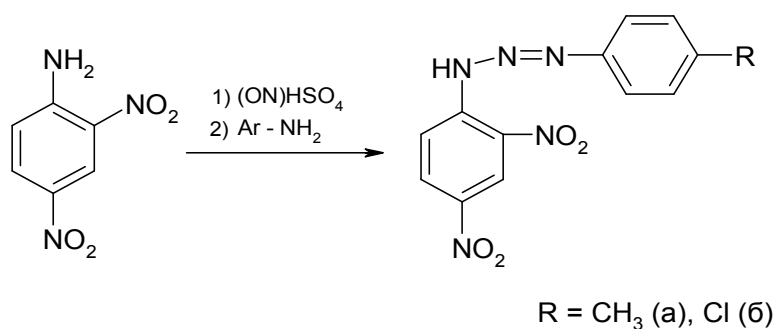


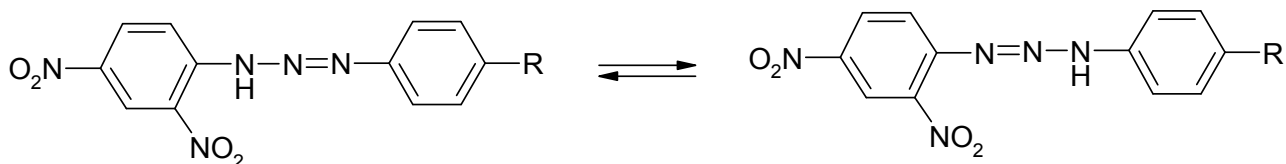
Таблица 5. Элементный состав, выходы, температуры плавления соединений **10а,б**

№ соед.	Выход %	Т. пл. °С	Найдено %			Формула	Вычислено %		
			С	Н	Н		С	Н	Н
10а	52	152-154	52.25	4.01	23.40	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ O ₄	51.83	3.68	23.25
10б	59	164-166	45.06	2.66	21.40	C ₁₂ H ₈ ClN ₅ O ₄	44.81	2.51	21.77

Строение триазенов **10a,б** подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а состав — данными элементного анализа.

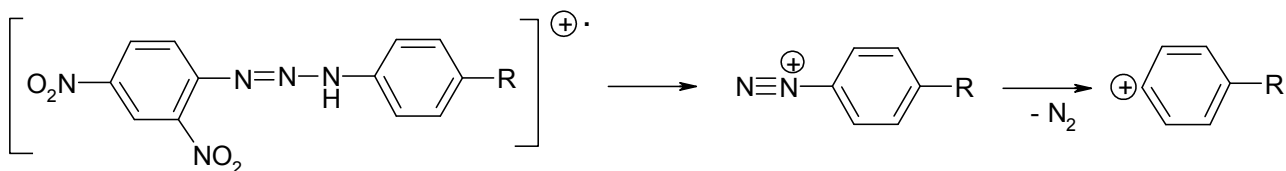
В ПМР-спектрах веществ **10a,б** в слабом поле (12.5; 13.6 м.д.) имеются два уширенных синглетных сигнала протонов триазенового фрагмента, что свидетельствует о существовании этих триазенов в двух таутомерных формах:

Схема



В масс-спектрах веществ **10a,б** интенсивность молекулярных ионов довольно низкая (2-7%), а среди осколочных ионов наиболее интенсивными являются ионы $m/z = 91$ (триазен **10a**) и $m/z = 111$ (триазен **10б**). Следовательно, деструкция молекулярных ионов триазенов **10a,б** протекает аналогично деструкции M^+ триазенов **8a-в**.

Схема



2.3.2 Внутримолекулярная циклизация

1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов

Триазены **10a,б** при нагревании в ДМСО в присутствии карбоната калия в течение нескольких часов при 100 °С превращались в соответствующие 1-арил-6-нитро-1Н-бензотриазолы **9a,б**

Схема

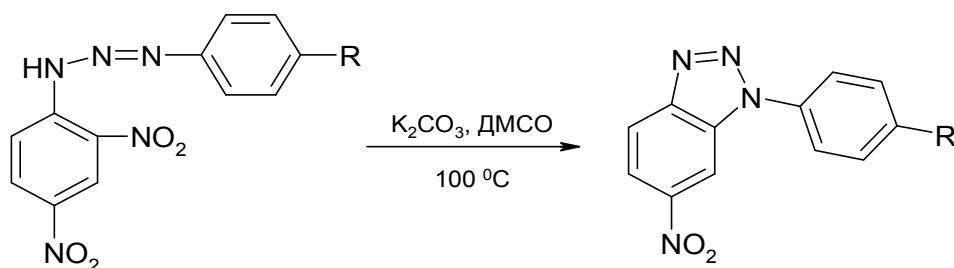
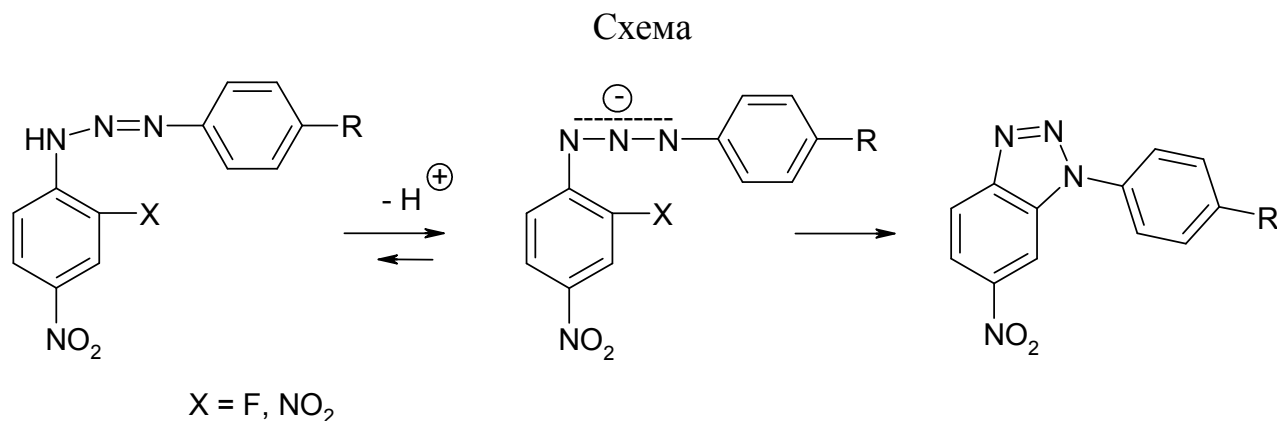


Таблица 6 Выходы, температуры плавления соединений **9б,в**

№ соед.	Выход %	Т. пл. °С	Найдено %			Формула	Вычислено %		
			С	Н	N		С	Н	N
9б	84	182-184	61.16	3.82	21.56	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₂	61.41	3.96	22.04
9в	62	232-234	52.09	2.63	20.13	C ₁₂ H ₇ ClN ₄ O ₂	52.48	2.57	20.40

Очевидно, замещение фторид-иона в субстратах **8а-в** или нитрит-иона в триазах **10а,б** протекает по сходным механизмам и включает предварительное депротонирование исходных триазенов:

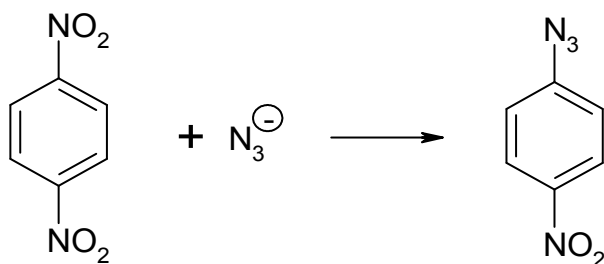


Кинетические измерения констант скоростей реакций, проведенные для циклизаций соединений **8б,в** в соединения **9а,б** и соединений **10а,б** в соединения **10а,б** свидетельствуют о том, что внутримолекулярное нуклеофильное замещение фтора протекает значительно быстрее, чем замещение нитрогруппы (**8б** → **9а** - $k = 28.95 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$; **8в** → **9б** - $k = 16.22 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$; **10а** → **9а** - $k = 0.02 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$; **10б** → **9б** - $k = 0.80 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$). По-видимому, нуклеофильная подвижность нитрогруппы в соединениях **10а,б** понижается из-за сопряжения депротонированного триазенового фрагмента с нитрогруппой.

В ряде случаев, например при нуклеофильном замещении в 4-нитропроизводных бензола азид-ионом, нитрогруппа оказывается более

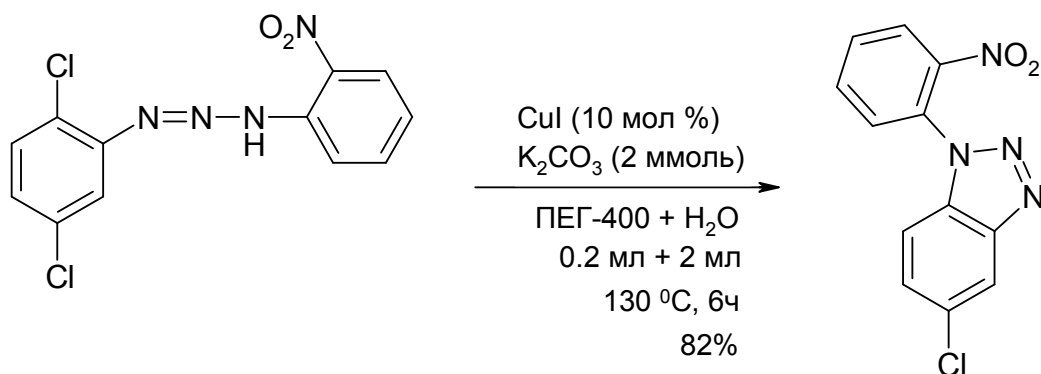
подвижной.

Схема



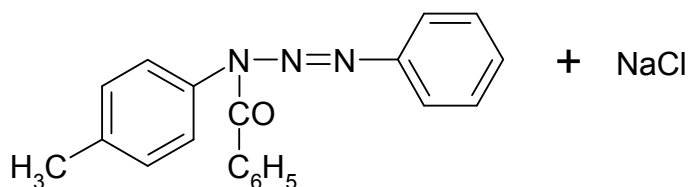
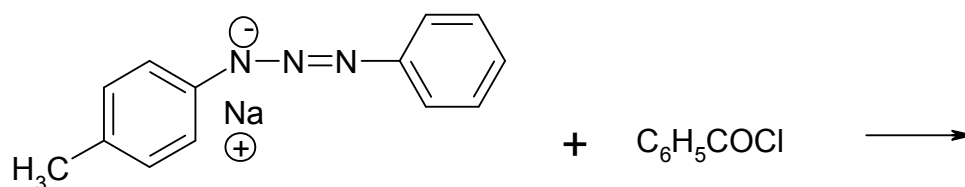
Найденные нами способы получения 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолов **9а,б** отличаются от описанных реакций, включающих формирование триазольного цикла путем кросс-сочетания (схема). Реакцией кросс-сочетания образуются триазолы, содержащие нитрогруппу в арильном, а не в бензоидном цикле.

Схема



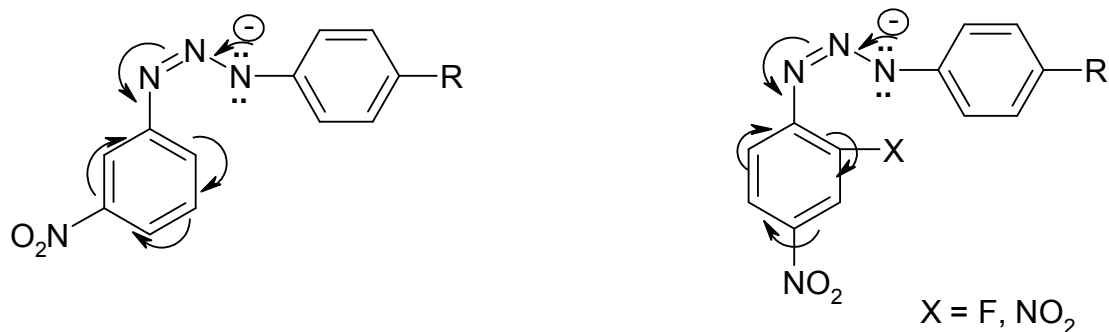
Обобщая изложенное в параграфах 1.1 — 1.3 можно констатировать, что нами разработаны достаточно удобные способы получения 1-арил-5-нитро-1H-бензотриазолы и 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолы. Следует заметить, что превращения триазенов **3** в триазолы **4**, как и триазенов **8,10** в триазолы **9** протекает в довольно жестких условиях. В литературных источниках показано, что межмолекулярное алкилирование и ацилирование 1,3-дизамещенных триазенов в большинстве случаев не требует нагревания и приводит к целевым продуктам с высоким выходом:

Схема



Сравнивая межмолекулярные реакции алкилирования и ацилирования 1,3-дизамещенных триазенов с реакциями внутримолекулярного замещения $3 \rightarrow 4$, $8,10 \rightarrow 9$ обнаруженные нами, можно объяснить меньшую скорость последних процессов тем, что депротонированный триазеновый фрагмент за счет положительного мезомерного эффекта дезактивирует арильный остаток, участвующий в гетероциклизации.

Схема



Выводы

1. Разработаны способы получения 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов, 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазенов и 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов.
2. Установлено, что большинство полученных триазенов существуют в двух таутомерных формах.
3. Установлено, что основным путем расщепления молекулярных ионов в масс-спектрах является путь, включающий образование катионов арилдиазония и далее арильных радикалов.
4. Найдено, что 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазены в присутствии оснований циклизуются в конденсированные 1-арил-5-нитро-1H-бензотриазолы путем внутримолекулярного замещения атома водорода.
5. Найдено, что 1-арил-3-(2-фтор-4-нитрофенил)триазены и 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазены при нагревании в ДМСО в присутствии карбоната калия циклизуются в конденсированные 1-арил-6-нитро-1H-бензотриазолы.
6. Найдено, что в реакциях внутримолекулярного нуклеофильного замещения фторид-иона или нитрит-иона при циклизации 1-арил-3-(3-нитрофенил)триазенов и 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов нуклеофильная подвижность фторид-иона превосходит нуклеофильную подвижность нитрит-иона.

Основное содержание НКР опубликовано в следующих сообщениях:

1. Калашникова, И.В. Синтез 1-арил-5-нитробензолтриазолов / Л.М. Горностаев, Н.А. Булгакова, И.В. Калашникова // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 9. С. 1375-1378
2. Калашникова, И.В. Синтез 1-арил-6-нитро-1*H*-бензотриазолов внутримолекулярной циклизацией 1-арил-3-(4-нитро-2-фторфенил) — и 1-арил-3-(2,4-динитрофенил)триазенов / Л.М. Горностаев, И.В. Калашникова // Химия гетероциклических соединений. 2018. Т. 54. № 8. С. 823-825

Основные результаты НКР доложены на конференциях

1. Калашникова, И.В. Новый способ синтеза 3-арилтриазолов / Л.М. Горностаев, Н.А. Булгакова, В.А. Пепеляев, И.В. Калашникова // Химическая наука и образование Красноярья: материалы I Научно-практической конференции. Красноярск, КГПУ им. В.П. Астафьева, 23-34 мая 2007. Красноярск, 2007. С. 62-66
2. Калашникова, И.В. Синтез арилтриазолов / Т.О. Пронина, О.Г. Алексеевич, И.В. Калашникова // Химическая наука и образование Красноярья: материалы III Научно-практической конференции. Красноярск, КГПУ им. В.П. Астафьева, 15-16 мая 2009. Красноярск, 2009. С. 67-69
3. Калашникова, И.В. Изучение скорости превращения *орто*-фтор-*пара*-нитрофенилтриазенов в арилнитрофенил[1,2-*d*]триазолы / Н.А. Булгакова, Ю.И. Мохова, И.В. Калашникова // Химическая наука и образование Красноярья: материалы IV Региональной научно-практической конференции. Красноярск, КГПУ им. В.П. Астафьева, 13-15 мая 2010. Красноярск, 2010. С. 87-89
4. Калашникова, И.В. Внутримолекулярная циклизация нитрофениларилтриазенов / Н.А. Булгакова, И.В. Кирдяшкина, И.В. Калашникова // Химическая наука и образование Красноярья: материалы V Региональной научно-практической конференции. Красноярск, КГПУ им. В.П. Астафьева, 12-13 мая 2011. Красноярск, 2011. С. 44-46

5. Калашникова, И.В. Новые способы получения арилнитротриазолов / Л.М. Горностаев, И.В. Калашникова // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XI Межрегиональной научно-практической конференции, посвященной 150-летию Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Красноярск, КГПУ им. В.П. Астафьева, 17-18 мая 2018. Красноярск, 2018. С. 66-70