



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК 547.792; 66.095.253

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.028



ФУНКЦИОнализированные производные 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она

Константин Константинович Босов¹, Ирина Александровна Крупнова²,
Екатерина Валерьевна Пивоварова³, Геннадий Тимофеевич Суханов⁴,
Анна Геннадьевна Суханова⁵, Юлия Вадимовна Филиппова⁶

1, 2, 3, 4, 5, 6 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск, Россия

¹ kosmos070@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8174-5626>

² irinka-krupnova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0833-7129>

³ pivovarova.ekaterina@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9806-0770>

⁴ suhanovlab7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1245-1549>

⁵ nika7_anna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5124-3796>

⁶ filippova-yulia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-3140>

Аннотация. Интерес к пятичленным гетероциклическим соединениям 1,2,4-триазолового ряда, с одной стороны, обусловлен наличием нескольких реакционных центров в молекуле стартового триазолового синтона, что позволяет рассматривать такие структуры в качестве эффективного строительного блока при синтезе новых производных на их основе. С другой стороны, систематические исследования позволили обнаружить широкий спектр практически полезных и уникальных свойств указанного класса соединений и сделать их достаточно ценными объектами для использования в различных областях науки и техники. Поэтому исследования, направленные на создание новых производных 1,2,4-триазолового ряда, изучение их реакционной способности и свойств являются весьма актуальными и перспективными. В представленной работе осуществлен синтез ранее неизвестных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-оновых производных, содержащих в своей структуре различные реакционноспособные функциональные группы в ряду: пропаргильная, цианометильная и аллилная. В основе создания функционализированных триазолоновых производных лежит реакция алкилирования активированной солевой формы 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-онового синтона различным типом алкилирующего агента (пропаргилбромид, хлорацетонитрил, аллилбромид) в среде полярного апротонного растворителя в присутствии органического катализатора. Структура полученного ряда новых функционализированных производных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она надежно подтверждена с помощью комплексного исследования спектральными методами анализа (¹H, ¹³C ЯМР- и ИК-спектроскопией). Методами ДСК и ТГА изучены термические свойства целевых продуктов. Введение в базовую структуру 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она новых достаточно реакционноспособных центров различного строения позволяет изменять физико-химические характеристики, расширять синтетический потенциал полученных соединений и делает их привлекательными объектами органического синтеза для создания новых потенциально биологически активных молекул.

Ключевые слова: 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-он, натриевая соль 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она, хлорацетонитрил, пропаргилбромид, аллилбромид, реакция алкилирования, функциональный алкилирующий агент, нуклеофильное замещение.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках «базового» бюджетного финансирования (код научной темы FUFЕ-2024-0007, номер госрегистрации проекта № 124021200029-1) при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Для цитирования: Функционализированные производные 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она / К. К. Босов [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 186–195. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.028, EDN: <https://elibrary.ru/VJSBLH>.

Original article

FUNCTIONALIZED DERIVATIVES OF 2-METHYL-5-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-3-ONE

Konstantin K. Bosov ¹, Irina A. Krupnova ², Ekaterina V. Pivovarova ³,
Gennady T. Sukhanov ⁴, Anna G. Sukhanova ⁵, Yulia V. Filippova ⁶

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Barnaul, Russia

¹ kosmos070@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8174-5626>

² irinka-krupnova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0833-7129>

³ pivovarova.ekaterina@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9806-0770>

⁴ suhanovlab7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1245-1549>

⁵ nika7_anna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5124-3796>

⁶ filippova-yulia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-3140>

Abstract. The interest in five-membered heterocyclic compounds of the 1,2,4-triazole series arises from the presence of several reaction sites in the molecule of the starting triazole synthon, allowing these structures to be considered as an effective building block in the synthesis of new derivatives from them, on one hand. On the other hand, systematic studies have revealed a wide range of practically useful and unique properties of the said class of compounds, making them quite valuable objects for use in various science and technology fields. Therefore, the research towards designing new 1,2,4-triazole derivatives and investigating their reactivity and properties is very relevant and promising. The present study synthesized never-before-seen 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one derivatives structurally bearing various reactive functional groups such as the propargyl, cyanomethyl and allyl. The creation of functionalized triazolone derivatives relies on the alkylation reaction of the activated salt form of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one synthon with different types of alkylating agent (propargyl bromide, chloroacetonitrile, allyl bromide) in a polar aprotic solvent over an organic catalyst. The structure of the obtained series of new functionalized derivatives of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one was reliably validated by comprehensive characterization using spectral analytical techniques (¹H, ¹³C NMR and IR spectroscopy). The thermal behavior of the target products was studied by DSC and TGA methods. Incorporating new, sufficiently reactive sites of different nature into the basic structure of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one can modify the physicochemical characteristics and expand the synthetic potential of the derived compounds, and makes them attractive substrates for organic synthesis to design new, potentially bioactive molecules.

Keywords: 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one, 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one sodium salt, chloroacetonitrile, propargyl bromide, allyl bromide, alkylation reaction, functional alkylating agent, nucleophilic substitution.

Acknowledgements: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project State Registration ID: 121061500029-7) using instrumentation provided by the Biysk Regional Center for Shared Use of Scientific Equipment of the SB RAS (IPCET SB RAS, Biysk).

For citation: Bosov, K.K., Krupnova, I.A., Pivovarova, E.V., Sukhanov, G.T., Sukhanova, A.G. & Filippova, Yu.V. (2024). Functionalized derivatives of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one. *Polzunovskiy vestnik*. (4), 186-195. (In Russ). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.028, EDN: <https://elibrary.ru/VJSBLH>.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря наличию широкого спектра практически важных и уникальных свойств азотсодержащие гетероциклические соединения вызывают значительный интерес исследователей в самых различных областях: фармацевтика [1], производство натуральных продуктов [2], химия полимеров [3], агрохимия [4], энергетические материалы [5] и др.

Нитропроизводные 1,2,4-триазола являются достаточно ценными и универсальными полупродуктами для органического синтеза, поскольку их структурные особенности обеспечивают возможность химической модификации

для получения функциональных материалов широкого назначения [6]. Преимуществом такого типа строительных элементов является наличие в молекуле большого числа реакционноспособных центров для введения различного типа заместителей и способность таких центров к функционализации за счет реакций электро- и нуклеофильного замещения [7–10].

Таким образом, с позиции фундаментальных исследований интерес к производным 1,2,4-триазола обусловлен широкими возможностями молекулярно-структурной модификации соединений на его основе, что, в свою очередь, открывает перспективы для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Помимо этого, исследования закономерностей и особенностей поведения триазоловых синтонов в малоизученных процессах их модификации представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения и остаются актуальными на сегодняшний день.

В качестве базовой структуры для последующей функционализации в представленной работе использовалось N-алкил замещенное нитропроизводное 1,2,4-триазола: 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-он. За последние десятилетия произведено множество структурных модификаций триазолонового гетероцикла, а его производные широко исследуются на предмет их биологической активности [11]. Такие исследования показывают, что молекулы, в составе которых имеется триазолоновый цикл, обладают различными видами биологической активности, включая противогрибковую, анитбактериальную, противотуберкулезную и др. [11–14]. Кроме того, наличие в структуре гетероцикла NO₂-группы в сравнении с 1,2,4-триазоловыми циклами, не имеющими нитрогруппы, демонстрирует большую эффективность и селективность таких структур в отношении различных этиологических агентов (патогенов) [15].

Наиболее известным и достаточно распространенным методом синтеза функциональных производных нитротриазолона является реакция алкилирования, которую проводят в различных средах [8, 10, 16–22]. В зависимости от условий реакции электрофильная атака соответствующим алкилирующим агентом может протекать как по атомам водорода нитротриазолонового цикла, так и по атому кислорода карбонильной группы [8, 10, 16–2].

Модификация молекулярной структуры 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она с использованием в качестве алкилирующих агентов галогенпроизводных, содержащих различный тип функциональной группы до наших исследований, не проводилась. В представленной работе осуществлен синтез ранее неизвестных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-оновых производных, содержащих в своей структуре различные реакционноспособные функциональные группы в ряду: пропаргильная, цианометильная и аллильная. Оценены термические свойства и подробно описаны спектральные характеристики, обеспечивающие надежное подтверждение структуры целевых модифицированных соединений.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) синтезированных соединений записывали с использованием Фурье-спектрометра Симекс ФТ-801 в таблетках KBr.

¹H и ¹³C ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker AV-400 с рабочей частотой 400 МГц и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C со-

ответственно. В качестве внутреннего стандарта использовали характеристичные сигналы растворителя ДМСО-d₆ (δ 2.5 м.д. для ядер ¹H и 39.9 м.д. для ядер ¹³C).

Оценку термических характеристик полученных соединений проводили с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (метод ДСК) и термогравиметрического анализа (метод ТГА). Эксперименты проводились на термоанализаторах «DSC822e» и «TGA/SDTA851e» в интервале температур от 25 °С до 500 °С. Скорость линейного нагрева исследуемого образца в потоке инертного газа (азот) составляла 10 °С/мин.

2-Метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-он (1).

Исходный 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-он получали согласно разработанному в ИПХЭТ СО РАН двухстадийному селективному методу [17], основанному на реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазола гидроксид-анионом с последующей нитрацией образованного на первой стадии 2-метил-1,2,4-триазол-5-она. Выход 84,0 %. T_{пл.} = 225÷229 °С. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 13.81 (уш. с, 1H, N4-H); 3.44 (с, 3H, N2-CH₃). ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 153.08 (C3=O); 146.07 (C5-NO₂); 32.87 (N2-CH₃). ИК, ν, см⁻¹: 2996, 2885, 2810, 2714, 1697, 1583, 1542, 1484, 1362, 1249, 1009, 791, 684.

Натриевая соль 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (2).

К 40 %-ной суспензии 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она в этаноле при 60 °С приливали 15 %-ный спиртовой раствор NaOH и перемешивали 30 мин. После охлаждения продукт отфильтровывали и высушивали при 80 °С до постоянной массы. Выход 89,8 %. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3.47 (с, 3H, N2-CH₃). ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д.: 163.41 (C3=O); 158.56 (C5-NO₂); 32.04 (N2-CH₃). ИК, ν, см⁻¹: 1636, 1553, 1497, 1457, 1391, 1296, 1235, 1010, 808, 684.

Все другие химические вещества приобретены у коммерческих поставщиков и использовались без дополнительной очистки.

Общая методика синтеза функционализированных производных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (6–8). Раствор, состоящий из натриевой соли 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (5 ммоль), соответствующего алкилирующего агента в исследованном ряду (5 ммоль), тетрабутиламмония бромистого (ТБАБ, 0,5 ммоль) и диметилформамида (ДМФА, 10 мл), выдерживали при 80 °С в течение 24 ч.

При использовании в качестве алкилирующего агента пропаргилбромида или ал-

лилбромиды после удаления растворителя при пониженном давлении твердый остаток обрабатывали диэтиловым эфиром с последующим удалением растворителя из экстракта.

При использовании в реакции хлорацетонитрила после удаления растворителя при пониженном давлении остаток обрабатывали водой и отфильтровывали.

Полученный продукт высушивали в вакууме при 60 °С до постоянной массы.

2-Метил-5-нитро-4-проп-2-инил-1,2,4-триазол-3-он (6). Выход 80,1 %. $T_{пл.} = 102\div 106$ °С. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.73 (с, 2H, $N4-CH_2$); 3.53 (с, 3H, $N2-CH_3$); 3.41 (с, 1H, $\equiv CH$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 151.50 ($C3=O$); 143.99 ($C5-NO_2$); 77.56 ($-C\equiv CH$); 75.79 ($-C\equiv CH$); 34.05 ($N2-CH_3$); 33.63 ($N4-CH_2$). ИК, ν , cm^{-1} : 3242, 3109, 2941, 2128, 1720, 1550, 1526, 1433, 1368, 1262, 1185, 1022, 961, 725, 677.

2-(1-Метил-3-нитро-5-оксо-1,2,4-триазол-4-ил)-ацетонитрил (7). Выход 68,4 %. $T_{пл.} = 154\div 157$ °С. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.07 (с, 2H, $N4-CH_2$); 3.52 (с, 3H, $N2-CH_3$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 151.34 ($C3=O$); 143.80 ($C5-NO_2$); 115.08 ($-C\equiv N$); 33.73 ($N2-CH_3$); 32.40 ($N4-CH_2$). ИК, ν , cm^{-1} : 2996, 2951, 1716, 1544, 1453, 1360, 1264, 1039, 928, 883, 722.

2-Метил-5-нитро-4-проп-2-енил-1,2,4-триазол-3-он (8). Выход 79,9 %. $T_{пл.} = 75\div 78$ °С. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.07 (с, 2H, $N4-CH_2$); 3.52 (с, 3H, $N2-CH_3$). ЯМР ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 151.34 ($C3=O$); 143.80 ($C5-NO_2$); 115.08 ($-C\equiv N$); 33.73 ($N2-CH_3$); 32.40 ($N4-CH_2$). ИК, ν , cm^{-1} : 3081, 2948, 1706, 1535, 1450, 1427, 1347, 1261, 1035, 918, 786, 724.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве стартовой молекулы для последующей молекулярно-структурной модификации использовали 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-он (**1**, рисунок 1). Основными реакционными центрами метилзамещенного нитротриазолона в зависимости от условий могут выступать как атом водорода, связанный с эндоциклическим атомом азота $N4$ гетероцикла, так и атом кислорода карбонильной группы.

В основе химического преобразования выбранного реакционноспособного субстрата **1** лежит реакция алкилирования. Для введения различного типа функционального заместителя в структуру метилнитротриазолона в качестве алкилирующих агентов выбраны органические галогениды различного структурного строения, содержащие двойную ($CH=CH_2$), тройную ($C\equiv CH$) углерод-углеродную и тройную ($C\equiv N$) углерод-азотную связи, а также различный атом галогена (Br, Cl):

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 4 2024

пропаргилбромид (**3**), хлорацетонитрил (**4**) и аллилбромид (**5**).

Известно, что в зависимости от кислотности исходного 1,2,4-триазолового производного в процессе алкилирования в качестве нуклеофильного реагента можно использовать как триазолат-анион, так и свободную NH-форму [22]. В нашем случае для увеличения нуклеофильности метилнитротриазолона использовали в солевой форме с катионами натрия. Получение натриевой соли 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (**2**) осуществляли взаимодействием исходного 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она со щелочным агентом (NaOH) в спиртовой среде при 60 °С (рисунок 1).

Непосредственно взаимодействием активированного метилзамещенного нитротриазолонового синтона (**2**) с выбранными алкилирующими агентами проводили при эквимолярном соотношении реагирующих веществ и температуре 80 °С. Для эффективного протекания реакции алкилирования в качестве реакционной среды использовали полярный апротонный растворитель диметилформамид (ДМФА), который достаточно хорошо способен сольватировать катион металла в выбранных условиях процесса. Известно [23], что в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью катион-анионное взаимодействие оказывает сильное влияние на скорость реакции анионов с нейтральными молекулами, тогда как переход к растворителям с сильной специфической сольватацией катионов (такими как ДМФА) приводит к значительному увеличению скорости реакции за счет способности такого рода сильно полярных растворителей к разделению ионных пар в органической фазе. Кроме того, обладая высоким донорным числом, ДМФА способен эффективно сольватировать катион металла, что, в свою очередь, дополнительно обеспечит увеличение реакционной способности метилнитротриазолат-аниона.

Помимо этого, нуклеофильное замещение атома галогена в структуре алкилирующего агента метилнитротриазолат-анионом проводили в присутствии 10 мол. % органического катализатора (четвертичной алкиламмониевой соли) – тетрабутиламмоний бромистого (ТБАБ).

В процессе исследования установлено, что при равных температурно-временных параметрах реакции алкилирования (80 °С, 24 ч) и эквимолярном соотношении реагентов выход целевых продуктов зависит от активности атома галогена в структуре алкилирующего агента. Благодаря большей подвижности (активности) атома брома по сравнению с хлором в реакциях нуклеофильного замещения выход целевых продуктов при использовании бромсодержащих агентов возрастает.

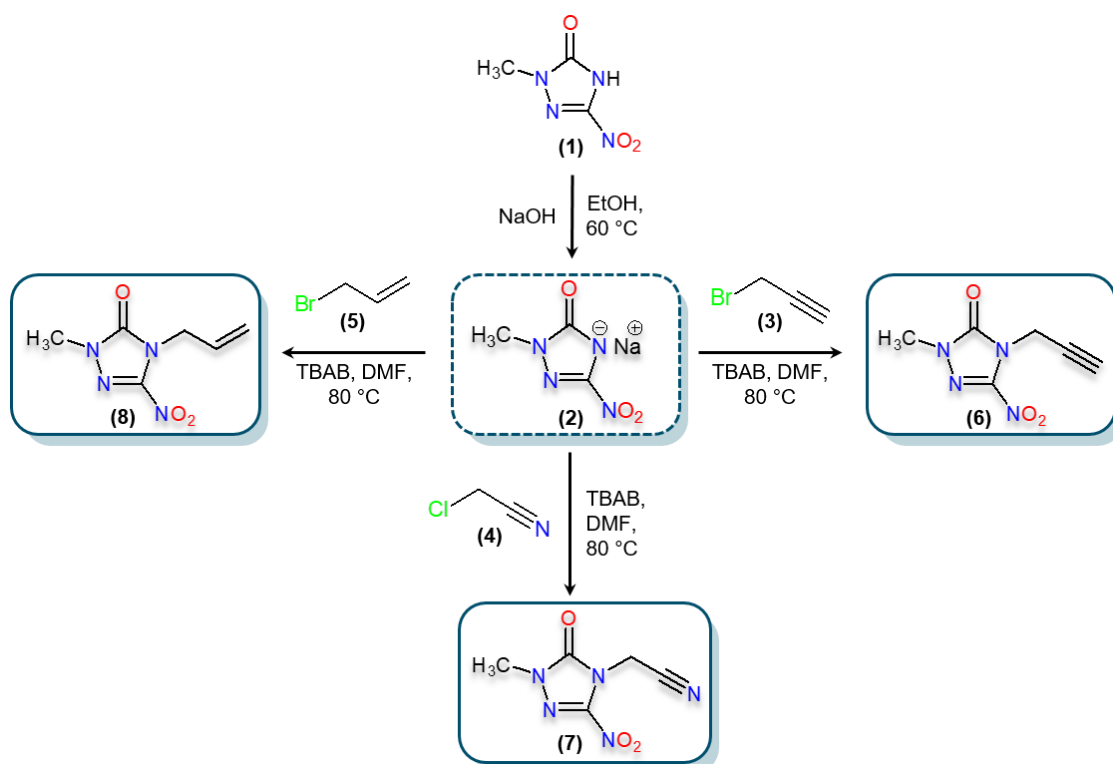


Рисунок 1 – Схема получения функционализированных производных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она

Figure 1 – Synthetic protocol for functionalized derivatives of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one

Так, при участии в процессе бромсодержащих реагентов (пропаргил- (3) и аллилбромида (5)) выход продуктов их взаимодействия с активированным метилнитротриазолоновым субстратом составляет 80,1 % (для соединения 6) и 79,9 % (для 8) соответственно. Цианометилирование натриевой соли 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она хлорацетонитрилом (4) приводит к целевой структуре 7 с выходом 68,4 %.

Контроль процесса взаимодействия натриевой соли 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она с соответствующим функциональным алкилирующим агентом, а также подтверждение строения полученных соединений осуществляли на основании анализа данных ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК спектров.

В спектрах протонного магнитного резонанса синтезированных соединений 6–8 (рисунок 2) присутствуют сигналы, характерные по химическим сдвигам, интенсивности и характеру расщепления для предполагаемых групп протонов и подтверждающие строение целевых структур. Синглет от трех протонов экзоциклической метильной группы (a, $\text{N}2\text{-CH}_3$) нитротриазолонового гетероцикла в ^1H ЯМР спектре полученных соединений 6–8 расположен в сильной области магнитного поля при $3.52\div 3.53$ м.д.

Сигналы протонов пропаргильного заместителя соединения 6 регистрируются в виде двух синглетов. Первый расположен в слабой области спектра при 4.73 м.д. и относится к сигналам протонов метиленового мостика, соединяющего метилнитротриазолоновый гетероцикл с тройной углерод-углеродной связью заместителя (b, $\text{N}4\text{-CH}_2$). Второй синглет, относящийся к единственному протону при тройной связи заместителя, наблюдается в более сильном поле при 3.41 м.д. (c, $\text{-C}\equiv\text{CH}$).

Для продукта взаимодействия исходного синтона с хлорацетонитрилом (соединение 7) синглет протонов метиленового мостика цианометильной группы расположен в слабой области поля при 5.07 м.д. (b, $\text{N}4\text{-CH}_2$).

В области $4.54\div 4.55$ м.д. в протонном спектре полученного аллилированного производного 8 регистрируется дублет от протонов метиленового мостика заместителя (b, $\text{N}4\text{-CH}_2$). В более слабой области при $5.14\div 5.20$ м.д. и $5.90\div 5.98$ м.д. расположены характерные уширенный дублет (c, -CH=CH_2) и сложный мультиплет (d, -CH=CH_2) от протонов, расположенных при двойной углерод-углеродной связи аллильного заместителя.

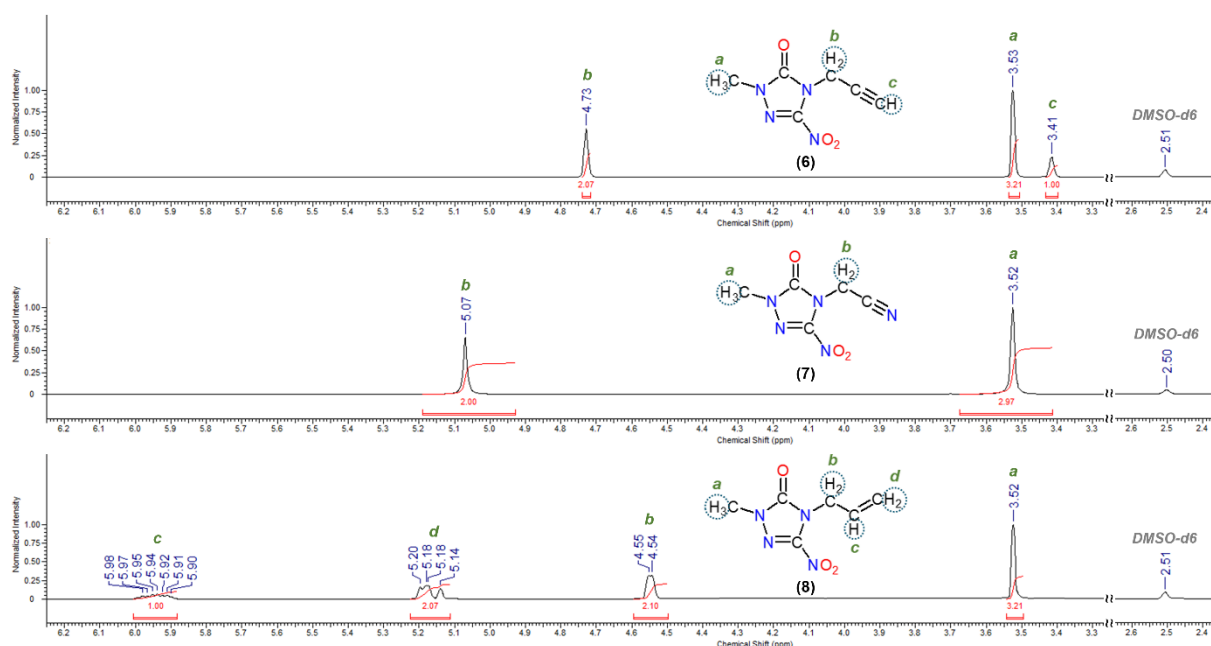


Рисунок 2 – ^1H ЯМР-спектры функционализированных производных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (**6–8**)

Figure 2 – ^1H NMR spectra of functionalized derivatives of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (**6–8**)

В ^{13}C ЯМР-спектрах полученных соединений **6–8** (рисунок 3) наблюдаются резонансные сигналы от атомов углерода метилнитротриазолонового цикла. В сильной области спектра при $33.52\div 34.05$ м.д. расположены сигналы от углерода экзоциклической метильной группы (**a'**, $\text{N2}-\text{C}\text{H}_3$), в слабой области при $151.34\div 151.97$ м.д. и $143.80\div 144.75$ м.д. находятся эндоциклические атомы углерода, связанные с карбонильной (**c'**, $-\text{C}=\text{O}$) и нитрогруппой (**b'**, $-\text{C5}-\text{NO}_2$) соответственно.

Атомы углерода метиленового мостика, соединяющего метилнитротриазолоновый гетероцикл с соответствующим функциональным заместителем (**d'**, $\text{N4}-\text{C}\text{H}_2$), наблюдаются при 33.63 м.д. (для соединения **6**), 32.40 м.д. (для **7**) и 46.23 м.д. (для **8**).

Сигнал от четвертичного углеродного атома тройной углерод-углеродной связи пропаргильного производного **6** расположен при 77.56 м.д. (**e'**, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), а от третичного атома углерода – при 75.79 м.д. (**f'**, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), то есть в характерных для такого рода углеводородов областях.

Резонансный сигнал от четвертичного атома углерода тройной углерод-азотной связи для функционализованного цианометильным заместителем соединения **7** расположен в спектре в средней области 115.08 м.д. (**e'**, $-\text{C}\equiv\text{N}$).

Для продукта **8** сигнал от третичного углеродного атома аллильного заместителя находится при 132.28 м.д. (**e'**, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), а от вторичного атома углерода – при 117.72 м.д. (**f'**, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

В ИК-спектрах полученных функционализированных производных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она **6–8** (рисунок 4) присутствуют полосы поглощения основных характеристических колебаний связей и групп атомов, подтверждающих структурное построение полученных в ходе химической модификации структур.

Так, независимо от типа алкилирующего агента для всех продуктов **6–8** в спектрах сохраняются полосы поглощения $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{NO}_2$ групп, связанных с нитротриазолоновым гетероциклом. Интенсивные валентные колебания карбонильной группы гетероцикла расположены при $1706\div 1722$ cm^{-1} . Полосы поглощения нитрогруппы локализованы в нескольких спектральных интервалах: при $1526\div 1544$ cm^{-1} (симметричные валентные, антифазные), $1348\div 1368$ cm^{-1} (синфазные) и $810\div 819$ cm^{-1} (деформационные колебания).

Кроме того, в спектрах присутствуют характерные слабоинтенсивные колебания $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}-\text{N}$ связей и скелетные колебания триазолонового кольца: при $1261\div 1264$ cm^{-1} , $1022\div 1039$ cm^{-1} , $784\div 786$ cm^{-1} и $722\div 725$ cm^{-1} .

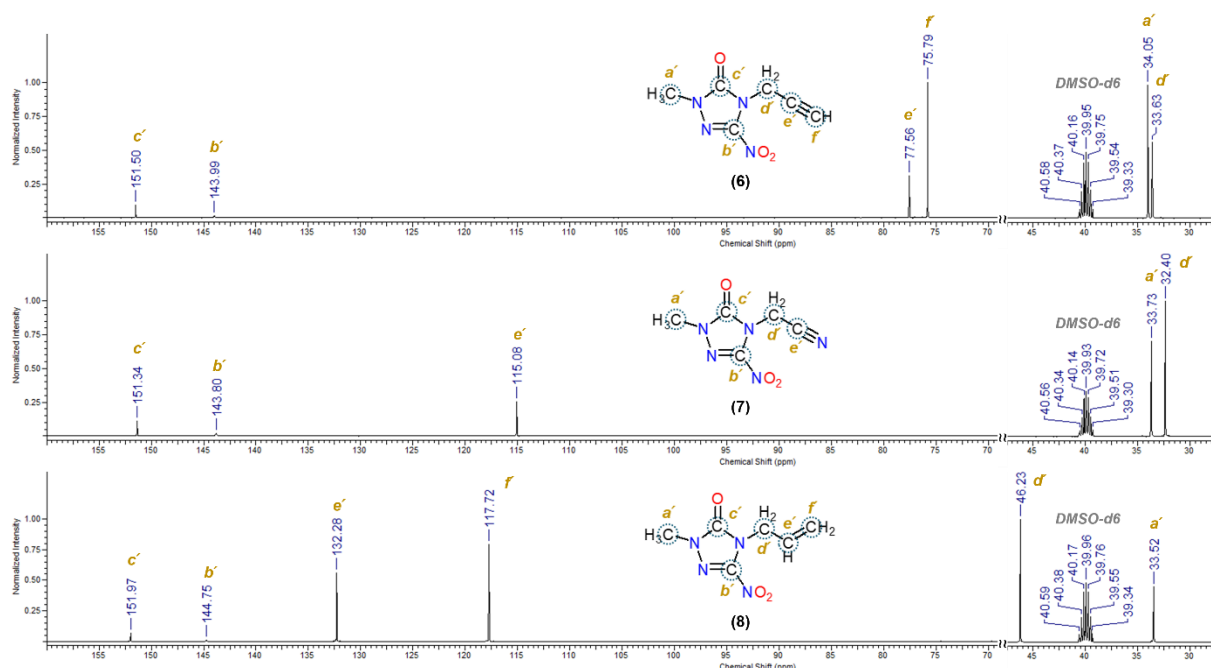


Рисунок 3 – ^{13}C ЯМР-спектры функционализированных производных 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (**6–8**)

Figure 3 – ^{13}C NMR spectra of functionalized derivatives of 2-methyl-5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (**6–8**)

В ИК-спектре продукта пропаргилирования метилнитротриазолона в области 3242 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности, характерные для валентных колебаний C–N связи, расположенной при тройной углерод-углеродной связи алкильного заместителя. В области 2128 см^{-1} регистрируются слабоинтенсивные полосы валентных колебаний тройной углерод-углеродной связи пропаргильного заместителя продукта **6**.

Следует отметить, что нам не удалось обнаружить характерную полосу валентных колебаний тройной углерод-азотной связи в ИК спектре (в области $2200\div 2300\text{ см}^{-1}$) соединения **7**. По-видимому, это объясняется тем, что введение в молекулу метилнитротриазолонового гетероцикла цианометильного заместителя приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы поглощения –C≡N связи. Подобный эффект наблюдается для гетероциклических соединений, одновременно содержащих в структуре карбонильную и цианометильную группы [24].

Характерные полосы поглощения аллильной группы для соединения **8** проявляются в ИК спектре в виде слабоинтенсивных полос валентных колебаний двойной углерод-углеродной связи: при 3081 см^{-1} (C–H) и 1646 см^{-1} (C=C).

Анализ спектральных характеристик подтверждает намеченное направление реакции в исследованных условиях и успешную N-функционализацию метилнитротриазолонового гетероцикла. Введение функциональных заме-

стителей (пропаргильного, цианометильного и аллильного) в молекулу 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она по средствам реакции алкилирования в найденных условиях протекает по эндоциклическому атому азота N4 гетероцикла, при этом другой реакционный центр исходного субстрата (кислород карбонильной группы) не участвует в реакции.

Синтезированные производные при нормальных условиях являются твердыми веществами, растворимыми в органических растворителях (ацетоне, этаноле, диэтиловом эфире, ДМФА, ДМСО). В отличие от производного **7**, содержащего цианометильную группу, соединения **6** и **8** достаточно хорошо растворимы в воде, по-видимому, за счет большей способности аллильного и пропаргильного заместителей к образованию водородных связей.

Введение в структуру метильного производного нитротриазолона заместителей с различным типом функциональных групп позволяет целенаправленно изменять свойства конечных продуктов алкилирования. Так, исследование термических характеристик синтезированных соединений **6–8** показало их существенную зависимость от алкильного заместителя, находящегося в молекуле гетероцикла в исследованном ряду. Оценку влияния типа заместителя на термическую стабильность проводили с помощью методов ДСК и ТГА, в интервале температур $25\div 500\text{ °C}$.

Исходный 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-он (**1**) в ходе нагревания в условиях анализа

методом ДСК при достижении температурного значения, равного 232,4 °С (максимум пика на термограмме ДСК), претерпевает два последовательных фазовых перехода, первый из которых имеет эндотермический характер и относится к переходу соединения из твердой фазы в жидкую. Сразу за эффектом плавления следует второй переход – экзотермический эффект, который связан с разложением метилнитротриазолона.

Химическое преобразование структуры 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она приводит к изменению характера термической стабильности модифицированной молекулы. В целом термограммы синтезированных продуктов **6–8** однотипны: наблюдаются два независимых фазовых перехода, имеющих только эндотермический характер. Первый эффект характеризует температуру плавления ($T_{пл.}$) кристаллической структуры, второй (в виде уширенного сигнала) – температуру испарения ($T_{исп.}$). При этом в сравнении с исходным незамещенным 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-оном на термограммах исследованных соединений полностью отсутствует экзотермический эффект, связанный с температурой разложения вещества, а значение температурного максимума эффекта плавления существенно снижено. Так, наличие в молекулярной структуре метилнитротриазолонцианометильного заместителя по данным ДСК приводит к снижению значения температуры плавления до уровня 155,3 °С (для соединения **7**). Модификация исходной структуры путем введения пропаргильного заместителя приводит к снижению значения $T_{пл.}$ до величины 102,3 °С (соединение **6**). Еще более существенному снижению $T_{пл.}$ до 77,2 °С способствует введение аллильного заместителя (соединение **8**).

Значение величины температуры испарения (по максимуму пика на термограмме ДСК) в зависимости от типа заместителя в структуре метилнитротриазолонового гетероцикла в сторону её снижения можно расположить в ряду: цианометильный ($T_{исп.} = 264,9$ °С для **7**), пропаргильный ($T_{исп.} = 226,7$ °С для **6**), аллильный ($T_{исп.} = 199,1$ °С для **8**) заместитель. При этом, по данным метода ТГА, исследованные образцы по завершении эффекта испарения теряют от 93 % до 98 % массы от первоначального значения.

Как упоминалось ранее, молекулы, в структуре которых имеется нитротриазолоновый гетероцикл, обладают различного рода биологической активностью. В нашем случае помимо самого упомянутого гетероцикла синтезированные в ходе исследования соединения дополнительно обогащены реакционноспособными и весьма функциональными группами, поскольку известно, что пропаргильная, аллильная и цианогруппа входят в состав ряда биологически активных соединений [25] и способны

участвовать в различных химических реакциях. Таким образом, результаты представленного исследования открывают широкие возможности в направлении создания новых важных с практической точки зрения производных на основе нитротриазолоновых гетероциклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты анализа целевых структур свидетельствуют о гладком и избирательном протекании процесса нуклеофильного замещения атома галогена в структуре функционального алкилирующего агента (**3–5**) метилнитротриазолонат-анионом (**2**) с образованием единственных продуктов присоединения по одному из реакционных центров молекулы синтона – атому азота N4 гетероцикла (продукты N-алкилирования **6–8**). При этом второй реакционный центр (атом кислорода карбонильной группы) активированного субстрата **2** в найденных условиях исследованной реакции участия не принимает, а функциональные группы (двойная, тройная углерод-углеродные и тройная углерод-азотная связи) алкильного заместителя во вновь образованной модифицированной структуре остаются неизменными. Введение в молекулу 2-метил-5-нитро-1,2,4-триазол-3-она новых реакционноспособных центров ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$) позволяет не только изменять физико-химические характеристики ($T_{пл.}$, $T_{исп.}$), но и расширяет их синтетические возможности и делает привлекательными объектами органического синтеза для создания новых потенциально биологически активных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An overview of the biological evaluation of selected nitrogen-containing heterocycle medicinal Chemistry compounds / O. Ebenezer [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. 2022. № 23. Vol. 23. P. 8117. <https://doi.org/10.3390/ijms23158117>.
2. Recent advances in the biosynthesis strategies of nitrogen heterocyclic natural products / B. Gao [et al.] // Natural Product Reports. 2022. Vol. 39. P. 139–162. <https://doi.org/10.1039/D1NP00017A>.
3. Fluorescent chemosensors based on conjugated polymers with N-heterocyclic moieties: two decades of progress / T. Wang [et al.] // Polymer Chemistry. 2020. Vol. 11. P. 3095–3114. <https://doi.org/10.1039/D0PY00336K>.
4. Research progress in the design and synthesis of herbicide safeners: a review / L. Jia [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2022. Vol. 70. P. 5499–5515. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c01565>.
5. N-Acetonitrile functionalized 3-nitrotriazole: Precursor to nitrogen rich stable and insensitive energetic materials / P. Bhatia [et al.] // Energetic Materials Frontiers. 2024. Vol. 5. P. 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2024.01.003>.
6. Nitro compounds as the core structures of promising energetic materials and versatile reagents for organic synthesis / S.G. Zlotin [et al.] // Russian Chemical Reviews. 2020. Vol. 89. P. 1–54. <https://doi.org/10.1070/rcr4908>.
7. Grigoriev Y.V. Alkylation of 3-nitro-1,2,4-triazole with allyl bromide and cyclo-hexa-1,3-diene in acid medium //

Russian Journal of Organic Chemistry. 2012. Vol. 48. P. 610–612. <https://doi.org/10.1134/s1070428012040288>.

8. Chipen G.I. Alkylation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1969. Vol. 5. P. 123–124. <https://doi.org/10.1007/BF01031789>.

9. Synthesis and Physicochemical Properties of Energetic 1,2,4,5-Tetrazinyl Derivatives of 5-Nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one / G.F. Rudakov [et al.] // *Chemistry Select*. 2021. Vol. 6. P. 7654–7662. <https://doi.org/10.1002/slct.202102160>.

10. Этилирование 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она диэтилсульфатом / И.А. Крупнова [и др.] // *Ползуновский Вестник*. 2016. № 4–1. С. 124–126.

11. Pramod P., Poonam C., Nilesh C. Synthesis of N-Methyl triazolone derivatives as Antitubercular agent: Synthesis new series of Triazolone derivatives fused with aromatic Aldehyde for anti-tubercular activity. London : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2022. 120 p.

12. Synthesis and antitubercular activity of some novel N-methyl triazolone derivatives / P. Pramod [et al.] // *Der Pharma Chemica*. 2014. Vol. 6. P. 131–136.

13. Click chemistry based regioselective one-pot synthesis of coumarin-3-yl-methyl-1,2,3-triazolyl-1,2,4-triazol-3(4H)-ones as newer potent antitubercular agents / S.M. Somagond [et al.] // *Arch Pharm Chem Life Sci*. 2019. 352. 1900013. <https://doi.org/10.1002/ardp.201900013>.

14. Microwave assisted regioselective synthesis of quinoline appended triazoles as potent anti-tubercular and antifungal agents via copper (I) catalyzed cycloaddition / A.R. Nesaragi [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2021. Vol. 41. 127984. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2021.127984>.

15. The Medicinal Chemistry of 3-nitro-1,2,4-triazoles: Focus on Infectious Diseases / R.R.F. França [et al.] // *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2021. Vol. 21. P. 2072–2100. <https://doi.org/10.2174/1568026621999210902124524>.

16. Methylation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one / T.P. Kofman [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. 1980. Vol. 2. P. 420–425. <https://doi.org/10.1002/chin.198024180>.

17. Krupnova, I.A. A New Selective Method for the Synthesis of 1-Alkyl-3-nitro-1,2,4-triazol-5-ones // *Chemistry for Sustainable Development*. 2019. Vol. 27. P. 402–407. <https://doi.org/10.15372/CSD2019157>.

18. Adamantylazoles: VIII. Acid-catalyzed adamantylation of 1,2,4-triazol-5-ones / A.D. Amandurdyeva [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. 2004. Vol. 8. P. 1277–1281. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0151-z>.

19. Адамантилирование 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов / Г.Т. Суханов [и др.] // *Южно-Сибирский Научный Вестник*. 2017. № 4. С. 117–120.

20. Kofman T.P. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one derivatives // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1981. Vol. 4. P. 406–412. <https://doi.org/10.1007/bf00503348>.

21. Kofman T.P. α -Oxides in reaction with N–H acids of the heterocyclic series. IV. Alkylation of 1-methyl-3-nitro-1,2,4-triazol-5-one with olefin oxides // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1977. Vol. 13. P. 1129–1132. <https://doi.org/10.1007/BF00480153>.

22. Кофман Т.П. Развитие химии 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов в Технологическом институте. Часть 1. (Обзор) // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2010. № 7. С. 42–48.

23. Синтез, кинетика и механизм реакции алкилирования салицилата калия аллилбромидом / А.К. Брель [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. 2012. № 5. С. 60–63.

24. Synthesis and Some Transformations of 5-Aryl-4-(4-halogenaroyl)-3-hydroxy-1-cyanomethyl-3-pyrrolin-2-ones / V.L. Gein [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. Vol. 90. P. 2225–2229. <https://doi.org/10.1134/S1070363220120026>.

25. Potential Antitumor Agents, VIII¹⁾ Allyl, Propargyl

and Cyanomethyl Esters of Imidazo[2,1-b]thiazole-5-carboxylic Acids / A. Andreani [et al.] // *Archiv Der Pharmazie*. 1983. Vol. 316. P. 141–146. <https://doi.org/10.1002/ardp.19833160210>.

Информация об авторах

К. К. Босов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Химии и технологии высокоэнергетических азолов» ИПХЭТ СО РАН.

И. А. Крупнова – младший научный сотрудник лаборатории «Химии и технологии высокоэнергетических азолов» ИПХЭТ СО РАН.

Е. В. Пивоварова – младший научный сотрудник, аспирант лаборатории «Химии и технологии высокоэнергетических азолов» ИПХЭТ СО РАН.

Г. Т. Суханов – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Химии и технологии высокоэнергетических азолов» ИПХЭТ СО РАН.

А. Г. Суханова – кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Химии и технологии высокоэнергетических азолов» ИПХЭТ СО РАН.

Ю. В. Филиппова – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Химии и технологии высокоэнергетических азолов» ИПХЭТ СО РАН.

REFERENCES

1. Ebenezer, O., Jordaan, M.A., Carena, G., Bono, T., Shapi, M. & Tuszyński, J.A. (2022). An Overview of the Biological Evaluation of Selected Nitrogen-Containing Heterocyclic Medicinal Chemistry Compounds. *International Journal of Molecular Sciences*, (15), 8117. <https://doi.org/10.3390/ijms23158117>.

2. Gao, B., Yang, B., Feng, X. & Li, C. (2022). Recent advances in the biosynthesis strategies of nitrogen heterocyclic natural products. *Natural Product Reports*, (39), P. 139–162. <https://doi.org/10.1039/D1NP00017A>.

3. Wang, T., Zhang N., Bai, W. & Bao, Y. (2020). Fluorescent chemosensors based on conjugated polymers with N-heterocyclic moieties: two decades of progress. *Polymer Chemistry*, (11), 3095–3114. <https://doi.org/10.1039/D0PY00336K>.

4. Jia, L., Jin, X.-Y., Zhao L.-X., Fu, Y. & Ye, F. (2022). Research progress in the design and synthesis of herbicide safeners: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (70), 5499–5515. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c01565>.

5. Bhatia, P., Priya, P.S., Das, P. & Kumar, D. (2024). N-Acetonitrile functionalized 3-nitrotriazole: Precursor to nitrogen rich stable and insensitive energetic materials. *Energetic Materials Frontiers*, (5), 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2024.01.003>.

6. Zlotin, S.G., Dalinger, I.L., Makhova, N.N. & Tartakovskiy, V.A. (2020). Nitro compounds as the core structures of promising energetic materials and versatile reagents for organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, (89), 1–54. <https://doi.org/10.1070/rcr4908>.

7. Grigoriev, Y.V., Voitekhovich, S.V. & Ivashkevich, O.A. (2012). Alkylation of 3-nitro-1,2,4-triazole with allyl bromide and cyclo-hexa-1,3-diene in acid medium. *Russian Journal of Organic Chemistry*, (480), 610–612. <https://doi.org/10.1134/s1070428012040288>.

8. Chipen, G.I. & Bokaldere, R.P. (1969). Alkylation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (5), 123–124. <https://doi.org/10.1007/BF01031789>.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2024

9. Rudakov, G.F., Kozlov, I.B., Boev, N.V., Zinchenko, S.S., Melnikova, L.Ya., Egorshv, V.Yu. & Sinditskii, V.P. (2021). Synthesis and Physicochemical Properties of Energetic 1,2,4,5-Tetrazinyl Derivatives of 5-Nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one. *Chemistry Select*, (6), 7654-7662. <https://doi.org/10.1002/slct.202102160>.
10. Krupnova, I.A., Sukhanov, G.T., Filippova, Y.V., Sukhanova, A.G., Bosov, K.K. & Istoshina, V.A. (2016). Ethylation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one with diethyl sulfate. *Polzunovskiy Vestnik*, (4-1), 124-126. (In Russ.).
11. Pramod, P., Poonam, C. & Nilesh, C. (2022). Synthesis of N-Methyl triazolone derivatives as Antitubercular agent: Synthesis new series of Triazolone derivatives fused with aromatic Aldehyde for anti-tubercular activity. London: LAP LAMBERT Academic Publishing.
12. Pramod, B.P., Suhas, S.A., Sachin, R.K., Rajanikant, B.G. & Shitalkumar, S.P. (2014). Synthesis and antitubercular activity of some novel N-methyl triazolone derivatives. *Der Pharma Chemica*, (6), 131-136.
13. Somagond, S.M., Kamble, R.R., Bayannavar, P.K., Shaikh, S.K.J., Joshi, S.D., Kumbar, V.M., Nesaragi, A.R. & Kariduraganavar, M.Y. (2019). Click chemistry based regioselective one-pot synthesis of coumarin-3-yl-methyl-1,2,3-triazolyl-1,2,4-triazol-3(4H)-ones as newer potent antitubercular agents. *Arch Pharm Chem Life Sci.*, (352), 1900013. <https://doi.org/10.1002/ardp.201900013>.
14. Nesaragi, A.R., Kamble, R.R., Bayannavar, P.K., Shaikh, S.K.J., Hoolageri, S.R., Kodasi, B., Joshi, S.D. & Kumbar, V.M. (2021). Microwave assisted regioselective synthesis of quinoline appended triazoles as potent antitubercular and antifungal agents via copper (I) catalyzed cycloaddition. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, (41), 127984. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2021.127984>.
15. Franca, R.R.F., Menozzi, C.A.C., Castelo-Branco, F.S., Hoelz, L.V.B. & Boechat, N. (2021). The Medicinal Chemistry of 3-nitro-1,2,4-triazoles: Focus on Infectious Diseases. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, (21), 2072-2100. <https://doi.org/10.2174/1568026621999210902124524>.
16. Kofman, T., Pevzner, M.S., Zhukova, L., Kravchenko, T.A. & Frolova, G. (1980). Methylation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one. *Journal of Organic Chemistry*, (2), 420-425. <https://doi.org/10.1002/chin.198024180>.
17. Krupnova, I.A. & Sukhanov, G.T. (2019). A New Selective Method for the Synthesis of 1-Alkyl-3-nitro-1,2,4-triazol-5-ones. *Chemistry for Sustainable Development*, (27), 402-407. <https://doi.org/10.15372/CSD2019157>.
18. Amandurdyeva, A.D., Saraev, V.V., Kuz'mina, N.E. & Golod, E.L. (2004). Adamantylazoles: VIII. Acid-catalyzed adamantylation of 1,2,4-triazol-5-ones. *Russian Journal of General Chemistry*, (8), 1277-1281. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0151-z>.
19. Sukhanov, G.T., Sukhanova, A.G., Bosov, K.K., Filippova, Y.V., Istoshina, V.A. & Krupnova, I.A. (2017). Adamantylation of 1-Alkyl-3-nitro-1,2,4-triazole-5-ones. *South-Siberian Scientific Bulletin*, (4), 117-120. (In Russ.).
20. Kofman, T.P., Zhukova, L.N. & Pevzner, M.S. (1981). 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (4), 406-412. <https://doi.org/10.1007/bf00503348>.
21. Kofman, T.P., Vasil'eva, I.V. & Pevzner, M.S. (1977). α -Oxides in reaction with N-H acids of the heterocyclic series. IV. Alkylation of 1-methyl-3-nitro-1,2,4-triazol-5-one with olefin oxides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (13), 1129-1132. <https://doi.org/10.1007/BF00480153>.
22. Kofman, T.P. (2010). Development of the chemistry of 3-nitro-5-R-1,2,4-triazoles at the Institute of Technology. Part 1. (Review). (2010). *Izvestiya St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, (7), 42-48.
23. Brel, A.K., Lisina, S.Vi., Vasilkova E.A., Litinsky, A.O. & Kamnev, V.V. (2012). Synthesis, kinetics and mechanism of the alkylation reaction of potassium salicylate with allyl bromide. *Butler reports*, (5), 60-63.
24. Gein, V.L., Pastukhova, E.V., Korol, A.N., Dozmorova, N.V. & Voronina, E.V. (2020). Synthesis and Some Transformations of 5-Aryl-4-(4-halogenaroyl)-3-hydroxy-1-cyanomethyl-3-pyrrolin-2-ones. *Russian Journal of General Chemistry*, (90) 2225-2229. <https://doi.org/10.1134/S1070363220120026>.
25. Andreani, A., Rambaldi, M., Bonazzi, D., Fabbrì, G., Greci, L., Galatulas, I. & Bossa, R. (1983). Potential Antitumor Agents, VIII¹⁾ Allyl, Propargyl and Cyanomethyl Esters of Imidazo[2,1-b]thiazole-5-carboxylic Acids. *Archiv Der Pharmazie*, (316), 141-146. <https://doi.org/10.1002/ardp.19833160210>.

Information about the authors

K.K. Bosov - Cand. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IP-CET SB RAS).

I.A. Krupnova - Junior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, IPCET SB RAS.

E.V. Pivovarova - Junior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, IPCET SB RAS.

G.T. Sukhanov - Dr. (Chem.), Assoc. Prof., Chief Research Scientist at the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, IPCET SB RAS.

A.G. Sukhanova - Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, IPCET SB RAS.

Y.V. Filippova - Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist at Laboratory for Chemistry and Technology of High-Energy Azoles, IPCET SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15 февраля 2024; одобрена после рецензирования 20 ноября 2024; принята к публикации 04 декабря 2024.

The article was received by the editorial board on 15 Feb 2024; approved after editing on 20 Nov 2024; accepted for publication on 04 Dec 2024.