

С. В. Чапышев*, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, С. М. Алдошин

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА
АСИММЕТРИЧНЫХ 2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИДИНОВ**

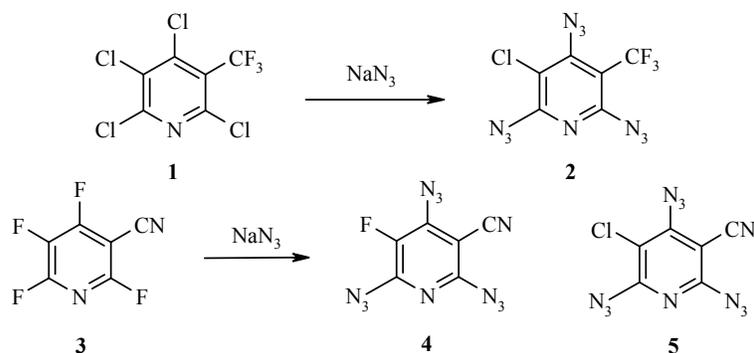
С использованием реакций 3-цианотетрафторпиридина и 3-трифторметилтетрахлорпиридина с азидом натрия синтезированы соответствующие 2,4,6-триазидо-3-фтор-5-цианопиридин и 2,4,6-триазидо-3-трифторметил-5-хлорпиридин. С помощью сравнительного РСА 2,4,6-триазидо-3-фтор-5-цианопиридина и его ранее известного 3-хлорзамещённого производного установлено, что геометрические параметры и реакционная способность азидных групп в асимметричных 2,4,6-триазидопиридинах зависят не только от положения этих групп в пиридиновом кольце, но и от их взаимной пространственной ориентации.

Ключевые слова: азиды, пиридины, энергоёмкие материалы, нуклеофильное замещение, РСА.

2,4,6-Триазидопиридины представляют большой интерес в качестве энергоёмких материалов и исходных соединений для синтеза полифункциональных пиридинов и высокоспиновых нитренов [1–6]. Первый представитель таких триазидов, 2,4,6-триазидо-3,5-дибромпиридин, был синтезирован в 1979 г. реакцией пентабромпиридина с азидом натрия и охарактеризован только с помощью элементного анализа и ИК спектроскопии [7]. С использованием аналогичных реакций соответствующих пергалогенированных пиридинов с азидом натрия были получены и охарактеризованы с помощью ИК, ЯМР ^{13}C и ^{19}F спектроскопии и масс-спектрометрии 2,4,6-триазидо-3-хлор-5-цианопиридин, 2,4,6-триазидо-3,5-дицианопиридин, 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридин и 2,4,6-триазидо-3,5-дифторпиридин [8–11]. Каждый из этих триазидов сыграл важную роль в целом ряде химических и фотохимических исследований. Так, например, исследования химических свойств 2,4,6-триазидопиридинов позволили обнаружить и детально изучить селективные реакции фотолиза, термолиза, восстановления, фосфорилирования и 1,3-диполярного циклоприсоединения по неэквивалентным азидным группам ароматических полиазидов, что тем самым привело к разработке методов синтеза большой серии новых соединений [7–19]. Низкотемпературный фотохимический синтез пиридил-2,4,6-тринитренов из 2,4,6-триазидопиридинов позволил впервые зарегистрировать спектры ЭПР и исследовать магнитные свойства тринитренов, имеющих основное септетное спиновое состояние [3–6].

Наиболее полную информацию о молекулярной и кристаллической структуре ароматических полиазидов получают из данных рентгеноструктурных исследований [20–26]. В частности, эти данные позволяют

надежно прогнозировать появление интересных магнитных свойств у кристаллических полиазидов после их УФ облучения [26]. Определение геометрических параметров азидных групп предоставляет ценную информацию о реакционной способности данных групп в реакциях фотолиза, термолиза, восстановления, фосфорилирования и 1,3-дипольного циклоприсоединения [12–18]. Однако из-за сложности выращивания монокристаллов ароматических полиазидов и их высокой чувствительности к воздействию рентгеновского излучения, к настоящему времени известны данные рентгеноструктурных исследований лишь для шести ароматических триазидов: 2,4,6-триазидо-*сим*-триазина, 2,5,8-триазидо-*сим*-гептазина, 2,4,6-триазидопиримидина, 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина, 2,4,6-триазидо-3,5-дицианопиридина и 2,4,6-триазидо-3-трифторметил-5-хлорпиридина [20–25]. При этом синтез и спектральные характеристики последнего триазидо описаны не были. Особенно трудно вырастить монокристаллы 2,4,6-триазидопиридинов, имеющих два разных заместителя в положениях 3 и 5 пиридинового кольца. Так, до последнего времени никак не удавалось вырастить монокристалл 2,4,6-триазидо-3-хлор-5-цианопиридина, синтезированного еще в 1993 г. [9].



В настоящей работе сообщается о синтезе и спектральных характеристиках двух новых триазидов, 2,4,6-триазидо-3-трифторметил-5-хлорпиридина (**2**) и 2,4,6-триазидо-3-фтор-5-цианопиридина (**4**), а также приводится сравнительный анализ молекулярной и кристаллической структуры триазидо **4** и его ранее известного 3-хлорзамещённого производного **5**.

По аналогии с синтезом триазидо **5**, реакции 3-трифторметилтетра-хлорпиридина (**1**) и 3-цианотетрафторпиридина (**3**) с четырёхкратным мольным избытком NaN_3 проводили в 10% водном ацетоне при комнатной температуре. Контроль за ходом реакций с помощью ТСХ показал, что полное превращение исходных соединений **1** и **3** в конечные продукты реакции протекало, соответственно, за 1 и 8 ч. Согласно данным элементного анализа и спектральных исследований, полученные новые соединения являются триазидоами **2** и **4**, выход которых составил 95 и 96% соответственно.

Ранее сообщалось, что полное превращение 3-цианотетрахлорпиридина в триазид **5** при взаимодействии с NaN_3 в водном ацетоне при комнатной температуре протекало за 30 мин [9]. Для получения 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина из пентахлорпиридина требовалось непродолжительное нагревание реакционной смеси до 30 °С [12], тогда как замещение трёх атомов фтора в пентафторпиридине на азидогруппы, дающее 2,4,6-триазидо-3,5-дифторпиридин, достигалось только после длительного (48 ч) кипячения реакционной смеси [8]. В соответствии с этими данными, хлорид **1** по своей способности замещать три атома хлора на азидогруппы в реакции с NaN_3 занимает промежуточное место между 3-цианотетрахлорпиридином и пентахлорпиридином. По своей реакционной способности по отношению к NaN_3 фторид **3** намного превосходит пентафторпиридин, но заметно уступает 3-цианотетрахлорпиридину.

Подобно триазиду **5**, триазиды **2** и **4** являются относительно безопасными соединениями, проявляющими низкую чувствительность к удару и трению. ИК и УФ спектры триазидов **2** и **4** лишь незначительно отличаются от аналогичных спектров других, ранее изученных, 2,4,6-триазидопиридинов [9–12]. В масс-спектрах электронного удара триазидов **2** и **4** наблюдаются пики молекулярных ионов и продуктов глубокого распада молекул, что указывает на очень низкую стабильность ионов $[\text{M}-\text{N}_2]$, $[\text{M}-2\text{N}_2]$ и $[\text{M}-3\text{N}_2]$ и высокую вероятность взрывного разложения данных триазидов под действием сильного удара [1].

Важную информацию о строении 2,4,6-триазидопиридинов предоставляют данные спектроскопии ЯМР ^{13}C . Так, ранее сообщалось, что сигналы атомов углерода пиридинового кольца в спектрах ЯМР ^{13}C 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина и его 5-цианозамещённого производного **5**, соответственно, проявляются при 110.9 (C-3,5), 144.6 (C-4), 148.7 (C-2,6) и 87.9 (C-5), 107.9 (C-3), 149.0 (C-4), 154.0 (C-2), 154.5 м. д. (C-6) [9, 12]. Согласно этим данным, замена атома хлора на цианогруппу в 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридине вызывает сдвиги сигналов атомов углерода пиридинового кольца $\Delta\delta$: +5.3 (C-2), -3.0 (C-3), +4.4 (C-4), -23.0 (C-5) и +5.8 м. д. (C-6). Такие же по знаку и близкие по значению сдвиги можно было ожидать и при замене атома фтора на цианогруппу в 2,4,6-триазидо-3,5-дифторпиридине, дающему сигналы при 138.7 (C-3,5), 135.0 (C-4) и 147.2 м. д. (C-2,6) [8]. Между тем, сигналы атомов углерода пиридинового кольца в спектре ЯМР ^{13}C триазиды **4** проявляются при 87.2 (C-5), 139.1 (C-3), 141.8 (C-4), 145.6 (C-2) и 152.1 м. д. (C-6), что соответствует $\Delta\delta$: -1.6 (C-2), +0.4 (C-3), +6.8 (C-4), -51.5 (C-5) и +4.9 м. д. (C-6). Заметно разные по знаку и значению эффекты экранирования атомов углерода в положениях 2, 3, 5 и 6 пиридинового кольца триазидов **4** и **5** указывают на то, что данные соединения, по-видимому, имеют разную пространственную ориентацию γ -азидных групп по отношению к цианогруппе даже в растворах. Очевидно, из-за присутствия объёмного атома хлора в *орто*-положении, γ -азидная группа триазиды **5** в большей степени выходит из плоскости пиридинового кольца и повернута в сторону менее объёмной цианогруппы, отчасти экранируя атом C-5 ($\Delta\delta$ всего лишь -23.0 м. д.) и дезэкранируя атом C-3 ($\Delta\delta = -3.0$ м. д.). Напротив, γ -азидогруппа триазиды **4**

сильнее сопряжена с пиридиновым кольцом и повернута в сторону небольшого по объёму атома фтора, дезэкранируя атом С-5 ($\Delta\delta = -51.5$ м. д.) и экранируя атом С-3 ($\Delta\delta = +0.4$ м. д.). Как показали недавние исследования, энергия активации вращения азидной группы вокруг связи С–N(3) в *орто*-незамещённых азидопиридинах достигает 7 ккал/моль и может быть очень высокой для *орто*-дизамещённых производных [27].

В полном соответствии с выводами спектроскопии ЯМР ^{13}C триазиды **4** и **5** имеют, по данным РСА, разную пространственную ориентацию γ -азидных групп по отношению к цианогруппам (рис. 1). В молекуле триазида **5** торсионный угол С(4)С(3)N(2)N(3), характеризующий степень отклонения γ -азидной группы от плоскости пиридинового кольца, составляет 9.7° . Испытывающие меньшие стерические препятствия со стороны *орто*-заместителей α -азидные группы триазида **5** в меньшей степени отклоняются от плоскости кольца. Их торсионные углы N(1)C(1)N(5)N(6) и N(1)C(5)N(8)N(9), равны 5.7 и -2.8° соответственно. В молекуле триазида **4**, имеющей менее объёмные заместители в β -положениях пиридинового кольца, торсионные углы С(4)С(3)N(2)N(3), N(1)C(1)N(5)N(6) и N(1)C(5)N(8)N(9) примерно одинаковы и, соответственно, равны 2.5 , 2.4 и 2.6° . Наиболее важную информацию о химических и фотохимических свойствах 2,4,6-триазидопиридинов можно получить из анализа длин связей и валентных углов в их азидных группах. Так, ранее было установлено, что реакционная способность азидогрупп по отношению к диполярофилам и восстановителям тем выше, чем меньше их валентный

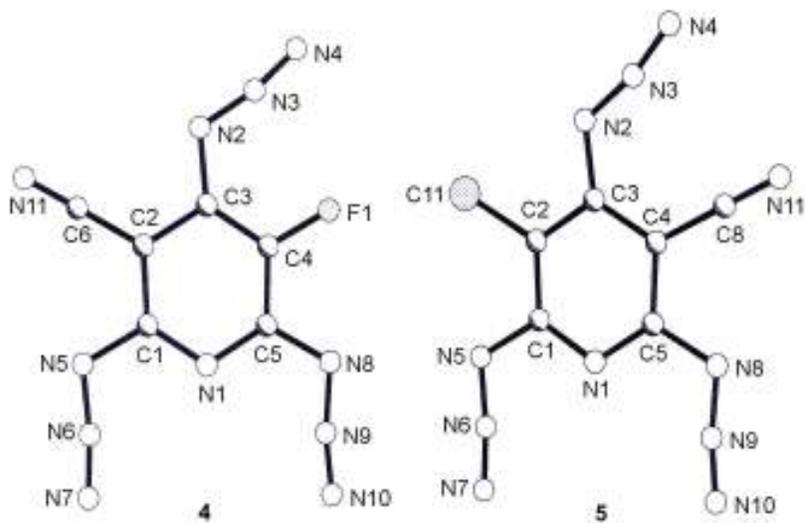


Рис. 1. Молекулярные структуры триазидов **4** и **5**

угол NNN [14, 18]. Кроме того, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения подчиняются орбитальному контролю и протекают по азидным группам с наиболее высокой плотностью граничных орбиталей: ВЗМО в реакциях с электронодефицитными диполярофилами и НСМО в реакциях с богатыми электронами диполярофилами. Квантово-химические расчёты показали, что в молекулах 2,4,6-триазидопиридинов наиболее высокая плотность ВЗМО сосредоточена на азидных группах в положениях 2 и 6 пиридинового кольца, тогда как азидные группы в положениях 2 и 4 пиридинового кольца имеют наиболее высокую плотность НСМО [13–18].

Между тем, реакции триазида **5** с электроноизбыточными диполярофилами протекали селективно по γ -азидной группе [9–15]. По данным РСА (таблица), в молекуле триазида **5** γ -азидная группа почти на 5° сильнее изогнута по сравнению с α -азидной группой в положении 2 пиридинового кольца и поэтому имеет существенно меньшую (на ~ 5 ккал/моль по оценкам квантово-химических расчётов [14]) энергию активации в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Меньшую селективность следует ожидать в реакциях триазида **4** с богатыми электронами диполярофилами, γ -азидная группа которого всего лишь на 0.6° сильнее изогнута по сравнению с α -азидной группой в положении 2 пиридинового кольца. Напротив, при взаимодействии триазидов **4** и **5** с электронодефицитными диполярофилами более высокую селективность реакций следует ожидать уже для триазида **4**, α -азидные группы которого более заметно (на 2.6°) различаются степенью изгиба. При этом более реакционноспособной должна быть азидная группа в положении 2 пиридинового кольца триазида **4**, валентный угол которой равен $170.2(3)^\circ$. В молекуле триазида **5** валентные углы азидных групп в положениях 2 и 6 пиридинового кольца, соответственно, равны $172.8(3)$ и $171.4(3)^\circ$, поэтому несколько более высокую реакционную способность по отношению к электронодефицитным диполярофилам следует ожидать от азидной группы

Геометрические параметры азидогрупп в молекулах триазидов **4** и **5**

Связь	$d, \text{Å}$		Валентный угол	$\omega, \text{град.}$	
	Триазад 4	Триазад 5		Триазад 4	Триазад 5
C(3)–N(2)	1.402(4)	1.395(4)	C(3)–N(2)–N(3)	117.4(3)	119.1(2)
C(1)–N(5)	1.404(4)	1.405(3)	C(1)–N(5)–N(6)	113.3(3)	112.6(2)
C(5)–N(8)	1.389(4)	1.404(4)	C(5)–N(8)–N(9)	114.3(3)	113.8(2)
N(2)–N(3)	1.259(4)	1.252(3)	N(2)–N(3)–N(4)	169.6(3)	167.9(3)
N(5)–N(6)	1.257(3)	1.254(4)	N(5)–N(6)–N(7)	172.8(3)	172.8(3)
N(8)–N(9)	1.269(4)	1.263(4)	N(8)–N(9)–N(10)	170.2(3)	171.4(3)
N(3)–N(4)	1.120(4)	1.115(4)	Торсионный угол	$\phi, \text{град.}$	
N(6)–N(7)	1.119(4)	1.114(3)	C(4)–C(3)–N(2)–N(3)	2.5	9.7
N(9)–N(10)	1.111(3)	1.122(4)	N(1)–C(1)–N(5)–N(6)	2.4	5.7
			N(1)–C(5)–N(8)–N(9)	2.6	–2.8

в положении 6 пиридинового кольца данного соединения. Направление наиболее предпочтительного циклоприсоединения диполярофилов к α -азидным группам триазидов **4** и **5** зависит от ориентации γ -азидных групп в молекулах данных соединений. Наименьший валентный угол всегда имеет та из α -азидных групп асимметричных 2,4,6-триазидопиридинов, по отношению к которой γ -азидная группа занимает *син*-ориентацию. Это, в частности, верно и для ранее изученного с помощью РСА триазида **2** [25].

Ранее было показано, что фотолиз 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина протекает селективно, давая преимущественно триплетный пиридил-2-нитрен на начальной стадии фотохимической реакции [3, 16]. Более сложный случай представляет собой фотолиз асимметричных триазидов **4** и **5**, первичными продуктами которого могут быть изомерные триплетные пиридил-2-, пиридил-4- и пиридил-6-нитрены. Оценить предпочтительность фотолиза тех или иных азидных групп соединений **4** и **5** можно из анализа длин связей N–N(2) в их азидогруппах. Как видно из данных таблицы, в молекулах триазидов **4** и **5** наименее прочные связи N–N(2) имеют α -азидные группы, по отношению к которым γ -азидные группы занимают *син*-ориентацию. В молекуле триазида **5** γ -азидная группа имеет наиболее прочную связь N–N(2), тогда как в молекуле триазида **4** самая короткая связь N–N(2) наблюдается у α -азидной группы в положении 6 пиридинового кольца. Эти данные позволяют предположить, что главными первичными продуктами фотолиза триазидов **4** и **5** должны быть соответствующие триплетные 4,6-диазидо-3-фтор-5-цианопиридил-2-нитрен и 2,4-диазидо-3-хлор-5-цианопиридил-6-нитрен.

Фрагменты кристаллических структур триазидов **4** и **5** показаны на рис. 3 и 2. Молекулы триазида **5** упакованы в стопки вдоль оси *c*, расстояние между плоскостями пиридиновых циклов в стопках равно 3.27 Å. Между молекулами каждой стопки, связанными плоскостью скользящего отражения *c*, наблюдаются сокращенные межмолекулярные контакты (СММК) N(5)···C(6') 3.25 и C(5)···C(11') 3.40 Å. Энергия кристаллической решетки составляет –28.5 ккал/моль, энергия межмолекулярных взаимодействий ($E_{\text{ММВ}}$) в стопках равна –8.3 ккал/моль. Основной вклад в энергию упаковки вносит $E_{\text{ММВ}}$ между стопками молекул, связанными осью второго порядка (–12.2 ккал/моль), притом взаимодействующие молекулы триазида имеют многочисленные ван-дер-ваальсовы контакты C(6)···C(6') 3.17, C(5)···N(8') и N(8)···C(5') 3.22, C(4)···C(6') и C(6)···C(4') 3.34 Å. В слое, в котором молекулы соседних стопок лежат в одной плоскости (рис. 2), энергия невалентных взаимодействий между молекулами А и В (СММК N(7)···C(11') и C(11)···N(7') 3.20 Å) составляет –1.9, а между молекулами А и С (СММК N(9)···N(11') и N(11)···N(9') 3.04 Å) равна –0.9 ккал/моль. Энергия межмолекулярных взаимодействий молекул триазида (А и D, А и Е), связанных трансляциями вдоль оси *b* и имеющих между собой межмолекулярные контакты N(4)···N(7') 3.03 Å, составляет –0.9 ккал/моль.

Расстояния между плоскостями пиридиновых циклов молекул триазида **4** в стопках равны 3.28 и 3.29 Å. Между молекулами каждой стопки, связанными центром инверсии, наблюдаются СММК: C(1)···C(1') 3.29,

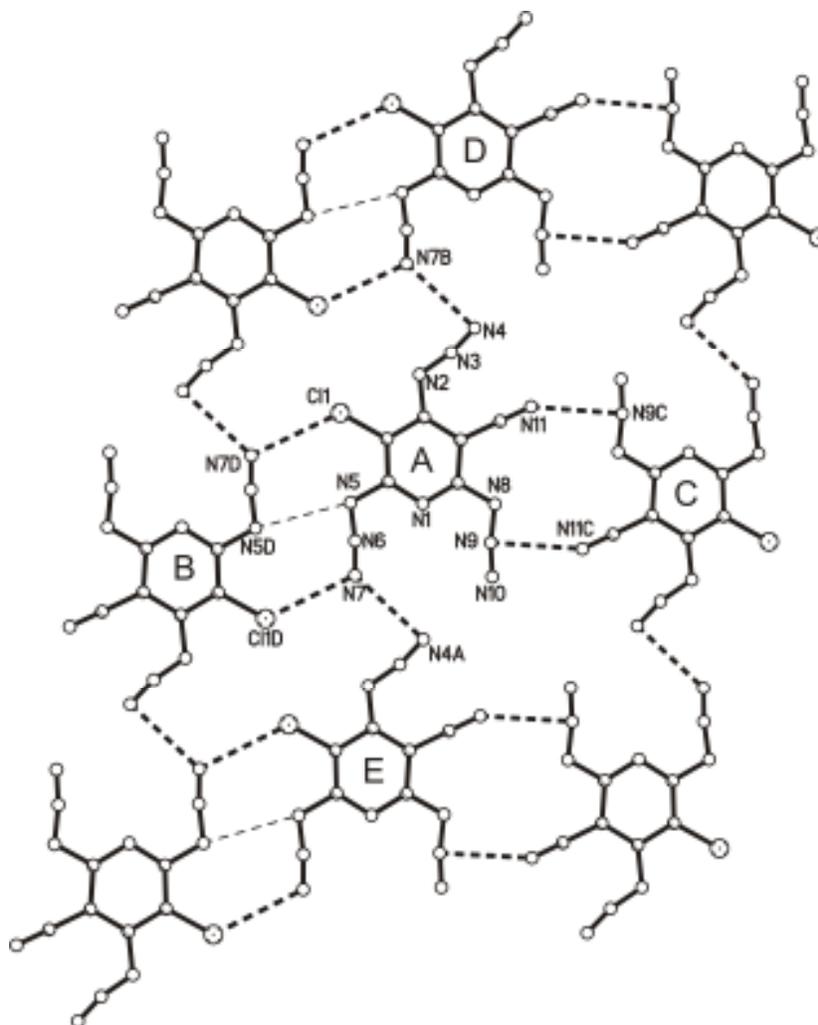


Рис. 2. Фрагмент слоя в кристаллической структуре триазида 5 (СММК показаны жирным штрихом)

$C(3) \cdots C(5')$ и $C(5) \cdots C(3')$ 3.28 Å. Энергия кристаллической решетки составляет -31.8 ккал/моль, причём основной вклад в нее вносят E_{MMB} в стопках, равные -15.7 и -16.7 ккал/моль. В слое, в котором молекулы соседних стопок лежат со сдвигом перпендикулярно плоскости цикла на 0.5 Å (рис. 3), энергия невалентных взаимодействий между молекулами А и В (СММК $F(1) \cdots F(1')$ 2.71 Å) составляет -2.6 ккал/моль, а между молекулами А и С (СММК $N(7) \cdots N(11')$ и $N(11) \cdots N(7')$ 3.14 Å) равна -2.1 ккал/моль. Энергии межмолекулярных взаимодействий между молекулами А и D, имеющими межмолекулярные контакты $N(10) \cdots N(10')$ 2.98, $N(7) \cdots N(10')$ и $N(10) \cdots N(7')$ 3.13 Å, а также между молекулами А и Е (СММК $N(4) \cdots N(11')$ и $N(11) \cdots N(4')$ 3.07 Å) примерно в два раза ниже и, соответственно, равны -1.2 и -1.1 ккал/моль.

молекул высокоспиновых нитренов.

Таким образом, в настоящей работе разработан метод синтеза и изучены спектральные свойства двух новых представителей асимметричных 2,4,6-триазидопиридинов, содержащих три неэквивалентных азидогруппы в пиридиновом кольце. С помощью сравнительного РСА триазидов **4** и **5** установлено, что геометрические параметры и реакционная способность азидных групп данных соединений зависят не только от положения этих групп в пиридиновом кольце, но и от взаимной пространственной ориентации азидных групп, которая, в свою очередь, определяется размером заместителей в β -положениях пиридинового кольца асимметричных 2,4,6-триазидопиридинов. Во всех таких триазидах γ -азидная группа всегда занимает *син*-ориентацию по отношению к наименее объёмному *орто*-заместителю, а две α -азидогруппы всегда принимают *син*-ориентацию по отношению друг к другу. γ -Азидогруппы 2,4,6-триазидопиридинов имеют наименьшие валентные углы и наименьшую энергию активации во всех реакциях (1,3-диполярного циклоприсоединения и восстановления), переходные состояния которых характеризуются сильным изгибом цепи атомов NNN. Из двух α -азидогрупп асимметричных 2,4,6-триазидопиридинов, наименьший валентный угол NNN и наименее прочную связь N–N(2) имеет азидогруппа, по отношению к которой γ -азидная группа находится в *син*-ориентации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе Perkin–Elmer FTIR-2000 в микрокристаллической пленке, УФ спектры – на приборе Beckman DU-7 HS в MeOH. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе Bruker AMX-400 (100 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт TMS. Масс-спектры получали на приборе Finnigan MAT-90 с прямым вводом вещества в ионный источник, энергия ионизирующих электронов (ЭУ, 70 эВ), ток эмиссии 150 мкА, температура 50–100 °С. Контроль за реакциями осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Рентгенодифракционный эксперимент проводили на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Bruker AXS P-4 (графитовый монохроматор, MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 35 сильным отражениям, найденным в диапазоне углов θ от 10 до 15°. Структуры расшифровывали прямым методом. Позиции и тепловые параметры атомов уточняли в изотропном, а затем анизотропном приближении полноматричным МНК. Все расчёты выполняли, используя комплекс программ SHELXTL [30].

2,4,6-Триазидо-3-хлор-5-цианопиридин (**5**) и исходные 3-трифторметилтетра-хлорпиридин (**1**) и 3-цианотетрафторпиридин (**3**) получали по описанным методикам [9, 28, 29].

2,4,6-Триазидо-3-трифторметил-5-хлорпиридин (2). К 2.85 г (10 ммоль) соединения **1** в 100 мл ацетона добавляют 2.6 г (40 ммоль) азида натрия в 10 мл воды, перемешивают 1 ч при комнатной температуре, растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, а к остатку добавляют 200 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Триазид **2** получают в виде игольчатых кристаллов светло-жёлтого цвета. Выход 2.89 г (95%), т. пл. 62–63 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2147, 2089, 1559, 1417, 1373, 1285, 1250, 1162, 1137, 1078, 1007, 939, 841, 796, 764, 744, 715, 688, 668, 617, 542, 525.

УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 338 (3.86), 251 (4.68). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 153.4 (C-2); 150.3 (C-6); 147.0 (C-4); 121.6 (CF_3 , $^1J_{\text{C-F}} = 275$); 110.9 (C-5); 105.3 (C-3, $^2J_{\text{C-F}} = 43$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 [$\text{M}]^+$ (5), 121 (10), 99 (5), 89 (8), 87 (25), 73 (10), 69 (100), 47 (7). Найдено, %: C 23.78; Cl 11.56; F 18.85; N 45.81. $\text{C}_6\text{ClF}_3\text{N}_{10}$. Вычислено, %: C 23.66; Cl 11.64; F 18.71; N 45.99.

2,4,6-Триазидо-3-фтор-5-цианопиридин (4). К 1.76 г (10 ммоль) соединения **3** в 100 мл ацетона добавляют 2.6 г (40 ммоль) азида натрия в 10 мл воды, перемешивают 8 ч при комнатной температуре, растворитель отгоняют при комнатной температуре в вакууме, к остатку добавляют 200 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Триазид **4** получают в виде игольчатых бесцветных кристаллов. Выход 2.35 г (96%), т. пл. 76–77 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2231, 2146, 2099, 1589, 1562, 1452, 1417, 1383, 1278, 1222, 1149, 1062, 956, 933, 814, 752. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 336 (4.16), 258 (4.60). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 152.1 (C-6); 145.6 (C-2); 141.8 (C-4); 139.1 (C-3, $^1J_{\text{C-F}} = 252$); 110.4 (CN); 87.2 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 [$\text{M}]^+$ (40), 127 (5), 124 (25), 123 (100), 121 (8), 105 (8), 91 (50), 89 (5), 79 (40), 78 (8), 77 (42), 69 (10), 45 (40). Найдено, %: C 29.68; F 7.61; N 62.71. C_6FN_{11} . Вычислено, %: C 29.40; F 7.75; N 62.85.

Рентгено-структурный анализ соединения 4. C_6FN_{11} , M 245.17, размер монокристалла 0.4×0.2×0.1 мм, $T = 293$ К, сингония триклинная, $P-1$, $a = 6.943(1)$, $b = 7.715(1)$, $c = 9.596(2)$ Å; $\alpha = 74.41(1)^\circ$, $\beta = 79.09(1)^\circ$, $\gamma = 82.94(1)^\circ$, $V = 484.74(14)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.680$ г/см³, $\mu = 0.139$ мм⁻¹, область сканирования по $\theta = 2.23\text{--}24.99$, количество измеренных отражений 1563 ($R_{\text{int}} = 0.0389$), количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 863, число уточняемых параметров 163, GooF 0.993, R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$) 0.0505, R_1 по всем отражениям 0.1250.

Рентгено-структурный анализ 2,4,6-триазидо-3-хлор-5-цианопиридина (5). $\text{C}_6\text{ClN}_{11}$, $M = 261.62$, размер монокристалла 0.5×0.2×0.15 мм, $T = 200$ К, сингония моноклинная, $C2/c$, $a = 18.150(2)$, $b = 10.252(1)$, $c = 11.385(2)$ Å, $\beta = 102.26(1)^\circ$, $V = 2070.1(5)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1.679$ г/см³, $\mu = 0.372$ мм⁻¹, область сканирования по $\theta = 2.29\text{--}24.97$, количество измеренных отражений 12 693 ($R_{\text{int}} = 0.0257$), количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 1144, число уточняемых параметров 163, GooF 0.992, R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$) 0.0416, R_1 по всем отражениям 0.0783.

Полный набор кристаллографических данных, а также CIF-файлы соединений **4** (CCDC 678769) и **5** (CCDC 678768) переданы на хранение в Кембриджский центр кристаллографии и могут быть бесплатно получены на интернет-ресурсе: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-91330-НННО).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. М. Михайлов, С. В. Чапышев, В. В. Неделько, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2034 (2009).
2. S. V. Chapyshev, *Synlett*, 1 (2009).
3. S. V. Chapyshev, R. Walton, J. A. Sanborn, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1580 (2000).
4. Е. Я. Misochko, А. В. Akimov, S. V. Chapyshev, *J. Chem. Phys.*, **129**, 174510 (2008).
5. S. V. Chapyshev, D. Grote, C. Finke, W. Sander, *J. Org. Chem.*, **73**, 7045 (2008).
6. S. V. Chapyshev, P. Neuhaus, D. Grote, W. Sander, *J. Phys. Org. Chem.*, **23**, 340 (2010).

7. С. Д. Мощицкий, Ф. Ф. Зейкань, А. Ф. Павленко, В. П. Кухарь, *ХГС*, 1492 (1979). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **15**, 1197 (1979)].
8. С. В. Чапышев, *ХГС*, 1056 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 968 (2001)].
9. С. В. Чапышев, *ХГС*, 1650 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 1426 (1993)].
10. S. V. Chapyshev, T. Ibata, *Heterocycles*, **36**, 2185 (1993).
11. С. В. Чапышев, У. Бергштрассер, М. Региц, *ХГС*, 67 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 59 (1996)].
12. S. V. Chapyshev, *Mendeleev Commun.*, **9**, 164 (1999).
13. С. В. Чапышев, В. М. Анисимов, *ХГС*, 1521 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 1315 (1997)].
14. С. В. Чапышев, *ХГС*, 1497 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 1289 (2000)].
15. С. В. Чапышев, *ХГС*, 935 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 861 (2001)].
16. S. V. Chapyshev, R. Walton, P. M. Lahti, *Mendeleev Commun.*, **10**, 187 (2000).
17. С. В. Чапышев, *ХГС*, 87 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 83 (2003)].
18. S. V. Chapyshev, M. S. Platz, *Mendeleev Commun.*, **11**, 56 (2001).
19. S. V. Chapyshev, *Mendeleev Commun.*, **9**, 166 (1999).
20. E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013 (1998).
21. D. R. Miller, D. C. Swenson, E. G. Gillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5372 (2004).
22. C. Ye, H. Gao, J. A. Boatz, G. W. Drake, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7262 (2006).
23. С. И. Кузина, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, С. В. Чапышев, А. И. Михайлов, С. М. Алдошин, *ДАН*, **418**, 341 (2008).
24. С. И. Кузина, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, А. И. Михайлов, С. В. Чапышев, С. М. Алдошин, *Журн. физ. химии*, **82**, 2081 (2008).
25. С. М. Алдошин, Д. В. Корчагин, К. В. Боженко, Г. В. Шилов, С. В. Чапышев, *Изв. АН, Сер. физ.*, **72**, 1254 (2008).
26. С. В. Чапышев, В. Ф. Лавицкий, А. В. Акимов, Е. Я. Мисочко, А. В. Шастин, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, С. М. Алдошин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 513 (2008).
27. R. H. Abu-Eittah, M. K. Khedr, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **822**, 74 (2007).
28. А. М. Сипягин, Б. В. Кунченко, *ХГС*, 657 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 576 (1994)].
29. А. М. Сипягин, И. В. Ефремов, *ХГС*, 1088 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 937 (1996)].
30. G. M. Sheldrick, *SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

Институт проблем химической физики РАН,
пр. академика Семенова, 1,
Черноголовка 142432, Московская обл., Россия
e-mail: chap@icp.ac.ru

Поступило 21.12.2010