

ГЕТЕРИЛИРОВАНИЕ 4-МЕТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА АЗОЛИД-АНИОНАМИ

Г.Т. Суханов, В.А. Истошина, И.А. Крупнова, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова, К.К. Босов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Взаимодействие 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с активированным N-нуклеофилом – источником нитротриазолид-аниона проходит в среде этанола и воды по реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы положения C_5 субстрата (реакция гетерилирования) с образованием неизвестного ранее 4-метил-3-нитро-4'Н-[1,3']би[[1,2,4]триазола. Последовательно-параллельно наменченному направлению проходят конкурентные реакции взаимодействия функциональной нитрогруппы субстрата с алкоксид-, гидроксид-анионами и анионом гетероциклической NH-кислоты.

Ключевые слова: нуклеофильное замещение, реакция гетерилирования, 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазол, нитротриазолид-анион, гидроксид-анион, 4-метил-3-нитро-4'Н-[1,3']би[[1,2,4]триазол].

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время реакции S_N^{ipso} -замещения представляют собой одну из наиболее динамично развивающихся областей органической химии. Достаточно обстоятельно такие процессы исследованы в ряду ароматических [1, 2] и гетероароматических систем [3, 4]. Реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы N-замещенных моонитро-1,2,4-триазолов в положении C_5 мало изучены [5, 6].

Среди трех региоизомерных N_1 -, N_2 - и N_4 -алкилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов N_4 -алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы малодоступны. Известно несколько примеров синтеза N_4 -изомеров с ограниченным набором заместителей (алкил = Me, Et, Bz) [7-9]. При этом N_4 -изомеры обладают экстремальным набором свойств относительно изомерных N_1 - и N_2 -производных: наибольшими энтальпией образования, основностью [10], реакционной способностью в реакции кватернизации [11].

В ИПХЭТ СО РАН ведутся планомерные исследования процессов S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы в ряду изомерных N_1 -, N_2 - и N_4 -алкилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов различными N- и O-нуклеофилами. Успешно реализованы реакции N_2 -изомеров с различными алифатическими [12-14], ароматическими спиртами [15], нитротриазолид-анионом [16].

Реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы в положении C_3 с участием наименее доступного N_4 -изомера ограничиваются единичным примером взаимодействия его с ароматическим спиртом – тирозолом [17].

В продолжение исследований в данной работе изучен процесс S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы в 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазоле (**1**) N-нуклеофилом

(нитротриазолид-анионом), обеспечивающий создание бициклических систем с различным сочетанием азольных циклов. Последние могут представлять ин-

терес в качестве азолсодержащих полидентантных лигандов для получения различных координационных полимеров, а также мономолекулярных комплексов с ионами большинства металлов, обладающих рядом ценных свойств [18].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Нуклеофильное замещение нитрогруппы субстрата **1** нитротриазолид-анионом проводили в двух растворителях: этиловом спирте и воде при температуре кипения, используя эквимолярное количество субстрата **1** и реагента. В качестве источника нитротриазолид-аниона использовали 3-нитро-1,2,4-триазолят натрия.

Взаимодействие субстрата **1** с нитротриазолид-анионом в среде этилового спирта приводит к образованию смеси продуктов: 4-метил-3-нитро-4'Н-[1,3']би[[1,2,4]-триазолу] (**2**), 4-метил-1,2,4-триазол-3-ону (**3**) и 4-метил-3-этокси-1,2,4-триазолу (**4**) (рисунки 1). Соотношение продуктов **2** / **3** / **4** при конверсии субстрата **1**, равной 92,0 %, составляет 35,9 / 42,0 / 22,1 соответственно. В среде воды образуется другая смесь продуктов: 4-метил-3-нитро-4'Н-[1,3']би[[1,2,4]-триазол] (**2**), 4-метил-4Н-1,2,4-триазол-3-он (**3**) и 4,4'-диметил-4'Н-(1,3')би[[1,2,4]триазолил]-3-он (**5**) (рисунки 1). Соотношение продуктов реакции **2** / **3** / **5** составляет 52,6 / 43,1 / 4,3, соответственно, при конверсии субстрата **1**, равной 93,3 %. Контроль конверсии субстрата проводили на основании данных спектра ЯМР 1H .

Использование в качестве реакционной среды воды и этанола (источники O-нуклеофилов) для проведения реакции нуклеофильного замещения осложняет процесс N-гетерилирования субстрата **1**, но приводит к новым реакционноспособным веществам. При этом интересен не только продукт основной реакции гетерилирования субстрата **1** нитротриазолид-анионом

(триазол-нитротриазоловый бицикл **2**), но и возможность реализации конкурентных реакций, приводящих к образованию метилтриазолона **3**, этоксиметилтриазола **4** и триазол-триазолонового бицикла **5**.

В 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазоле даже при наличии в цикле активированной уходящей нитрогруппы процессу S_N^{ipso} -замещения всегда предшествует обратимое образование промежуточных комплексов аналогичных комплексу типа Мейзенгеймера [2, 5].

Независимо от типа нуклеофильного агента (гетерил- или О-нуклеофил) S_N^{ipso} -замещение нитрогруппы в субстрате **1** реализуется согласно классическому механизму, состоящему из двух стадий. На первой лимитирующей стадии образуется интермедиат (σ-анионный комплекс типа Мейзенгеймера), который стабилизируется активирующей электроноакцептор-

ной нитрогруппой. Образование активированных промежуточных комплексов типа Мейзенгеймера сопровождается делокализацией заряда на эндоциклическом атоме азота или углерода (рисунок 1 (**1a**, **1b**)). В 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазоле делокализация отрицательного заряда в промежуточном комплексе может осуществляться с участием гетероатома азота N_2 (**1a**) и углерода C_3 (**1b**). Так как электроотрицательность азота больше, чем углерода, то вклад структуры с отрицательным зарядом на углероде при стабилизации промежуточного комплекса меньше, чем вклад структуры с зарядом на атоме азота. Положение нуклеофила **1a** более выгодное, чем **1b**, поэтому дальнейшая реакция замещения протекает по аниону **1a**. На второй стадии происходит отщепление нуклеофуга (нитрогруппы) с образованием соответствующих продуктов реакции.

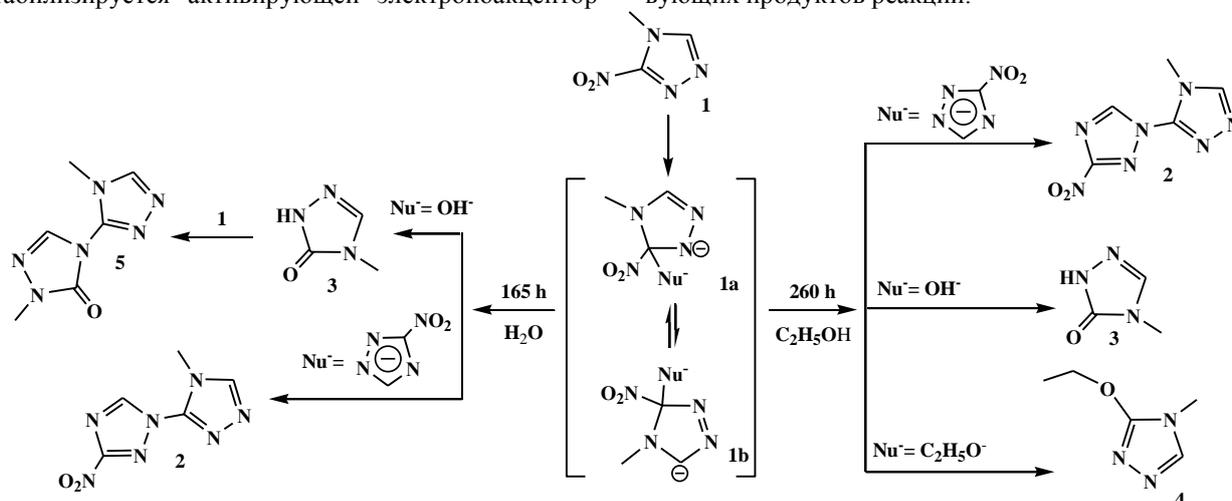


Рис. 1 Реакция взаимодействия 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с нуклеофилами в среде воды и этилового спирта

Реакция нуклеофильного замещения для использованных объектов реализуется по намеченному направлению – гетерилирование субстрата **1** с замещением нитрогруппы в положении C_3 , с образованием нового неизвестного ранее 4-метил-3-нитро-4'H-[1,3']би[[1,2,4]триазола **2**. Образование целевого триазол-нитротриазолового бицикла **2** сопровождается конкурентными реакциями, обусловленными атакой гидроксид- и алкоксид-анионов нитрогруппы субстрата **1**. Источником алкоксид-аниона является реакционная среда – этанол, а гидроксид-аниона – вода.

Атака нитрогруппы положения C_3 субстрата **1** алкоксид- и гидроксид-анионами проходит по реакции S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы и приводит к образованию соединений **4** и **3** соответственно.

Незначительное содержание воды в этиловом спирте достаточно для трансформации 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола **1** в 4-метил-1,2,4-триазол-3-он **3**.

В зависимости от растворителя (вода или этиловый спирт) доля соединения **3** составляет 42 и 43,1 % соответственно. Этиловый спирт является активным О-нуклеофилом. При проведении реакции в его среде дополнительно образуется значительная доля соединения **4**.

Метилтриазолон **3** в присутствии избытка щелочи преобразуется в анион гетероциклической NH-кислоты (азолид-анион) и вступает в реакцию S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы субстрата **1** с образованием триазол-триазолонового бицикла **5**.

Таким образом, в рассматриваемых случаях имеют место три независимых направления – атака нитрогруппы субстрата **1** нитротриазолид- (азолид-), алкоксид- и гидроксид-анионами.

Время реакции до конверсии субстрата **1** на уровне 93 % в воде и этиловом спирте составляет 165 и 260 часов соответственно.

Положение нитрогруппы относительно алкильного заместителя у эндоциклических атомов азота N-

алкил-3(5)-нитро-1,2,4-триазолов оказывает существенное влияние на её подвижность в реакциях S_N^{ipso} -замещения.

Реакция S_N^{ipso} -замещения нитрогруппы 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазола нитротриазолид-анионом в аналогичных условиях протекает за меньшее время (105 часов [16]) в отличие от 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола (260 часов). Столь большое различие в реакционной способности 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола (N_4 -изомер) относительно 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазола (N_2 -изомер) объясняется различной степенью стабильности активированных промежуточных комплексов, образующихся на первой лимитирующей стадии процесса замещения. Возможность делокализации заряда атакующего реагента больше в N_2 -замещенных нитротриазолах, поскольку в промежуточном комплексе с нуклеофилом участвуют гетероатомы N_2 и N_4 .

Неизвестный ранее бицикл **2** выделен в индивидуальном виде с температурой плавления 159-161 °C (из спиртоэфирной смеси).

Структура 4-метил-3-нитро-4'H-[1,3']би[[1,2,4]-триазола **2** подтверждена результатами ИК- и ЯМР-спектроскопий.

ИК-спектр записывали на приборе Фурье-спектрометр ФТ-801 в таблетке KBr.

В ИК-спектре соединения **2** сохраняются характерные для нитротриазолов [8] колебания нитрогруппы, симметричные валентные антифазные колебания при 1571,4 cm^{-1} ; синфазные 1305,8 cm^{-1} , деформационные колебания 838,5 cm^{-1} , регистрируется полоса поглощения N-CH₃ группы 3106,5 cm^{-1} , и появляется дополнительная полоса поглощения связи C-N в области 1026,3 cm^{-1} , ввиду появления в структуре второго

N-гетерилзамещенного цикла.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на Фурье-спектрометре серии Avance 200 фирмы «Bruker AM-400» с рабочей частотой 400,13 МГц и 100,61 МГц для ядер 1H и ^{13}C , растворитель ДМСО- d_6 .

В спектре ЯМР 1H бицикла **2** регистрируются сигналы кольцевых протонов C_5-H в форме синглетов при 9.54 м.д. и 8.81 м.д. Сигнал протона гетерилзамещенного цикла лежит в более слабом поле относительно исходного субстрата **1**, что логично ввиду появления в триазоле высокоакцепторного N-азольного заместителя, и регистрируется синглетный сигнал протонов метильной группы замещенного в положении N_4 -азольного гетероцикла при 3,74 м.д. На основании сигнала кольцевого протона C_5-H , находящегося в слабopольной области (9.54 м.д.), характерной для N_1 -замещенных производных нитротриазола [3], можно сделать вывод о прохождении процесса гетерилирования по атому азота N_1 -нитротриазолового гетероцикла.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** регистрируются характерные сигналы атома C_3 при нитрогруппе

(163.77 и 149.15 м.д.), кольцевой атом C_5-H (при 149.15 и 145.37 м.д.) и сигнал углерода метильной группы, связанной с эндоциклическим атомом азота при 32.25 м.д.

Соединения **3**, **4**, **5** регистрировали в спектре ЯМР 1H в смеси продуктов реакции.

Для метилтриазолона **3** и этоксиметилтриазола **4** характерно смещение сигналов протонов при циклических атомах углерода C_3-H в область более сильных полей относительно их предшественника (субстрата **1**) [12]. Синглеты протонов C_3-H **3**, **4** регистрируются при 7,80 м.д. и 8,08 м.д., метильные группы при эндоциклических атомах азота – при 3,31 м.д. и 3,36 м.д. соответственно.

Триазол-триазолоновый бицикл **5** идентичен по спектру ЯМР 1H соединения, полученного ранее в работе [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При гетерилировании 4-метил-3-нитро-1,2,4-триазола нитротриазолид-анионом имеет место несколько независимых направлений реакции.

Основной реакцией является нуклеофильное замещение нитрогруппы субстрата нитротриазолид-анионом, приводящее к образованию неизвестного ранее 4-метил-3-нитро-4'H-[1,3']би[[1,2,4]-триазола.

В зависимости от свойств реакционной среды процесс сопровождается тандемными реакциями – атакой нитрогруппы положения C_5 гетероцикла O-нуклеофилами, генерируемыми реакционной средой (гидроксид- или алкоксид-анионами), приводящими к 4-метил-3-этокси-1,2,4-триазолу и 4-метил-1,2,4-триазол-3-ону.

В результате атаки субстрата высоко реакционно-способным N-нуклеофилом (4-метил-1,2,4-триазол-5-он) зафиксирован триазол-триазолоновый бицикл – 4,4'-диметил-4H,4'H-[1,3']би[[1,2,4]триазолил)-3'-он.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Власов, В.М. Нуклеофильное замещение нитрогруппы, фтора и хлора в ароматических соединениях [Текст] / В.М. Власов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 8. – С. 764.
2. Chupakhin, O.N. Nucleophilic attack on the unsubstituted carbon atom of azines and nitroarenes as an efficient methodology for constructing heterocyclic systems [Text] / O.N. Chupakhin, D.G. Beresnev // RUSS CHEM REV. – 2002. – Vol. 71 (9). – P. 707.
3. 5-Амино-3-R-1,2,4-триазолы в реакции с производными 3,5-динитро-1,2,4-триазола / Т.П. Кофман [и др.] // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34. – Вып. 7. – С. 1084-1090.
4. Кофман, Т.П. Гетерилирование 3-R1-5- R2-1,2,4-триазолов производными 3,5-динитро-1,2,4-триазола [Текст] / Т.П. Кофман // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 8. С. 1217-1227.
5. Певзнер, М.С. Кислотно-основные свойства нитропроизводных 1,2,4-триазола / М.С. Певзнер, В.Я. Самаренко, Л.И. Багал // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 4. – С. 568-571.
6. Biomimetic chemical, and spectroscopic evaluations for the radiosensitizing potential of N1- and N2-substituted derivatives of 3-Nitro-1,2,4-Triazole toward hypoxic cells in the radiotherapy: Remarkably different substitution effect / Y. Nagao [et al.] // Tetrahedron. – 1990. – Vol. 46. – P. 3211-3232.

7. Алкилирование 3-нитро-5-R-триазолята натрия йодистым метилом при повышенных температурах / Г.Т. Суханов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 58-61.

8. Sukhanov, G.T. Reaction of 3-nitro-1,2,4-triazoles with alkylating agents. 9. N(1)-, N(2)- and N(4)-ethyl-3-nitro-5-R-1,2,4-triazoles by alkylation of 3-nitro-1,2,4-triazolate-anions with diethyl sulfate / G.T. Sukhanov, Yu.V. Filippova, A.G. Sukhanova // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2012. – № 9. – С. 1438-1444.

9. Holzer, W. Spectral and structural assignments with various N-substituted 1,2,4-triazoles: Noe difference spectroscopy as a powerful tool [Text] / W. Holzer // Tetrahedron. – 1991. – V. 47. – P. 5471-5480.

10. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе и относительные устойчивости таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола: квантово-химическое исследование / О.А. Ивашкевич [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – № 1. – С. 83-91.

11. Региоселективная N-трет-бутилирование 4-N-пропил- и 4-изопропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислотной среде / Г.Т. Суханов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 64-66.

12. Влияние структуры первичных спиртов на нуклеофильное замещение нитрогруппы 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола алкоксид-анионами / Г.Т. Суханов [и др.] // Ползуновский Вестник. – 2013. – №3. – С. 70-73.

13. Мерзликина, И.А. Синтез и свойства продуктов замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола 2-(4-гидроксифенил)этиловым спиртом / И.А. Мерзликина, Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 131-133.

14. Мерзликина, И.А. Влияние С₃-заместителей на процесс S_N^{ipso}-замещения нитрогруппы 1-изопропил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов метиловым спиртом / И.А. Мерзликина, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 13-16

15. Крупнова, И.А. Синтез и свойства продуктов нуклеофильного замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов O-нуклеофилами [Текст] / И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т.25. – №5. – С. 557-563.

16. Синтез и свойства 3-нитро-2'H-[1,3']би[[1,2,4]триазола] / Г.Т. Суханов [и др.] // Южно-сибирский научный вестник. – 2017. – Т. 19. – №3. – С.78-79.

17. Синтез и свойства продуктов замещения нитрогруппы 4-метил-5-нитро-1,2,4-триазола 2-(4-гидроксифенил)этиловым спиртом / Г.Т. Суханов [и др.] // Южно-сибирский научный вестник. – 2018. – № 3 – С. 60-64.

18. Синтез несимметричных азолсодержащих лигандов и их координационных соединений / Н.П. Чернова [и др.] // Южно-сибирский научный вестник. – 2016. – Т. 16. – №. 4. – С. 5-8.

Суханов Геннадий Тимофеевич – заведующий лабораторией, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ipcet@mail.ru, тел.(3854)301976.

Истошина Вера Анатольевна – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ipcet@mail.ru, ул. тел.(3854)301976.

Крупнова Ирина Александровна – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ipcet@mail.ru, ул. тел.(3854)301976.

Филиппова Юлия Вадимовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской

академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ipcet@mail.ru, ул. тел.(3854)301976.

Суханова Анна Геннадьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.(3854)301976, ipcet@mail.ru,

Босов Константин Константинович – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.(3854) 301976, ipcet@mail.ru,

HETERYLATION OF 4-METHYL-3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLE WITH AZOLIDE ANIONS

G.T. Sukhanov, V.A. Istoshina, I.A. Krupnova, Yu.V. Filippova, A.G. Sukhanova, K.K. Bosov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

Abstract—The reaction between 4-methyl-3-nitro-1,2,4-triazole and the activated N-nucleophile as the source of nitrotriazolide anion took place in ethanol and water via the S_N^{ipso} -substitution reaction of the nitro group at C₅ position in the substrate (heterylation reaction) to furnish earlier unknown 4-methyl-3-nitro-4'-H-[1,3']bi[[1,2,4]triazole]. Competitive reactions of the functional nitro group in the substrate with alkoxide and hydroxide anions and with heterocyclic NH-acid anion proceeded in a serial/parallel manner to the targeted direction.

Index terms: nucleophilic substitution, heterylation reaction, 4-methyl-3-nitro-1,2,4-triazole, nitrotriazolide anion, hydroxide anion, 4-methyl-3-nitro-4'-H-[1,3']bi[[1,2,4]triazole].

REFERENCES

1. Vlasov, V.M. Nucleophilic substitution of nitro group, fluorine and chlorine in aromatic compounds [Text] / V.M. Vlasov // Uspekhi Khimii. – 2003. – vol. 72, no. 8. – pp. 764.
2. Chupakhin, O.N. Nucleophilic attack on the unsubstituted carbon atom of azines and nitroarenes as an efficient methodology for constructing heterocyclic systems [Text] / O.N. Chupakhin, D.G. Beresnev // RUSS CHEM REV. – 2002. – Vol. 71 (9). – P. 707.
3. 5-Amino-3-R-1,2,4-triazoles in their reaction with 3,5-dinitro-1,2,4-triazole derivatives / T.P. Kofman [et al.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 1998. – vol. 34. – no. 7. – pp. 1084-1090.
4. Kofman, T.P. Heterylation of 3-R-1-5-R₂-1,2,4-triazoles with 3,5-dinitro-1,2,4-triazole derivatives [Text] / T.P. Kofman // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2001. – vol. 37. – no. 8. pp. 1217-1227.
5. Pevzner, M.S. Acid-base properties of 1,2,4-triazole nitro derivatives / M.S. Pevzner, V.Ya. Samarenko, L.I. Bagal // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1970. – no. 4. – pp. 568-571.
6. Biomimetic chemical, and spectroscopic evaluations for the radiosensitizing potential of N1- and N2-substituted derivatives of 3-Nitro-1,2,4-Triazole toward hypoxic cells in the radiotherapy: Remarkably different substitution effect / Y. Nagao [et al.] // Tetrahedron. – 1990. – Vol. 46. – P. 3211-3232.
7. Alkylation of sodium 3-nitro-5-R-triazolate with methyl iodide at elevated temperatures / G.T. Sukhanov [et al.] // Polzunovskiy Vestnik. – 2013. – no. 3. – pp. 58-61.
8. Sukhanov, G.T. Reaction of 3-nitro-1,2,4-triazoles with alkylating agents. 9. N(1)-, N(2)- and N(4)-ethyl-3-nitro-5-R-1,2,4-triazoles by alkylation of 3-nitro-1,2,4-triazolate-anions with diethyl sulfate / G.T. Sukhanov, Yu.V. Filippova, A.G. Sukhanova // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2012. – № 9. – C. 1438-1444.
9. Holzer, W. Spectral and structural assignments with various N-substituted 1,2,4-triazoles: Noe difference spectroscopy as a powerful tool [Text] / W. Holzer // Tetrahedron. – 1991. – V. 47. – P. 5471-5480.
10. Standard enthalpies of formation in gas phase and relative stabilities of C-nitro-1,2,4-triazole tautomers and N-alkyl-C-nitro-1,2,4-triazole isomers: a quantum-chemical study / O.A. Ivashkevich [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2009. – no. 1. – pp. 83-91.
11. Regioselective N-tert-butylation of 4-N-propyl- and 4-isopropyl-3-nitro-1,2,4-triazoles in acidic medium / G.T. Sukhanov [et al.] // Polzunovskiy Vestnik. – 2013. – no. 3. – pp. 64-66.
12. Sukhanov G.T., Sukhanova A.G., Filippova Yu.V., Bosov K.K., Merzlikina I.A. Structural effect of primary alcohols on nucleophilic substitution of nitro group in 1-methyl-5-nitro-1,2,4-triazole by alkoxide anions // Polzunovskiy Vestnik. – 2013. – no. 3. – pp. 70 – 73.
13. Merzlikina, I.A. Synthesis and properties of products from substitution of the nitro group in 1-methyl-5-nitro-1,2,4-triazole 2-(4-hydroxyphenyl) by ethyl alcohol / I.A. Merzlikina, G.T. Sukhanov, Yu.V. Filippova // Polzunovskiy Vestnik. – 2014. – no. 3. – pp. 131-133.
14. Merzlikina, I.A. The effect of C₃-substituents on S_N^{ipso} -substitution of the nitro group in 1-isopropyl-5-nitro-3R-1,2,4-triazoles by methyl alcohol / I.A. Merzlikina, A.G. Sukhanova, Yu.V. Filippova // Polzunovskiy Vestnik. – 2014. – no. 3. – pp. 13-16
15. Krupnova, I.A. Synthesis and properties of products from nucleophilic substitution of the nitro group in 1-methyl-5-nitro-3R-1,2,4-triazoles by O-nucleophiles [Текст] / I.A. Krupnova, G.T. Sukhanov // Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – vol. 25. – no. 5. – pp. 557-563.
16. Synthesis and properties of 3-nitro-2'-H-[1,3']bi[[1,2,4]triazole] / G.T. Sukhanov [et al.] // South-Siberian Scientific Bulletin. – 2017. – vol. 19. – no. 3. – pp. 78-79.
17. Synthesis and properties of products from substitution of the nitro group in 4-methyl-5-nitro-1,2,4-triazole by 2-(4-hydroxyphenyl)ethyl alcohol / G.T. Sukhanov [et al.] // South-Siberian Scientific Bulletin. – 2018. – no. 3 – pp. 60-64.
18. Synthesis of asymmetric triazole-bearing ligands and their coordination compounds / N.P. Chernova [et al.] // South-Siberian Scientific Bulletin. – 2016. – vol. 16. – no. 4. – pp. 5-8.

Sukhanov Gemady Timofeevich – Doctor of Chemical Sciences, Chief of laboratory, Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 659322, Russia, Altai krai, Biysk, ul. Socialisticheskaya, 1. Tel.: (3854) 30-19-76, e-mail: ipcet@mail.ru

Istoshina Vera Anatolyevna – Junior Research Scientist, Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 659322, Russia, Altai krai, Biysk, ul. Socialisticheskaya, 1. Tel.: (3854) 30-19-76, e-mail: ipcet@mail.ru

Krupnova Irina Aleksandrovna – Junior Research Scientist, Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 659322, Russia, Altai krai, Biysk, ul. Socialisticheskaya, 1. Tel.: (3854) 30-19-76, e-mail: ipcet@mail.ru

Filippova Yulia Vadimovna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Scientist, Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 659322, Russia, Altai krai, Biysk, ul. Socialisticheskaya, 1. Tel.: (3854) 30-19-76, e-mail: ipcet@mail.ru

Sukhanova Anna Gennadyevna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Scientist, Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 659322, Russia, Altai krai, Biysk, ul. Socialisticheskaya, 1. Tel.: (3854) 30-19-76, e-mail: ipcet@mail.ru

Bosov Konstantin Konstantinovich – Candidate of Technical Sciences, Research Scientist, Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 659322, Russia, Altai krai, Biysk, ul. Socialisticheskaya, 1. Tel.: (3854) 30-19-76, e-mail: ipcet@mail.ru