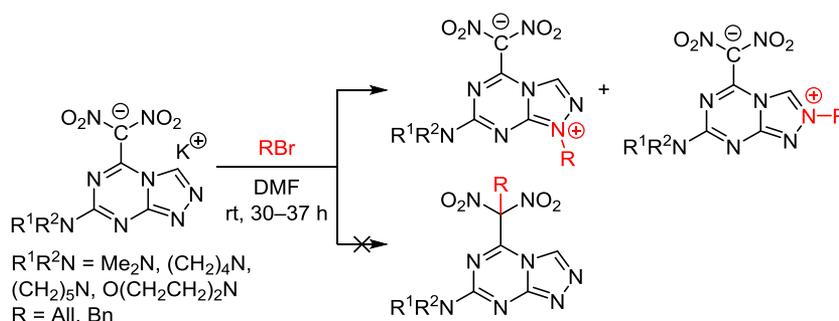


Неожиданное направление алкилирования 7-замещенных (динитро)([1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил)метанидов аллил- и бензилбромидом

Ольга В. Головина¹, Андрей К. Ширяев¹, Владимир В. Бахарев^{1*}

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: knilsstu@gmail.com

Поступило 17.04.2023
Принято после доработки 6.06.2023



Взаимодействие калиевых солей [7-(диалкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метанидов с аллил- и бензилбромидом вместо ожидаемого *C*-алкилирования по динитрометильной группе приводит к алкилированию по атомам N-1 и N-2 цикла триазола с образованием цвиттер-ионных (динитро)([1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1(2)-ий-5-ил)метанидов с положительным зарядом на атоме азота цикла 1,2,4-триазола, к которому присоединен алкильный заместитель, и отрицательным зарядом, локализованным на динитрометильной группе. Строение продуктов установлено на основе спектров ЯМР и РСА. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов.

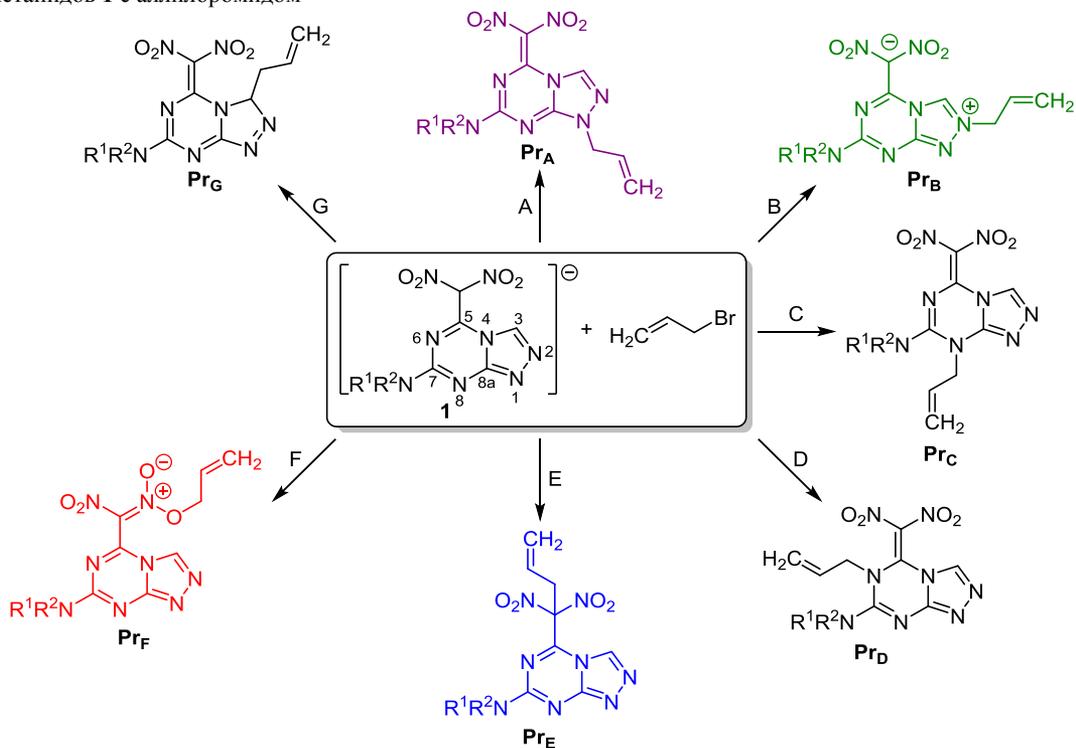
Ключевые слова: динитрометаниды, конденсированные 1,2,4-триазоло-1,3,5-триазины, цвиттер-ионные полиазотистые динитрогетероциклы, *N*-алкилирование.

Химия конденсированных азоло[1,3,5]триазинов активно развивается в последние годы. Различные пиразоло-, имидазо-, 1,2,3-триазоло- и 1,2,4-триазоло-[1,3,5]триазины рассматриваются как перспективные строительные блоки для дизайна биоактивных соединений.¹ Особенно интенсивно развивается химия азааналогов пурина – [1,2,4]триазоло[1,3,5]триазинов. Среди этих соединений найдены ингибиторы ферментов, антагонисты аденозиновых рецепторов типа A_{2A} , противоопухолевые, противовирусные и антибактериальные агенты, иммунодепрессанты.² [1,2,4]Триазоло[1,3,5]триазины представляют интерес в качестве нового поколения органических термически активированных материалов с замедленной флуоресценцией.³ Амино- и нитрозамещенные [1,2,4]триазоло[1,3,5]триазины представляют интерес в качестве энергетических материалов⁴ и перспективных газогенераторов.⁵

Объединение в одной структуре [1,2,4]триазоло-[1,3,5]триазинового фрагмента с динитрометильной

группой открывает большие синтетические перспективы по функционализации этой гетероциклической системы. Динитрометильная группа может превращаться в различные азотсодержащие группы, трансформироваться в аза- и оксазетероциклы, подвергаться функционализации с сохранением динитрометильного фрагмента.⁶ Ранее нами был описан первый пример синтеза 7-диалкиламино-5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов.⁷ Первое же исследование реакционной способности этих соединений выявило интересную особенность: реакция присоединения активированных алкенов к [7-(диалкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метанидам вместо ожидаемой *C*-функционализации динитрометильной группы привела к *N*¹-алкилированию с образованием цвиттер-ионных соединений.⁸

В продолжение исследований реакционной способности 7-диалкиламино-5-(динитрометил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов нами было изучено алкилиро-

Схема 1. Возможные направления реакции [7-(диалкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил]-(динитро)метанидов **1** с аллилбромидом

вание этих соединений. Все известные примеры алкилирования динитрометил-1,2,4-триазолов⁹ и динитрометил-1,3,5-триазинов¹⁰ приводят к *C*-функционализации по динитрометильной группе с образованием динитроалкилпроизводных. Несмотря на то, что алкилирование полиазагетероциклов широко используется для синтеза нуклеозидов и их аналогов, в ряду азоло[1,3,5]триазинов алкилирование практически не изучалось, описано лишь несколько примеров подобных реакций.¹¹ Работ по алкилированию конденсированных азоло[1,3,5]триазинов, содержащих динитрометильную группу в триазиновой части бициклической системы, вообще не обнаружено.

[7-(Диалкиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метаниды **1** представляют собой полидентатные нуклеофилы, которые в реакции с электрофилами (в частности, с аллилбромидом), следуя семи разным путям реакции А–G, могут давать соответственно семь различных продуктов алкилирования **Pr_A–Pr_G** (схема 1).

С целью предварительной оценки наиболее вероятного положения, по которому возможно алкилирование, были проведены квантово-химические расчеты энергий переходных состояний для реакции по механизму S_N2 [7-(диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метанида **1a** с аллилбромидом в ДМФА. Предварительные расчеты показали, что структуры **Pr_C**, **Pr_D** и **Pr_G** можно исключить, поскольку диметиламиногруппа в положении 7 цикла 1,3,5-триазина создает достаточно большие стерические препятствия для реакции по атомам N-6 и N-8 цикла, а динитрометильная группа экранирует атом углерода

C-3 цикла 1,2,4-триазола. Оптимизация геометрии исходных соединений, переходных состояний и продуктов реакции проводилась в программном пакете Gaussian 09 (версия G09A) в рамках теории функционала плотности (DFT) в базисе 6-311G⁺⁺(2d,2p) с функционалом B3LYP¹² при учете сольватации ДМФА в модели IEFPCM.¹³ На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма реакции по направлениям А, В, F и Е.

По диаграмме видно, что наименьшими барьерами активации обладают пути в направлении продуктов **Pr_A**

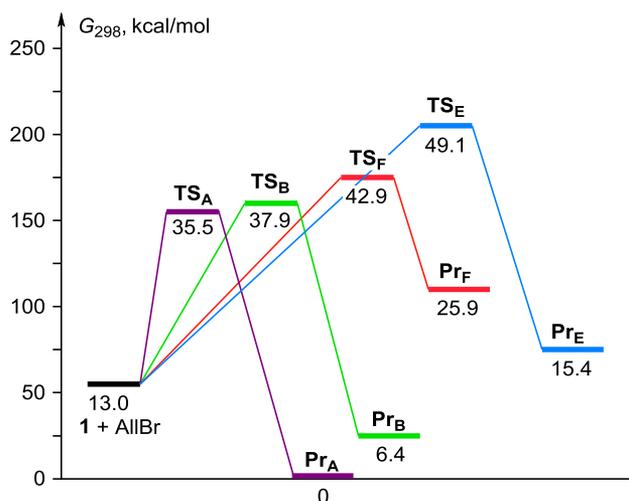


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма реакции [7-(диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метанида **1a** с аллилбромидом: **1a** + AllBr – исходные реагенты, **TS_A**, **TS_B**, **TS_F**, **TS_E** – переходные состояния, **Pr_A**, **Pr_B**, **Pr_F**, **Pr_E** – продукты реакции (согласно схеме 1).

и Pr_B при атаке по положениям N-1 и N-2 цикла триазола. Атака по атому углерода или кислорода динитрометильной группы (продукты Pr_E и Pr_F) оказывается энергетически менее выгодной. Необходимо также отметить, что термодинамический фактор в большей степени благоприятствует пути А – энергия продукта Pr_A наименьшая.

Реакция калиевых солей **1a–d** с бензил- и аллил-бромидом в ДМФА протекала по двум реакционным центрам – атомам азота N-1 (путь А) и N-2 (путь В) цикла 1,2,4-триазола (табл. 1). Во всех экспериментах были получены смеси двух изомеров **2** и **3 a–d** (в реакциях с аллилбромидом) и **4** и **5 a–d** (в реакциях с бензилбромидом) с преобладанием во всех случаях продуктов алкилирования по положению N-1. Это хорошо согласуется с полученными расчетными данными по энергии переходных состояний и конечных продуктов. Разделение изомеров было осуществлено колоночной хроматографией. Соотношение изомеров **2:3** и **4:5** изменялось в достаточно широком диапазоне от 2.4 до 15.8 к 1.

Анализ спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС позволил выявить ряд структурных особенностей соединений **2–5 a–d**. Наличие в спектре ЯМР ^{13}C сигнала в области 134.4–135.1 м. д., принадлежащего атому C-3 1,2,4-триазольного цикла, однозначно указывает на сохранение [4,3- α]-аннелирования гетероциклов в конден-

Таблица 1. Выходы продуктов и соотношения изомеров, полученных реакцией калиевых солей 7-диалкиламино-5-(динитрометил)[1,2,4]триазоло[4,3- α][1,3,5]триазина **1a–d** с аллил- и бензилбромидом в ДМФА*

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})$
1a–d

$\xrightarrow[\text{DMF, rt, 30–37 h}]{\text{RBr}}$

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})$
2a–d R = All
4a–d R = Bn

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})-\text{N}(\text{R})$
3a–d R = All
5a–d R = Bn

Исходное соединение	$\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$	R	Время реакции, ч	Продукт	Общий выход, %	Соотношение изомеров 2:3 и 4:5
1a	Me_2N	All	32	2a + 3a	86	8.6:1
1b	$(\text{CH}_2)_4\text{N}$	All	35	2b + 3b	86	6.2:1
1c	$(\text{CH}_2)_5\text{N}$	All	30	2c + 3c	89	6.9:1
1d	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	All	32	2d + 3d	87	4.9:1
1a	Me_2N	Bn	32	4a + 5a	97	4.4:1
1b	$(\text{CH}_2)_4\text{N}$	Bn	34	4b + 5b	93	2.4:1
1c	$(\text{CH}_2)_5\text{N}$	Bn	35	4c + 5c	95	4.2:1
1d	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	Bn	37	4d + 5d	88	15.8:1

* Реакцию осуществляли при мольном соотношении исходного соединения **1a–d** и RBr, равном 1:3.

сированной системе. Практически полное тождество сигналов атомов углерода гетероциклической системы и динитрометильной группы соединений **2**, **4 a–d** с аналогичными сигналами в синтезированных ранее аддуктах Михаэля⁸ указывает на сходство структур этих соединений. При этом структура соединений **3**, **5 a–d** отличается от структуры синтезированных ранее аддуктов Михаэля⁸, на что указывает смещение сигналов узлового атома C-8a в более слабое поле на 4–5 м. д. и сигнала протона при атоме C-3 на 1.2–1.4 м. д.). Значительный сдвиг, в сравнении со спектрами аддуктов Михаэля,⁸ сигналов протонов группы CH_2 в алкильном заместителе до 4.80–4.82 и 5.39–5.41 м. д. (соответственно соединения **2** и **4 a–d**) и 5.00–5.01 и 5.57–5.59 м. д. (соответственно соединения **3** и **5 a–d**), а также атома углерода группы CH_2 до 49.4–49.5 и 50.5–50.7 м. д. (соответственно соединения **2** и **4 a–d**) и 55.1–55.2 и 56.2 м. д. (соответственно соединения **3** и **5 a–d**) обусловлен, с одной стороны, наличием двойных связей в аллильном и бензильном заместителе, а с другой стороны – кватернизацией атома азота N-1 или N-2 цикла 1,2,4-триазола, к которым этот заместитель присоединен. Наличие рядом с атомом углерода C-3 кватернизованного атома азота N-2 в соединениях **3**, **5 a–d** является причиной значительного (на 1.2–1.3 м. д.) слабopольного сдвига, по сравнению со спектрами соединений **2**, **4 a–d**, сигнала протона при атоме C-3 цикла 1,2,4-триазола. Кросс-пики в спектрах $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС позволяют однозначно определить положение алкилирования. Протоны группы CH_2 алкильного заместителя в спектрах соединений **2**, **4 a–d** проявляются в виде кросс-пика с узловым атомом углерода гетероциклической системы, что указывает на присоединение алкильного заместителя к атому N-1. Эти же протоны в спектрах соединений **3**, **5 a–d** образуют кросс-пик с атомом C-3 гетероциклической системы, что указывает на присоединение алкильного заместителя к атому N-2.

Структуры соединений **2** и **4 a–d** в твердом состоянии были установлены на основании данных РСА соединения **2b** (рис. 2). Структуры соединений **3** и **5 a–d** в твердом состоянии были установлены на основании данных РСА соединения **3c** (рис. 3).

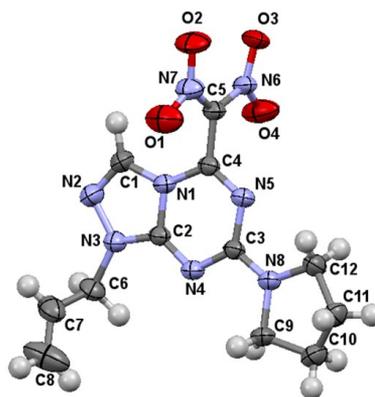


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **2b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

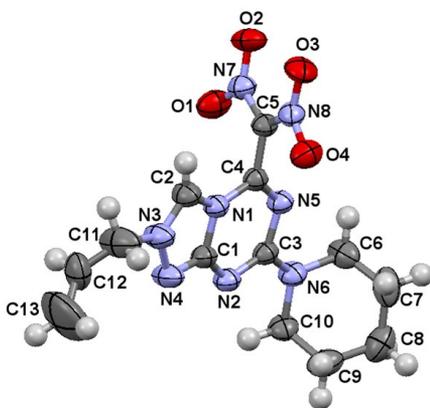


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **3c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Гетероциклическая часть молекулы плоская за счет сильного сопряжения атомов азота и углерода циклов. Кроме того, наблюдается сильное сопряжение между циклом 1,3,5-триазина и атомами азота аминного заместителя N(8) (соединение **2b**) и N(6) (соединение **3c**), что приводит к существенному уменьшению длин связей C(3)–N(8) (соединение **2b**) и C(3)–N(6) (соединение **3c**) и выравниванию их значений со значениями связей C–N в гетероциклической части молекул. Значение угла разворота динитрометильного фрагмента (80° для соединения **2b** и 78° для соединения **3c**) и длина связи C(4)–C(5) однозначно указывают на отсутствие двоевязанности между динитрометильной группой и циклом 1,3,5-триазина и позволяет заключить, что отрицательный заряд полностью локализован на динитрометильной группе. Длины связей C(2)–N(3) в молекулах **2b** и **3c** указывают на наличие частичной двоевязанности и, следовательно, на кватернизацию атома N(3) (нумерация по рис. 2 и 3), к которому присоединен алкильный заместитель.

Таким образом, совокупность данных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^1H – ^{13}C НМВС полученных соединений и двух примеров РСА (даже с учетом того, что спектры ЯМР записаны в растворах, а РСА проведен для кристаллов) позволяет заключить, что полученные соединения [1-аллил(бензил)-7-(диалкиламино)[1,2,4]-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метаниды и [2-аллил(бензил)-7-(диалкиламино)[1,2,4]-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метаниды имеют цвиттер-ионное строение с положительным зарядом на атоме азота цикла 1,2,4-триазола, к которому присоединен алкильный заместитель, и отрицательным зарядом, локализованным на динитрометильной группе. Это уже второй пример необычной региоселективности (первым – была реакция с акцепторами Михаэля⁸) в реакции [7-(диалкиламино)[1,2,4]-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метанидов с электрофилами. Описанная методика получения таких соединений открывает широкие возможности по синтезу энергонасыщенных материалов, газогенераторов, молекулярных переключателей и устройств хранения информации для химических компьютеров.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрофотометре Nicolet Avatar 360ESP FT-IR с приставкой НПВО. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (400 и 100 МГц соответственно), DEPT-135, а также двумерные спектры ^1H – ^{13}C НМВС зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM ECH-400 в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (2.50 для ядер ^1H , 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector EA 3000. Температуры плавления определены на приборе Gallenkamp и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica Gel 60 F₂₅₄, элюент EtOAc, проявление в УФ свете и парах иода; значения R_f определены для растворов соединений в EtOAc. Для колоночной хроматографии использован силикагель фирмы Merck, фракция 0.04–0.063 мм, элюент CHCl_3 –*i*-PrOH, 95:5. Порядок выхода соединений с колонки соответствует значениям R_f .

Все растворители и коммерчески доступные реагенты использованы в том виде, в котором получены. Калиевые соли 7-диалкиламино-5-(динитрометил)[1,2,4]-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин **1a–d** получены по опубликованной методике.^{7,8}

Получение 1(2)-алкил-7-(диалкиламино)[1,2,4]-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1(2)-ий-5-ил(динитро)метанидов 2–5 a–d алкилированием [7-(диалкиламино)-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-5-ил](динитро)метанидов калия **1a–d** (общая методика). К раствору 0.58 ммоль калиевой соли **1a–d** в 4 мл ДМФА добавляют 0.29 г (1.7 ммоль) бензилбромида или 0.21 г (1.7 ммоль) аллилбромида, смесь перемешивают в течение 30–37 ч при комнатной температуре и выливают в 15 мл H_2O . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H_2O и сушат на воздухе. Полученную смесь региоизомеров 2/3 или 4/5 разделяют колоночной хроматографией на силикагеле, элюент CHCl_3 –*i*-PrOH, 95:5.

[1-Аллил-7-(диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (2a). Выход 0.154 г (87%), желтые кристаллы, т. пл. 142 – 144°C (с разл.). R_f 0.66. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3111, 2973, 2939, 1668, 1614, 1564, 1522, 1489, 1456, 1431, 1400, 1269, 1248, 1222, 1176, 1155, 1140, 1057, 989, 945, 914, 852, 831, 781, 764, 750. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 3.26 (3H, с, CH_3); 3.28 (3H, с, CH_3); 4.82 (2H, д. т, $J = 5.7$, $J = 1.4$, CH_2); 5.30 (1H, д. к, $J = 10.3$, $J = 1.4$) и 5.33 (1H, д. к, $J = 17.2$, $J = 1.4$, $=\text{CH}_2$); 5.98 (1H, д. д. т, $J = 17.2$, $J = 10.3$, $J = 5.7$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 9.21 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.8 (CH_3); 38.3 (CH_3); 49.5 (CH_2); 120.1 ($=\text{CH}_2$); 130.2 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 131.1 ($\text{C}(\text{H}=\text{CH}_2)$); 134.5 (3- CH); 148.3 (C-5); 150.0 (C-8a); 159.9 (C-7). Найдено, %: С 39.06; Н 3.87; N 36.28. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 38.96; Н 3.92; N 36.35.

[1-Аллил-7-(пирролидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (2b). Выход 0.154 г (80%), желтые кристаллы, т. пл. 192 – 193°C (с разл.). R_f 0.67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3097, 2979, 2888, 1666, 1605, 1562, 1518, 1490, 1450, 1417, 1342, 1280,

1267, 1246, 1215, 1155, 1126, 985, 947, 914, 849, 814, 775, 760, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.85–2.02 (4H, м, 2CH_2); 3.64 (4H, т, $J = 6.5$, $2\text{CH}_2\text{N}$); 4.81 (2H, д, $J = 5.7$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.29 (1H, д. к, $J = 10.4$, $J = 1.3$) и 5.32 (1H, д. к, $J = 17.2$, $J = 1.3$, $=\text{CH}_2$); 5.98 (1H, д. д. т, $J = 17.2$, $J = 10.4$, $J = 5.7$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 9.25 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_2); 25.2 (CH_2); 48.4 (CH_2N); 48.9 (CH_2N); 49.5 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 120.1 ($=\text{CH}_2$); 129.7 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 131.0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 134.4 (3-CH); 148.5 (C-5); 149.8 (C-8a); 157.7 (C-7). Найдено, %: С 42.97; Н 4.14; N 33.66. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 43.12; Н 4.22; N 33.52.

[1-Аллил-7-(пиперидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (2c). Выход 0.166 г (83%), желтые кристаллы, т. пл. 160–162°C (с разл.). R_f 0.66. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3130, 2945, 2928, 2862, 1660, 1587, 1552, 1491, 1468, 1429, 1419, 1375, 1344, 1324, 1301, 1276, 1232, 1147, 1114, 1072, 1063, 1018, 982, 937, 904, 850, 808, 779, 763, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.56 (2H, уш. с) и 1.63 (4H, уш. с, 3CH_2); 3.83–3.93 (4H, м (CH_2) $_2\text{N}$); 4.80 (2H, д. т, $J = 5.5$, $J = 1.4$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.29 (1H, д. к, $J = 10.5$, $J = 1.4$) и 5.33 (1H, д. к, $J = 17.4$, $J = 1.4$, $=\text{CH}_2$); 5.96 (1H, д. д. т, $J = 17.4$, $J = 10.5$, $J = 5.5$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 9.16 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.0 (CH_2); 25.8 (CH_2); 26.2 (CH_2); 46.0 (CH_2N); 46.7 (CH_2N); 49.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 120.0 ($=\text{CH}_2$); 130.4 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 131.2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 134.5 (3-CH); 148.6 (C-5); 150.3 (C-8a); 158.7 (C-7). Найдено, %: С 44.89; Н 4.58; N 32.09. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 44.83; Н 4.63; N 32.17.

[1-Аллил-7-(морфолин-4-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (2d). Выход 0.148 г (73%), желтые кристаллы, т. пл. 195–197°C (с разл.). R_f 0.64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2967, 2922, 2868, 1655, 1575, 1541, 1520, 1503, 1449, 1412, 1385, 1260, 1233, 1153, 1111, 1067, 1020, 988, 939, 858, 835, 795, 783, 762. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.66 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2); 3.70 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2); 3.86 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2); 3.92 (2H, т, $J = 4.9$, CH_2); 4.82 (2H, д, $J = 5.7$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.29 (1H, д. к, $J = 10.4$, $J = 1.2$) и 5.33 (1H, д. к, $J = 17.2$, $J = 1.2$, $=\text{CH}_2$); 5.96 (1H, д. д. т, $J = 17.2$, $J = 10.4$, $J = 5.7$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 9.19 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 45.3 (CH_2N); 46.0 (CH_2N); 49.4 (CH_2); 66.0 (CH_2O); 66.3 (CH_2O); 120.1 ($=\text{CH}_2$); 130.8 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 131.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 134.7 (3-CH); 148.7 (C-5); 150.3 (C-8a); 159.1 (C-7). Найдено, %: С 41.09; Н 4.11; N 31.90. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: С 41.15; Н 4.03; N 31.99.

[2-Аллил-7-(диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (3a). Выход 0.018 г (10%), желтые кристаллы, т. пл. 198–200°C (с разл.). R_f 0.58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3066, 1649, 1595, 1568, 1545, 1502, 1436, 1408, 1346, 1298, 1269, 1242, 1148, 1136, 1124, 1058, 1037, 993, 946, 918, 846, 831, 777, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.20 (3H, с, CH_3); 3.23 (3H, с, CH_3); 5.00 (2H, д, $J = 6.1$, CH_2); 5.38 (1H, д. к, $J = 10.3$, $J = 1.4$) и 5.42 (1H, д. к, $J = 17.1$, $J = 1.4$, $=\text{CH}_2$); 6.02 (1H, д. д. т, $J = 17.1$, $J = 10.3$, $J = 6.1$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 10.47 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.7 (CH_3); 38.0 (CH_3); 55.1 (CH_2); 122.0 ($=\text{CH}_2$);

129.6 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 130.3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 134.7 (3-CH); 148.1 (C-5); 154.4 (C-8a); 159.0 (C-7). Найдено, %: С 38.81; Н 3.89; N 36.40. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 38.96; Н 3.92; N 36.35.

[2-Аллил-7-(пирролидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (3b). Выход 0.025 г (13%), желтые кристаллы, т. пл. 180–182°C (с разл.). R_f 0.59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3066, 2976, 2878, 1645, 1570, 1491, 1433, 1418, 1339, 1312, 1240, 1219, 1180, 1142, 1072, 988, 966, 943, 856, 833, 813, 760, 746. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.87–2.00 (4H, м, 2CH_2); 3.57 (2H, т, $J = 6.5$) и 3.61 (2H, т, $J = 6.5$, (CH_2) $_2\text{N}$); 5.00 (2H, д, $J = 6.1$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.38 (1H, д. к, $J = 10.4$, $J = 1.1$) и 5.42 (1H, д. к, $J = 17.0$, $J = 1.1$, $=\text{CH}_2$); 6.02 (1H, д. д. т, $J = 17.0$, $J = 10.4$, $J = 6.1$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 10.49 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.0 (CH_2); 25.3 (CH_2); 48.0 (CH_2N); 48.5 (CH_2N); 55.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 122.1 ($=\text{CH}_2$); 129.2 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 130.3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 134.6 (3-CH); 148.2 (C-5); 154.3 (C-8a); 156.8 (C-7). Найдено, %: С 43.04; Н 4.19; N 33.46. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 43.12; Н 4.22; N 33.52.

[2-Аллил-7-(пиперидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (3c). Выход 0.024 г (12%), желтые кристаллы, т. пл. 189–190°C (с разл.). R_f 0.59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3064, 2947, 2928, 2862, 1647, 1570, 1487, 1421, 1365, 1321, 1250, 1236, 1209, 1149, 1134, 1020, 995, 986, 939, 850, 817, 762, 742, 748, 719. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50–1.68 (6H, м, 3CH_2); 3.80–3.86 (4H, м, (CH_2) $_2\text{N}$); 5.00 (2H, д, $J = 6.0$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.38 (1H, д. к, $J = 10.3$, $J = 1.4$) и 5.41 (1H, д. к, $J = 17.2$, $J = 1.4$, $=\text{CH}_2$); 6.01 (1H, д. д. т, $J = 17.2$, $J = 10.3$, $J = 6.0$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 10.41 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.2 (CH_2); 25.6 (CH_2); 26.3 (CH_2); 45.6 (CH_2N); 46.4 (CH_2N); 55.1 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 121.9 ($=\text{CH}_2$); 129.9 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 130.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 134.8 (3-CH); 148.4 (C-5); 154.7 (C-8a); 157.9 (C-7). Найдено, %: С 44.75; Н 4.67; N 32.06. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 44.83; Н 4.63; N 32.17.

[2-Аллил-7-(морфолин-4-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (3d). Выход 0.030 г (15%), желтые кристаллы, т. пл. 176–178°C (с разл.). R_f 0.56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3061, 2970, 2914, 2857, 1645, 1562, 1493, 1435, 1362, 1321, 1302, 1238, 1150, 1113, 1067, 1020, 989, 943, 856, 831, 761, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.64 (2H, т, $J = 5.0$, CH_2); 3.68 (2H, т, $J = 5.0$, CH_2); 3.80–3.84 (4H, м, 2CH_2); 5.01 (2H, д, $J = 6.0$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.37 (1H, д. к, $J = 10.3$, $J = 1.2$) и 5.40 (1H, д. к, $J = 17.2$, $J = 1.2$, $=\text{CH}_2$); 6.01 (1H, д. д. т, $J = 17.2$, $J = 10.3$, $J = 6.0$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 10.45 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44.9 (CH_2N); 45.7 (CH_2N); 55.1 (CH_2); 66.0 (CH_2O); 66.5 (CH_2O); 121.9 ($=\text{CH}_2$); 130.1 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 130.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 135.0 (3-CH); 148.5 (C-5); 154.6 (C-8a); 158.3 (C-7). Найдено, %: С 40.96; Н 4.12; N 31.89. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: С 41.15; Н 4.03; N 31.99.

[1-Бензил-7-(диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-*a*]-[1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (4a). Выход 0.145 г (70%), желтые кристаллы, т. пл. 177–180°C (с разл.). R_f 0.83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3173, 2932, 1659,

1593, 1539, 1497, 1450, 1410, 1356, 1307, 1229, 1202, 1176, 1145, 1076, 1009, 943, 903, 866, 852, 841, 783, 763, 729. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.26 (3H, с, CH_3); 3.29 (3H, с, CH_3); 5.40 (2H, с, CH_2); 7.30–7.43 (5H, м, Н Ph); 9.21 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.9 (CH_3); 38.3 (CH_3); 50.6 (CH_2); 128.9 (СН Ph); 129.0 (2СН Ph); 129.2 (2СН Ph); 130.4 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.6 (3-СН); 134.7 (С Ph); 148.3 (С-5); 150.2 (С-8а); 160.0 (С-7). Найдено, %: С 47.02; Н 3.91; N 31.19. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 46.93; Н 3.94; N 31.27.

[1-Бензил-7-(пирролидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (4b). Выход 0.134 г (61%), желтые кристаллы, т. пл. 213–215°C (с разл.). R_f 0.86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3167, 2975, 2956, 2883, 1662, 1583, 1539, 1520, 1497, 1452, 1411, 1367, 1342, 1321, 1269, 1238, 1182, 1147, 1130, 1087, 1027, 945, 914, 851, 790, 764, 737, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.90–2.02 (4H, м, 2CH_2); 3.61–3.68 (4H, м, (CH_2) $_2\text{N}$); 5.39 (2H, с, CH_2Ph); 7.30–7.44 (5H, м, Н Ph); 9.24 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.9 (CH_2); 25.2 (CH_2); 48.4 (CH_2N); 48.9 (CH_2N); 50.7 (CH_2Ph); 128.9 (СН Ph); 129.0 (2СН Ph); 129.2 (2СН Ph); 129.9 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.6 (3-СН); 134.7 (С Ph); 148.4 (С-5); 150.0 (С-8а); 157.8 (С-7). Найдено, %: С 49.92; Н 4.10; N 29.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.00; Н 4.20; N 29.15.

[1-Бензил-7-(пиперидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (4c). Выход 0.165 г (72%), желтые кристаллы, т. пл. 203–205°C (с разл.). R_f 0.88. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3118, 2947, 1655, 1589, 1552, 1516, 1489, 1425, 1412, 1367, 1319, 1288, 1250, 1209, 1153, 1130, 1114, 1090, 1045, 1020, 982, 939, 908, 854, 808, 762, 748, 706. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.56 (2H, уш. с, CH_2); 1.63 (4H, уш. с, 2CH_2); 3.85 (2H, т, $J = 5.3$, CH_2N); 3.92 (2H, т, $J = 5.3$, CH_2N); 5.39 (2H, с, CH_2Ph); 7.31–7.42 (5H, м, Н Ph); 9.15 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.1 (CH_2); 25.8 (CH_2); 26.2 (CH_2); 46.0 (CH_2N); 46.7 (CH_2N); 50.5 (CH_2Ph); 128.8 (СН Ph); 129.0 (2СН Ph); 129.2 (2СН Ph); 130.6 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.71 (3-СН); 134.73 (С Ph); 148.6 (С-5); 150.5 (С-8а); 158.8 (С-7). Найдено, %: С 51.28; Н 4.49; N 28.05. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 51.25; Н 4.55; N 28.13.

[1-Бензил-7-(морфолин-4-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-1-ий-5-ил](динитро)метанид (4d). Выход 0.190 г (82%), желтые кристаллы, т. пл. 84–86°C (с разл.). R_f 0.81. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2924, 2859, 1655, 1574, 1537, 1493, 1433, 1362, 1298, 1238, 1146, 1109, 1090, 1067, 1047, 1016, 988, 941, 853, 816, 783, 762, 748. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.66 (2H, т, $J = 5.1$, CH_2); 3.71 (2H, т, $J = 5.1$, CH_2); 3.86 (2H, т, $J = 5.1$, CH_2); 3.95 (2H, т, $J = 5.1$, CH_2); 5.41 (2H, с, CH_2Ph); 7.31–7.42 (5H, м, Н Ph); 9.19 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 45.4 (CH_2N); 46.1 (CH_2N); 50.5 (CH_2Ph); 66.0 (CH_2O); 66.3 (CH_2O); 128.9 (СН Ph); 129.0 (2СН Ph); 129.2 (2СН Ph); 131.0 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 134.8 (С Ph); 134.9 (3-СН); 148.6 (С-5); 150.5 (С-8а); 159.3 (С-7). Найдено, %: С 47.95; Н 3.98; N 28.11. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: С 48.00; Н 4.03; N 27.99.

[2-Бензил-7-(диметиламино)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (5a). Выход 0.033 г (16%), желтые кристаллы, т. пл. 201–203°C (с разл.). R_f 0.60. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3042, 1653, 1603, 1578, 1537, 1489, 1452, 1416, 1393, 1366, 1329, 1263, 1206, 1157, 1134, 1061, 1028, 995, 962, 949, 903, 851, 775, 762, 748, 727. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.16 (3H, с, CH_3); 3.21 (3H, с, CH_3); 5.57 (2H, с, CH_2); 7.35–7.44 (5H, м, Н Ph); 10.55 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.6 (CH_3); 37.9 (CH_3); 56.2 (CH_2); 129.3 (2СН Ph); 129.5 (3СН Ph); 130.1 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 133.5 (С Ph); 134.8 (3-СН); 148.0 (С-5); 154.5 (С-8а); 159.0 (С-7). Найдено, %: С 46.97; Н 3.90; N 31.12. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 46.93; Н 3.94; N 31.27.

[2-Бензил-7-(пирролидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (5b). Выход 0.055 г (25%), желтые кристаллы, т. пл. 110–113°C (с разл.). R_f 0.64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2965, 2878, 1645, 1572, 1495, 1454, 1433, 1412, 1339, 1312, 1242, 1144, 1080, 1028, 966, 984, 914, 858, 833, 760, 750, 716, 696. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.80–2.00 (4H, м, 2CH_2); 3.52 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2N); 3.58 (2H, т, $J = 6.4$, CH_2N); 5.57 (2H, с, CH_2Ph); 7.20–7.45 (5H, м, Н Ph); 10.57 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.0 (CH_2); 25.3 (CH_2); 47.9 (CH_2N); 48.4 (CH_2N); 56.2 (CH_2Ph); 129.3 (2СН Ph); 129.5 (3СН Ph); 129.7 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 133.4 (С Ph); 134.7 (3-СН); 148.1 (С-5); 154.4 (С-8а); 156.8 (С-7). Найдено, %: С 50.08; Н 4.14; N 29.07. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.00; Н 4.20; N 29.15.

[2-Бензил-7-(пиперидин-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (5c). Выход 0.039 г (17%), желтые кристаллы, т. пл. 203–204°C (с разл.). R_f 0.54. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3049, 2936, 2860, 1651, 1574, 1537, 1487, 1435, 1408, 1369, 1356, 1335, 1325, 1254, 1234, 1206, 1146, 1132, 1078, 1020, 1003, 984, 943, 901, 849, 822, 779, 762, 748, 714. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.48–1.65 (6H, м, 3CH_2); 3.76–3.82 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{N}$); 5.57 (2H, с, CH_2Ph); 7.35–7.44 (5H, м, Н Ph); 10.52 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 24.2 (CH_2); 25.6 (CH_2); 26.3 (CH_2); 45.6 (CH_2N); 46.3 (CH_2N); 56.2 (CH_2Ph); 129.3 (2СН Ph); 129.4 (3СН Ph) 130.3 (уш. с, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 133.5 (С Ph); 134.9 (3-СН); 148.3 (С-5); 154.8 (С-8а); 157.8 (С-7). Найдено, %: С 51.21; Н 4.55; N 27.98. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 51.25; Н 4.55; N 28.13.

[2-Бензил-7-(морфолин-4-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-а]-[1,3,5]триазин-2-ий-5-ил](динитро)метанид (5d). Выход 0.012 г (5%), желтые кристаллы, т. пл. 130–132°C (с разл.). R_f 0.52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3053, 2924, 2857, 1645, 1568, 1531, 1437, 1342, 1301, 1242, 1144, 1109, 1066, 1020, 947, 853, 829, 750. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.60–3.67 (4H, м, 2CH_2); 3.75–3.84 (4H, м, 2CH_2); 5.59 (2H, с, CH_2Ph); 7.25–7.42 (5H, м, Н Ph); 10.55 (1H, с, Н триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 44.9 (CH_2N); 45.7 (CH_2N); 56.2 (CH_2Ph); 66.0 (CH_2O); 66.5 (CH_2O); 129.3 (2СН Ph); 129.4 (3СН Ph); 130.0 ($\text{C}(\text{NO}_2)_2$); 133.5 (С Ph); 135.1 (3-СН); 148.4 (С-5); 154.7 (С-8а); 158.2 (С-7). Найдено, %: С 48.04; Н 3.97; N 27.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: С 48.00; Н 4.03; N 27.99.

Рентгеноструктурное исследование соединений 2b и 3c. Кристаллы, пригодные для РСА, получены медленным упариванием растворов соединения **2b** и **3c** в MeOH. РСА проведен в Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН на дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной методике (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{CuK}\alpha)$ 1.54184 Å, φ - и ω -сканирование с шагом 1° при температуре 295(2)К). Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2250436 (соединение **2b**) и CCDC 2250437 (соединение **3c**)).

Квантово-химические расчеты проведены в программном пакете Gaussian 09¹⁴ (версия G09A) в базисе 6-311G⁺⁺(2d,2p) на уровне теории DFT с функционалом B3LYP¹² при учете сольватации ДМФА в модели IEFPCM.¹³

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹H-¹³C HMBC, DEPT синтезированных соединений **2–5 a–d**, данные РСА соединений **2b** и **3c**, а также данные квантово-химических расчетов, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Список литературы

- (a) Lim, F. P. L.; Dolzhenko, A. V. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *85*, 371. (b) Cascioferro, S.; Parrino, B.; Spano, V.; Carbone, A.; Montalbano, A.; Barraja, P.; Diana, P.; Cirrincione, G. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *142*, 523.
- (a) Dolzhenko, A. V.; Dolzhenko, A. V.; Chui, W.-K. *Heterocycles* **2006**, *68*, 1723. (b) Kow, K. K.; Dolzhenko, A. V. *Heterocycles* **2019**, *98*, 175.
- Su, R.; Zhao, Y.; Yang, F.; Duan, L.; Lan, J.; Bin, Z.; You, J. *Sci. Bull.* **2021**, *66*, 441.
- Cao, Y.; Cai, Z.; Xia, H.; Wang, K.; Liu, Y.; Zhang, Q.; Zhang, W. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2022**, *432*, 134297.
- Yan, Z.; Lu, T.; Liu, Y.; Liu, W.; Zhao, B.; Wang, Y.; Ge, Z. *FirePhysChem* **2022**, *2*, 168.
- (a) Ono, N. *The Nitro Group in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001. (b) Bakharev, V. V.; Gidasov, A. A.; Parfenov, V. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 659.
- Golovina, O. V.; Bakharev, V. V.; Golovin, E. V.; Parfenov, V. E.; Slepukhin, P. A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3858.
- Golovina, O. V.; Parfenov, V. E.; Slepukhin, P. A.; Hakimov, D. V.; Sheremetev, A. B.; Bakharev, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58*, 506.
- (a) Шурова, Н. А.; Тырков, А. Г.; Пашенко, К. П. *Вестн. АГТУ* **2006**, (6), 23. (b) Kofman, T. P.; Trubitsyn, A. E.; Dmitrienko, I. V.; Glazkova, E. Y.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 758. (c) Kofman, T. P.; Trubitsin, A. E.; Dmitrienko, I. V.; Glazkova, E. Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 874. (d) Semenov, V. V.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 332. (e) Tyrkov, A. G.; Yurtaeva, E. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1407.
- (a) Gidasov, A. A.; Bakharev, V. V.; Bulychev, Yu. N. *Pharm. Chem. J.* **2000**, *34*, 342. (b) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Korsunskii, B. L. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 279. (c) Gidasov, A. A.; Bakharev, V. V. In *Triazines: Synthesis, Application, and Toxicity*; Patel, R. B.; Malhotra, A., Eds.; Nova Science Publishers: New York, 2012, p. 1.
- (a) Bera, H.; Lee, M. H.; Sun, L.; Dolzhenko, A. V.; Chui, W. K. *Bioorg. Chem.* **2013**, *50*, 34. (b) Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Gidasov, A. A.; Pimenov, A. A.; Slepukhin, P. A.; Suponitskii, K. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 745. (c) Ul'yankina, I. V.; Zavodskaya, A. V.; Parfenov, V. E.; Gidasov, A. A.; Shiryayev, A. K.; Selezneva, E. V.; Bakharev, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 1054. (d) Parfenov, V. E.; Bakharev, V. V.; Gidasov, A. A.; Shiryayev, A. K.; Slepukhin, P. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 1061.
- Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- Chipman, D. M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 80.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2013.