

СИНТЕЗ НОВЫХ S-ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-1,3,5-ТРИАЗИН-2-ТИОНА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР ^1H , ^{13}C И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.В. Рыбакова^{1✉}, Д.Г. Ким¹, Н.В. Столповская²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

Аннотация. 4-Амино-1,3,5-триазин-2-тион **1** взаимодействует с аллилбромидом, 2-метил-3-хлор-1-пропеном, 2,3-дибромпропеном-1, пренилбромидом в ДМФА/ K_2CO_3 и с циннамилхлоридом, бутенилбромидом в ДМФА/ NaOH с образованием 4-аллилсульфанил- **2**, 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- **3**, 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил- **4**, 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил- **5**, 4-циннамилсульфанил- **6** и 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов **7** соответственно. Строение соединений **2–7** исследовано методом ЯМР ^1H , соединений **5** и **7** – в том числе и методом ЯМР ^{13}C , аллилсульфид **2**, пренилсульфид **5** и бутенилсульфид **7** также изучены с помощью хромато-масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2–7** самым слабopольным сигналом в области 8,22–8,30 м. д. является сигнал ароматического протона триазинового цикла, проявляющийся в виде синглета. Сигналы протонов $-\text{S}-\text{CH}_2$ группы наблюдаются в сильном поле – при 3,10–4,19 м. д. – в зависимости от присутствия в алкенильном фрагменте электронодонорных или электроноакцепторных групп. Протоны группы $=\text{CH}_2$ присутствуют только в структуре сульфидов **2–4** и **7** и образуют в спектрах ЯМР ^1H два сигнала: один сигнал – при 4,85–5,58 м. д., второй – при 5,03–6,10 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C пренилсульфида **5** и бутенилсульфида **7** углероды S-алкенильных групп резонируют в области сильных полей. В области слабых полей наблюдаются сигналы ароматических атомов углерода 1,3,5-триазинового цикла: 182,32–157,95 м. д. В масс-спектрах соединений **2**, **5** и **7** характерными пиками являются пики $[\text{M}-15]^+$ и $[\text{M}-33]^+$, образование которых связано с фрагментацией молекулярных ионов, претерпевающих отщепление метильного радикала и радикала $\cdot\text{SH}$ соответственно. Галогеналкильное производное гетероциклического ряда – 2-хлор-1-(2,2,4-триметил-4-фенил-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)этанолат – в реакции с соединением **1** привело к внедрению в молекулу *симм*-триазина нового фармакофорного фрагмента, что способствует расширению спектра потенциальной биологической активности его производных.

Ключевые слова: 4-амино-1,3,5-триазин-2-тион, S-алкенилирование, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР

Для цитирования: Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Столповская Н.В. Синтез новых S-производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона и их исследование методами ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 93–107. DOI: 10.14529/chem240107

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW 4-AMINO-1,3,5-TRIAZINE-2-THIONE S-DERIVATIVES AND THEIR STUDY BY ^1H , ^{13}C NMR AND CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

A.V. Rybakova^{1✉}, D.G. Kim¹, N.V. Stolpovskaya²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Voronezh State University, Voronezh, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

Abstract. 4-Amino-1,3,5-triazine-2-thione **1** interacts with allyl bromide, 2-methyl-3-chloro-1-propene, 2,3-dibromopropene-1, prenyl bromide in DMFA/ K_2CO_3 and with cinnamyl chloride, butenyl bromide in DMFA/ NaOH to form 4-allylsulfanyl- **2**, 4-(2-methylpropene-2-yl)sulfanyl- **3**, 4-(2-bromopropene-2-yl)sulfanyl- **4**, 4-(2-methylbutene-2-yl)sulfanyl- **5**, 4-cinnamylsulfanyl- **6** and 4-(butene-1-yl)sulfanyl-1,3,5-triazine-2-amines **7**, respectively. The structure of compounds **2–7** was studied by ^1H NMR, as well as of compounds **5** and **7**, in their case including ^{13}C NMR; allyl sulfide **2**, prenyl sulfide **5** and butenyl sulfide **7** were also studied using chromatography mass spectrometry. In the ^1H NMR spectra of compounds **2–7**, the weakest field signal in the range of 8.22–8.30 p.p.m. is the signal of the aromatic proton of the triazine cycle, manifested as a singlet. The signals of protons of the S-CH_2 group are observed in a strong field – at 3.10–4.19 p.p.m. – depending on the presence of electron donor or electron acceptor groups in the alkenyl fragment. The protons of the $=\text{CH}_2$ group are present only in the structure of sulfides **2–4** and **7**; they form two signals in the ^1H NMR spectra: one signal at 4.85–5.58 p.p.m., the second at 5.03–6.10 p.p.m. In the ^{13}C NMR spectra of prenyl sulfide **5** and butenyl sulfide **7**, the carbon atoms of the S-alkenyl groups resonate in the region of strong fields. In the region of weak fields, the signals of aromatic carbon atoms of the 1,3,5-triazine cycle are observed: 182.32–157.95 p.p.m. In the mass spectra of compounds **2**, **5** and **7**, the characteristic peaks are $[\text{M}-15]^+$ and $[\text{M}-33]^+$ peaks, the formation of which is associated with the fragmentation of molecular ions undergoing cleavage of the methyl radical and the $\bullet\text{SH}$ radical, respectively. The haloalkyl derivative of the heterocyclic series – 2-chloro-1-(2,2,4-trimethyl-4-phenyl-3,4-dihydroquinoline-1(2*H*)-yl) ethanoate – in reaction with compound **1** has led to the introduction of a new pharmacophore fragment into the *simm*-triazine molecule, which contributes to the expansion of the spectrum of potential biological activity of its derivatives.

Keywords: 4-amino-1,3,5-triazine-2-thione, S-alkenylation, chromatography-mass spectrometry, NMR

For citation: Rybakova A.V., Kim D.G., Stolpovskaya N.V. Synthesis and structure of new 4-amino-1,3,5-triazine-2-thione S-derivatives and their study by ^1H , ^{13}C NMR and chromatography-mass spectrometry. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;24(1):93–107. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240107

Введение

В настоящее время большинство исследований в области органического синтеза связано с получением соединений, обладающих полезными и ценными свойствами. Особое внимание уделяется, например, получению новых эффективных биологически активных и лекарственных препаратов, фунгицидов и инсектицидов, антиоксидантов и т. д. 1,3,5-Триазин (*simm*-триазин) и его производные зарекомендовали себя как надёжный каркас для построения на их основе соединений с широким спектром биологической активности. Например, многочисленные 2,4-диамино-1,3,5-триазины обладают различной биологической активностью. Описывается потенциал изучения их кардиотонических, нейролептических, ноотропных, антигистаминных, туберкулостатических, анти-ВИЧ, противовирусных и противоопухолевых свойств [1]. Известно, что 2-амино-4-(3,5,5-триметилпиразолинил)-6-галогеналкил-1,3,5-триазин показал значительную активность в отношении большинства клеточных линий, и авторами был сделан вывод, что значительная

противоопухолевая активность данного соединения может быть связана с введением в его структуру фрагмента 3,5,5-триметилпиразолина [1].

Следует отметить, что известен также ряд лекарственных препаратов на основе 1,3,5-триазина, которые внедрены в практику: альтретамин – противоопухолевое средство, алмитрин – стимулятор дыхания, ирсогладин – ингибитор фосфодиэстеразы и другие [2].

Методом конвергентного синтеза получены замещённые 1,3,5-триазины, представляющие потенциальный интерес в качестве материалов для изготовления устройств молекулярной электроники. В структуре таких 1,3,5-триазинов во втором положении находится богатый электронами карбазольный заместитель, а в четвёртом и шестом положениях через 2-сульфанилэтоксильный мостик присоединены тетратиафульваленовые фрагменты [3]. Для полученных донорно-акцепторных сопряжённых гетероциклических систем были изучены оптические свойства.

Производные *симм*-триазинов (атразин, прометрин, пропазин, симазин и др.) обладают высокой пестицидной активностью, их достаточно давно применяют в качестве средств борьбы с сорняками полевых культур [4–6].

2,4,6-Триамино-1,3,5-триазин (меламин) является крупнотоннажным продуктом и широко используется в производстве меламинформальдегидных смол, 1,3,5-тринитропергидро-*симм*-триазин (гексоген) является одним из наиболее распространённых энергонасыщенных материалов [7].

Наиболее распространённым методом синтеза 1,3,5-триазинов является циклотримеризация нитрилов, протекающая в присутствии HCl и кислот Льюиса [8, 9]. Протекание реакции облегчается в случае наличия в структуре нитрила электроноакцепторных заместителей. Для алкилнитрилов тримеризация протекает в жестких условиях (давление до 100 МПа). В реакцию циклотримеризации вступают и другие соединения, содержащие группу $\text{-C}\equiv\text{N}$. Серусодержащие производные 1,3,5-триазинов можно получить тримеризацией тиоциановой кислоты HSCN в органических растворителях (например, *i*-PrOH, AcOH, диоксан) в присутствии серной кислоты. При этом образуется 1,3,5-триазин-2,4,6-тритиол с выходом 29 % [10]. Нестандартный подход к синтезу N-арильных производных 1,3,5-триазин-2-тиона на основе домино-реакции [3+2+1]-гетероциклизации изотиоцианатов с ариламидинами предложен в работе [11]. Ряд 6-замещённых производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона получен взаимодействием амидинотиомочевины и её N- и S-производных с ароматическими альдегидами, 1,1-карбонил-*бис*-1*H*-имидазолом [12], некоторыми алифатическими альдегидами [13] и хлорангидридами алифатических галогенкарбоновых кислот [14]. 4(6)-Амино-1,6(4)-дизамещённые-1,3,5-триазин-2-оны(тионы) получены по реакции N-ацилкарбоксимидамидов с незамещёнными мочевиной (тиомочевиной) в присутствии 3 экв. *трет*-бутоксид калия в ТГФ при комнатной температуре [15].

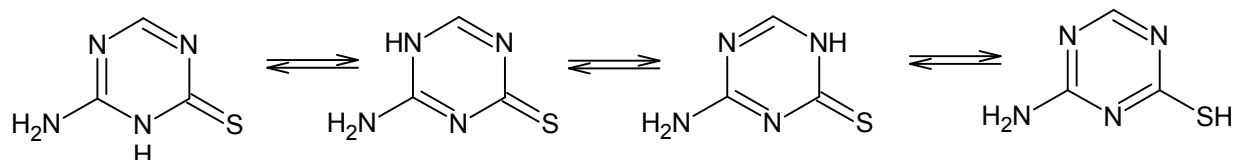
Для получения 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (**1**), являющегося исходным субстратом нашего синтеза, осуществляют циклизацию амидинотиомочевины с триметилортоформиадом в ДМФА при нагревании до 150 °C в течение 30 минут с выходом 72–86 % [12, 16–21]. Нами предложен альтернативный метод синтеза **1** кипячением амидинтиомочевины и диметилацеталя N,N-диметилформамида в диоксане в течение 30 минут. При этом образуется продукт с выходом 85 %.

Соединение **1** и его реакционная способность являются малоизученными. Лишь незначительная часть публикаций посвящена исследованию реакций его S-алкилирования. Впервые о реакции метилирования соединения **1** метилиодидом, протекающей в 10 % NaOH, упоминается в работе [19], при этом выход продукта составил 68 %. Известна методика S-алкилирования 1,3,5-триазинтиона **1** 5-бромпентан-1-нитрилом в среде 10%-ного раствора гидроксида натрия при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 часов [22]. Метилирование 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона **1** метилиодидом в присутствии карбоната цезия в ацетоне при перемешивании при комнатной температуре в течение 18 часов приводит к получению 4-метилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин в виде белого твердого вещества с хорошим выходом [23]. В отсутствие основания взаимодействие соединения **1** с алкилгалогенидами протекает при кипячении исходных реагентов в течение 8 часов в этиловом спирте [12]. Выход S-алкилсульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов при этом варьируется от 18 до 46 %.

Известно, что триазинтион **1** и 4-амино-1,3,5-триазин-2-он взаимодействуют с гексаметилдизилазаном с образованием N,S(O)-*бис*-триметилсилилированных 1,3,5-триазинтионов(онов) [19,

24, 25]. Последние при взаимодействии с ацилированными сахарами в безводном ацетонитриле в присутствии катализатора – кислоты Льюиса – дают ацилированные нуклеозиды с умеренным выходом. Очистка сырых продуктов методом флэш-колоночной хроматографии позволила получить ацилированные N1-нуклеозиды, ацилированные N3-нуклеозиды или ацилированные S-нуклеозиды в качестве основных продуктов. 4-Амино-6-алкил-1-пиранозил/рибофуранозил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны, 6-амино-4-алкил/арил-1-пиранозил/рибофуранозил-1,3,5-триазин-2(1*H*)-оны и 4-амино-6-алкил-1,3,5-триазин-2-ил-1-тиопиранозиды/рибофуранозиды были получены после снятия защиты вышеупомянутых ацилированных N1-, N3- и S-нуклеозидов в насыщенном растворе метанола [19].

4-Амино-1,3,5-триазин-2-тион **1** может существовать в нескольких таутомерных формах в виде тионов, а также в тиольной форме:



ЯМР-анализ тион-тиоловой таутомерии 6-[(4-винилбензил)пропиламино]-1,3,5-триазин-2,4-дитиона в твердом состоянии и в растворе ацетона предоставил первое убедительное доказательство того, что данное соединение имеет дитионовую структуру. Сравнение его спектров ЯМР ^{13}C в твердом состоянии и в растворе ацетона показало, что структура дитиона сохраняется и в растворе ацетона [26].

Следует уточнить, что в образовании таутомерных форм соединения **1** может также принимать участие и аминогруппа в четвертом положении триазинового цикла. Так, например, в литературе на примере (2,4-бис(4'-фторфенэтиламино)-6-(3'-(N,N-диметиламино)-пропиламино)-1,3,5-триазина, имеющего 14 таутомерных форм, рассмотрены возможные таутомерные равновесия с использованием теории функционала плотности и сообщается о термодинамической и кинетической стабильности, а также кислотности таутомеров этого типа [26]. В водной фазе расчеты констант равновесия показали, что могут присутствовать только таутомерные равновесия между (2,4-бис(4'-фторфенэтиламино)-6-(3'-(N,N-диметиламино)-пропиламино)-1,3,5-триазином и тремя наиболее стабильными таутомерами, что позволяет предположить, что эти три таутомерных равновесия будут основой биологической активности. Что касается кислотности, результаты показали, что экзоциклические атомы азота являются менее кислыми, чем атомы в триазиновом кольце. По мнению авторов, данное исследование является первым шагом к пониманию механизмов, лежащих в основе специфических биологических свойств описываемого 1,3,5-триазина.

В рамках настоящего исследования нами предложена новая методика S-алкенилирования соединения **1** и расширен ряд его новых S-производных, структура которых исследована с применением различных физико-химических методов (хромато-масс-спектрометрия, ЯМР).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker DRX-400 (рабочая частота 400 (^1H) МГц) и AVANCE-500 (рабочая частота 500 (^1H) и 126 (^{13}C) МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – TMS (для ядер ^1H) и сигнал растворителя (для ядер ^{13}C , 39,5 м. д.).

При съемке масс-спектров разделение компонентов было проведено на кварцевой капиллярной колонке марки HP-5MS с использованием газового хроматографа 6890N фирмы Agilent Technologies. Ионизация осуществлялась электронным ударом, исследование проводили в условиях записи хроматограмм по полному ионному току.

ВЭЖХ/МС-анализ осуществляли на приборе Agilent Technologies 1260 infinity (США) с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (времетраплетный детектор масс высокого разрешения, производство США), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и регистрация сигналов проводилась в положительной полярности; небулайзер (N_2) 20 psig, газ-осушитель (N_2) 6 мл/мин, 325 °С; диапазон обнаружения масс составляет 50–2000 Дальтон. Напряжение на капилляре 4,0 кВ, фрагментаторе +191 В, скиммере +66 В, OctRF 750 В. Условия хроматографирования: колонка Poroshell 120 EC-C18 (4,6 × 50 мм; 2,7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил (А)/вода (Б) (0,1 % муравьиной кислоты) начало – А:Б = 60:40 в течение 1,5 мин, да-

лее А 60–100 % за 4 минуты, затем А – 100 % до конца анализа; скорость потока 0,4 мл/мин. Программное обеспечение для обработки результатов исследований – MassHunter Workstation / Data Acquisition V.06.00.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

Температуры плавления измерены с помощью прибора для определения температуры плавления ПТП (М) ($V \sim 220 \text{ В}$, $W = 500 \text{ ВА}$).

Синтез 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона (1).

Смесь 1,18 г (10 ммоль) амидинотиомочевина и 1,31 г (1,17 мл, 11 ммоль) диметилацетата N,N-диметилформамида кипятили в диоксане в течение 30 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход 85 %.

Общая методика синтеза 4-аллилсульфанил- (2), 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- (3), 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов (4).

К горячему раствору 0,276 г (2 ммоль) K_2CO_3 в 30 мл ДМФА добавляли 0,256 г (2 ммоль) соединения 1. Через 15 минут в колбу добавляли алкенилирующий агент. Реакционную смесь кипятили в течение 8 часов. Далее реакционную смесь фильтровали, из фильтрата испаряли растворитель.

Для синтеза 4-аллилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (2) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,17 мл (2 ммоль) бромистого аллила. Для очистки остаток после испарения растворителя перекристаллизовывали из MeOH, при этом было выделено 0,126 г соединения 2 в виде рассыпчатого осадка светло-бежевого цвета. Аллилсульфид 2 характеризуется хорошей растворимостью в *i*-PrOH и в уксусной кислоте при комнатной температуре, в хлороформе – при нагревании. Найдено, %: С 42,77; Н 4,85; N 33,24. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 42,84; Н 4,79; N 33,3.

Для синтеза 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (3) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,20 мл (2 ммоль) 2-метил-3-хлорпропена-1. Для очистки остаток после испарения растворителя перекристаллизовывали из *i*-PrOH, при этом было выделено 0,338 г соединения 2 в виде осадка темно-оранжевого цвета. Металлилсульфид 2 хорошо растворяется в спиртах при нагревании. Найдено, %: С 46,05; Н 5,57; N 30,66. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 46,13; Н 5,53; N 30,74.

Для синтеза 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (4) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,21 мл (2 ммоль) 2,3-дибромпропена-1. Для очистки остаток после испарения растворителя перекристаллизовывали из ацетона, при этом было выделено 0,249 г соединения 2 в виде осадка коричневого цвета. Бромаллилсульфид 4 характеризуется хорошей растворимостью в ацетоне при комнатной температуре, в MeOH – при нагревании. Найдено, %: С 29,10; Н 2,92; N 22,59. $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 29,16; Н 2,86; N 22,67.

Синтез 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (5).

К горячему раствору 0,249 г (1,8 ммоль) K_2CO_3 в 30 мл ДМФА добавляли 0,231 г (1,8 ммоль) соединения 1. Через 15 минут в колбу добавляли 0,21 мл (1,8 ммоль) пренилбромид. Реакционную смесь кипятили в течение 8 часов. Далее реакционную смесь фильтровали, из фильтрата испаряли растворитель, остаток обрабатывали ацетоном и отфильтровывали, из фильтрата отгоняли растворитель. Образующийся остаток обрабатывали водой и отфильтровывали, полученный осадок перекристаллизовывали из хлороформа. При этом было выделено 0,085 г соединения 5 в виде рассыпчатого осадка темно-желтого цвета. Пренилсульфид 5 характеризуется хорошей растворимостью в ацетоне при комнатной температуре, в хлороформе – при нагревании. Найдено, %: С 48,89; Н 6,20; N 28,48. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 48,96; Н 6,16; N 28,55.

Общая методика синтеза 4-циннамилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (6) и 4-бутенилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (7).

К горячему раствору 0,0718 г (1,8 ммоль) NaOH в 30 мл ДМФА добавляли 0,230 г (1,8 ммоль) соединения 1. Через 15 минут в колбу добавляли 1,8 ммоль алкенилирующего агента. Реакционную смесь кипятили в течение 8 часов. Далее реакционную смесь фильтровали, из фильтрата испаряли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из ацетона.

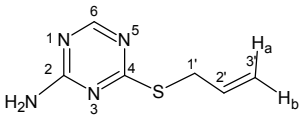
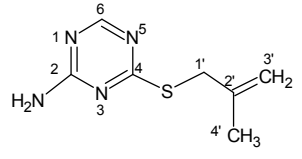
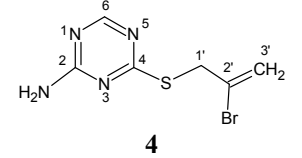
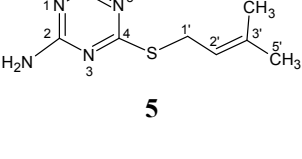
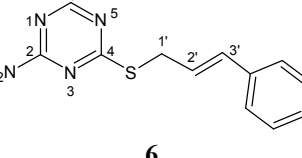
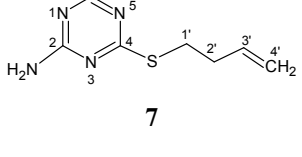
Для синтеза 4-циннамилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (6) в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,25 мл (1,8 ммоль) циннамилхлорида. При этом было выделено 0,406 г соединения 6 в виде осадка оранжевого цвета. Циннамилсульфид 6 характеризуется хорошей растворимостью в хлороформе, в MeOH, *i*-PrOH, в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Найдено, %: С 58,91; Н 5,01; N 22,85. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 58,99; Н 4,95; N 22,93.

Для синтеза **4-бутенилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (7)** в качестве алкенилирующего агента добавляли 0,18 мл (1,8 ммоль) бутенилбромид. При этом было выделено 0,236 г соединения **7** в виде осадка желтого цвета. Бутенилсульфид **7** характеризуется хорошей растворимостью в хлороформе, в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Найдено, %: С 46,06; Н 5,48; N 30,68. $C_7H_{10}N_4S$. Вычислено, %: С 46,13; Н 5,53; N 30,74.

Данные спектров ЯМР 1H и ^{13}C , $T_{пл}$ и выход соединений **2–7** представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные спектров ЯМР 1H , ^{13}C , $T_{пл}$ и выход соединений **2–7**

Соединение	Данные спектров ЯМР 1H и ^{13}C , δ , м. д.	$T_{пл}$, °C	Выход, %
 2	ЯМР 1H: 3,71 (2H, д.; $^3J = 6,8$ Гц, SCH ₂); 5,09 (1H, д. т.; $^2J = 16,9$, $^3J = 1,5$, =CH ₂ (H _b)); 5,29 (1H, д. д.; $^2J = 16,9$, $^3J = 0,8$, =CH ₂ (H _a)); 5,85–5,96 (1H, м., -CH=); 6,57 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,22 (1H, с., H-6)	139	37
 3	ЯМР 1H: 1,78 (3H, с.; CH ₃); 3,77 (2H, с.; SCH ₂); 4,85–4,86 (1H, м.; =CH ₂); 5,03–5,04 (1H, м.; =CH ₂); 6,78 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,23 (1H, с.; H-6)	145	93
 4	ЯМР 1H: 4,19 (2H, с.; SCH ₂); 5,58 (1H, д.; $^2J = 1,5$, =CH ₂); 6,10 (1H, д.; $^2J = 1,5$, =CH ₂); 6,94 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,26 (1H, с.; H-6)	85	75
 5	ЯМР 1H: 1,73 (3H, с.; CH ₃); 1,74 (3H, с.; CH ₃); 3,74 (2H, д.; $^3J = 7,8$, SCH ₂); 5,33 (1H, т.; $^3J = 7,8$, -CH=); 5,58 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,30 (1H, с.; H-6). ЯМР ^{13}C: 17,95 (C-4'; C-5'); 28,32 (C-1'); 118,22 (C-2'); 137,22 (C-3'); 164,88 (C-6); 165,01 (C-4); 182,32 (C-2).	92	24
 6	ЯМР 1H: 3,91 (2H, д.; SCH ₂); 6,35–6,40 (1H, м.; -CH=); 6,68–6,71 (1H, м.; =CHPh); 7,23–7,43 (5H, м, Ph); 7,61 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,26 (1H, с.; H-6).	134	93
 7	ЯМР 1H: 2,37–2,40 (2H, м.; -CH ₂ -); 3,09–3,13 (2H, м.; SCH ₂); 5,03–5,06 (1H, м.; =CH ₂); 5,08–5,13 (2H, м.; =CH ₂); 5,83–5,88 (1H, м.; -CH=); 6,97 (2H, уш. с.; NH ₂); 8,23 (1H, с.; H ₆). ЯМР ^{13}C: 28,25 (C-2'); 32,95 (C-1'); 116,38 (C-4'); 136,50 (C-3'); 157,95 (C-6); 164,75 (C-4); 179,80 (C-2).	107	72

Синтез 2-((4-амино-1,3,5-триазин-2-ил)сульфанил)-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохиолин-1(2H)-ил)этан-1-она (8).

К раствору 0,231 г (1,8 ммоль) соединения **1** в метаноле прибавляли 0,63 мл (1,9 ммоль) 3М раствора метилата натрия в метаноле. Метанол отгоняли на ротационном испарителе. Образовавшуюся натриевую соль соединения **1** растворяли в 10 мл N,N-диметилацетамида, добавляли 0,65 г (1,8 ммоль) 2-хлор-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохиолин-1(2H)-ил)этан-1-она. Реакционную массу перемешивали в течение 8 ч, выливали в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали. Затем перекристаллизовали из смеси изопропиловый

спирт – диоксан. При этом было выделено 0,456 г соединения **8** в виде порошка белого цвета. S-алкилтриазин **8** характеризуется ограниченной растворимостью в хлороформе, спиртах, ацетоне и в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Выход 56 %. $T_{\text{пл}}$ 204 °C. Найдено, %: C 60,86; H 5,34; N 15,40. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{OS}$. Вычислено, %: C 60,85; H 5,33; N 15,43.

Результаты и обсуждение

Так как реакция соединения **1** с галогенпроизводными углеводородов представляет собой процесс нуклеофильного замещения, то для увеличения нуклеофильности атома серы нами была выбрана щелочная среда. В системе ДМФА/ K_2CO_3 (либо ДМФА/ NaOH , схема 1) реакцией алкенилирования триазинтиона **1** аллилбромидом, 2-метил-3-хлор-1-пропеном, 2,3-дибромпропеном-1, пренилбромидом, циннамилхлоридом и бутенилбромидом нами впервые были получены 4-аллилсульфанил- (**2**), 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- (**3**), 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил- (**4**), 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил- (**5**), 4-циннамилсульфанил- (**6**) и 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амины (**7**) с достаточно хорошими выходами. Небольшой выход, наблюдающийся лишь в случае соединения **5**, связан, по-видимому, прежде всего со сложностью выделения его из реакционной среды. Следует отметить, что изменение системы ДМФА/ K_2CO_3 на ДМФА/ NaOH существенно не влияет на выход продукта алкенилирования.

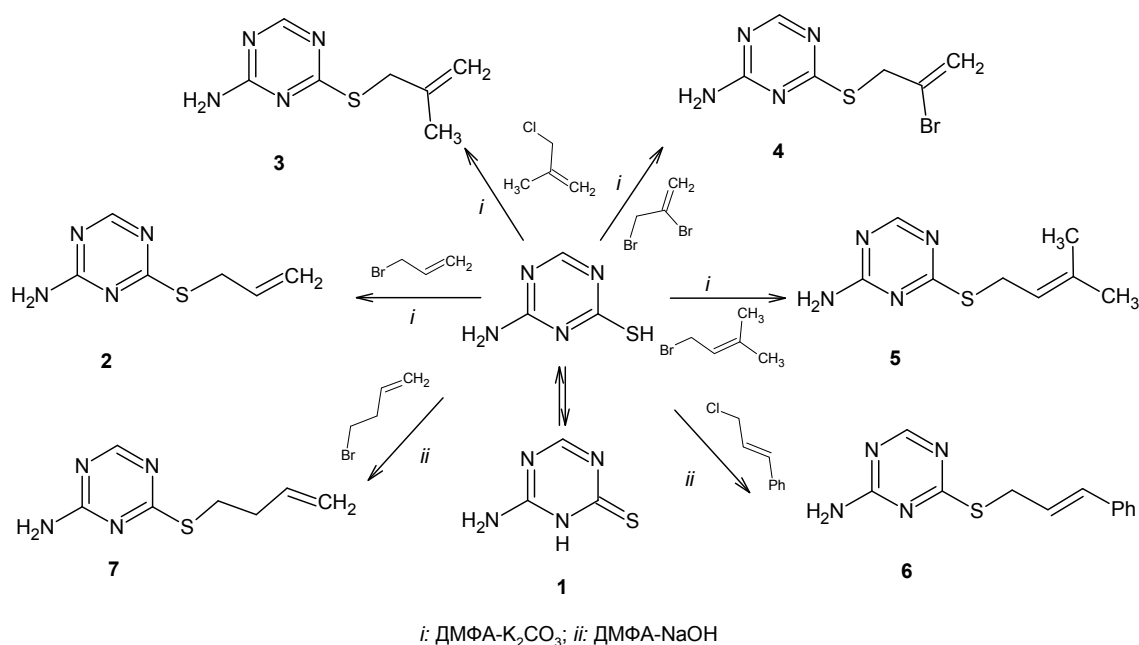


Схема 1. Синтез 4-алкенилсульфанил-1,3,5-триазин-2-аминов (**2–7**)

Самым слабопольным сигналом в спектрах ЯМР ^1H соединений **2–7** является сигнал ароматического протона триазинового цикла (см. табл. 1), проявляющийся в виде синглета в области 8,22–8,30 м. д. Протоны фенильного цикла в спектре ЯМР ^1H соединения **6** наблюдаются в виде мультиплетов в области ароматических протонов при 7,23–7,43 м. д. В сильном поле – при 3,10–4,19 м. д. – в спектрах ЯМР ^1H продуктов алкенилирования **2–7** наблюдаются сигналы протонов -S-CH₂ группы. В случае соединений **3** и **5** присутствие электронодонорной группы -CH₃ в аллильном фрагменте не приводит к существенному смещению подобного сигнала в спектрах ЯМР ^1H данных соединений по сравнению с аналогичным сигналом в спектре аллилсульфида **2**, в то время как удлинение алкенильного радикала на одно метиленовое звено в структуре соединения **7** вызывает существенное смещение (на 0,59 м. д.) протонов -S-CH₂-группы в его спектре ЯМР ^1H в сторону сильного поля. Наличие в аллильном заместителе в соединении **4** атома брома, проявляющего электроноакцепторные свойства, приводит к сильному смещению (на 0,47 м. д.) сигнала протонов группы -S-CH₂ в слабое поле по сравнению с аналогичным сигналом в спектре аллилсульфида **2**. Тогда как наличие фенильного заместителя в соединении **6** (рис. 1), способст-

вующего появлению сопряжения между кратной связью в цепи пропенила и Ph-ароматической системой, приводит к аналогичному смещению сигнала лишь на 0,20 м. д.

Протоны группы $=CH_2$, присутствующие только в структуре сульфидов **2–4** и **7**, образуют два сигнала в спектрах ЯМР 1H : один сигнал – в области 4,85–5,58 м. д., второй – в области 5,03–6,10 м. д. Следует отметить, что для соединения **3** данный сигнал является более расщепленным за счёт дальних спин-спиновых взаимодействий этих протонов с протонами метильной группы.

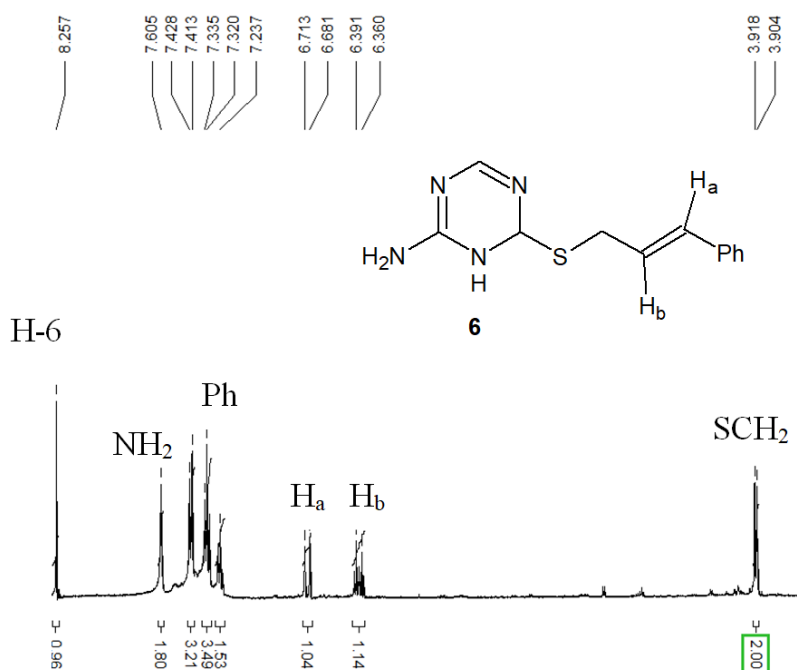


Рис. 1. Спектр ЯМР 1H 4-циннамилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин **6**

Наиболее расщепленным сигналом в спектрах ЯМР 1H исследуемых соединений **2**, **5–7** является сигнал протона $-CH=$, который проявляется при 5,33–6,40 м. д. При этом его смещение для циннамилсульфида **6** в область 6,35–6,40 м. д. можно объяснить, по-видимому, влиянием фенильного заместителя, участвующего в сопряжении с кратной связью $-CH=$ группы.

Сильнопольная часть спектров ЯМР 1H металилсульфида **3** и пренилсульфида **5** содержит сигналы алифатических протонов CH_3 -группы в виде синглетов при 1,78 м. д. (для соединения **3**) и при 1,73; 1,74 м. д. (для соединения **5**). Алифатические протоны $-CH_2$ -группы в спектре ЯМР 1H бутенилсульфида **7** образуют сигнал, расщепленный за счёт спин-спиновых взаимодействий с соседними $-S-CH_2$ и $-CH=$ протонами, в виде мультиплета при 2,37–2,40 м. д.

Положение сигнала протонов NH_2 -группы в спектрах ЯМР 1H является нехарактеристичным, поскольку оно в значительной степени зависит от степени участия группы в возможном формировании водородных связей, концентрации и температуры [27]. Однако в нашем случае данной группе протонов, вероятнее всего, соответствуют уширенные синглеты в области 5,58–7,61 м. д.

В спектрах ЯМР ^{13}C пренилсульфида **5** и бутенилсульфида **7** (рис. 2) в области сильных полей резонируют углероды алкенильных групп. Так, сигналы при 28,32 и 32,95 м. д. можно отнести к сигналам углерода $-S-CH_2$ группы соединений **5** и **7** соответственно, а сигналы при 17,95 м. д. – к сигналу углеродов метильных групп соединения **5**, и при 28,25 м. д. – к сигналу метиленового углерода $C-2'$ соединения **7**.

Углерод групп $-CH=$ наблюдаются в спектрах ЯМР ^{13}C при 118,22 м. д. (для соединения **5**) и 136,50 м. д. (для соединения **7**), а углерод концевой группы $=CH_2$ – при 116,38 м. д. Более разветвлённый sp^2 -гибридизованный углерод $C-3'$, присутствующий в структуре пренилсульфида **7**, даёт сигнал при 137,22 м. д.

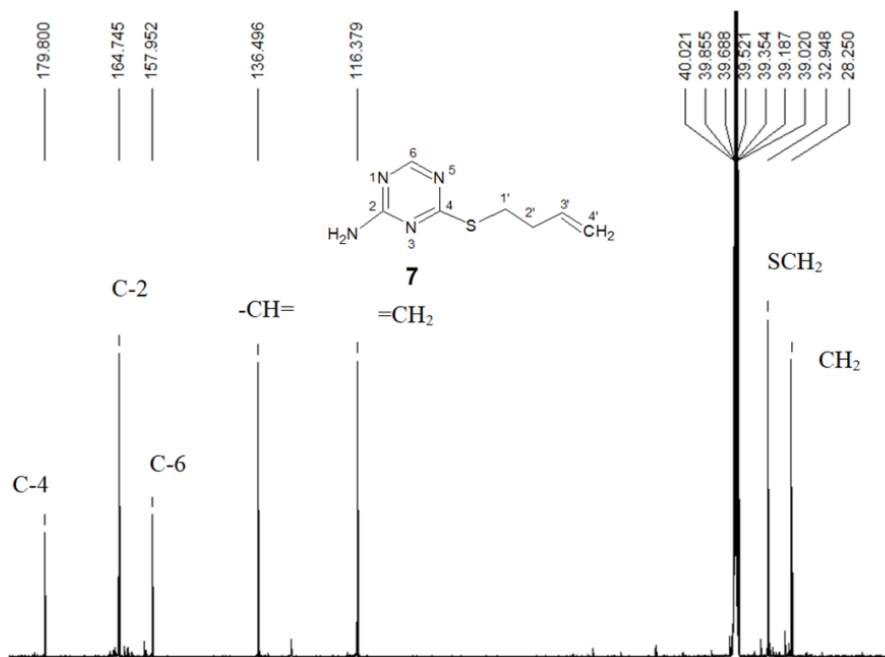


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин 7

Ароматические углеродные атомы резонируют в области слабых полей. Самым слабопольным сигналам в спектрах ЯМР ^{13}C при 182,32 (для соединения **5**) и 179,80 м. д. (для соединения **7**), по-видимому, будет соответствовать углерод C-4 триазинового цикла, связанный с двумя атомами азота и одним атомом серы. Углерод C-2, связанный с тремя одинаковыми гетероатомами азота, резонирует при 165,01 и 164,75 м. д. соответственно для соединений **5** и **7**, а углерод C-6 – при 164,88 и 157,95 м.д.

Методом хромато-масс-спектрометрии нами были исследованы аллилсульфид **2**, пренилсульфид **5** и бутенилсульфид **7** (рис. 3–5). Следует отметить, что на хроматограмме, полученной в ходе ГХ-МС анализа соединения **5**, присутствует пик с максимальной интенсивностью, соответствующий данному соединению с молекулярной массой 196. Кроме того, наличие на хроматограмме минорных пиков, соответствующих масс-спектрам фрагментарных ионов с m/z 168 и m/z 181, свидетельствует о нестабильности молекулярного иона соединения **5**: в результате электронной ионизации он претерпевает фрагментацию, рассмотренную далее, с отрывом радикала $\cdot\text{CH}_3$ и последовательным отрывом молекулы HNC и атома водорода.

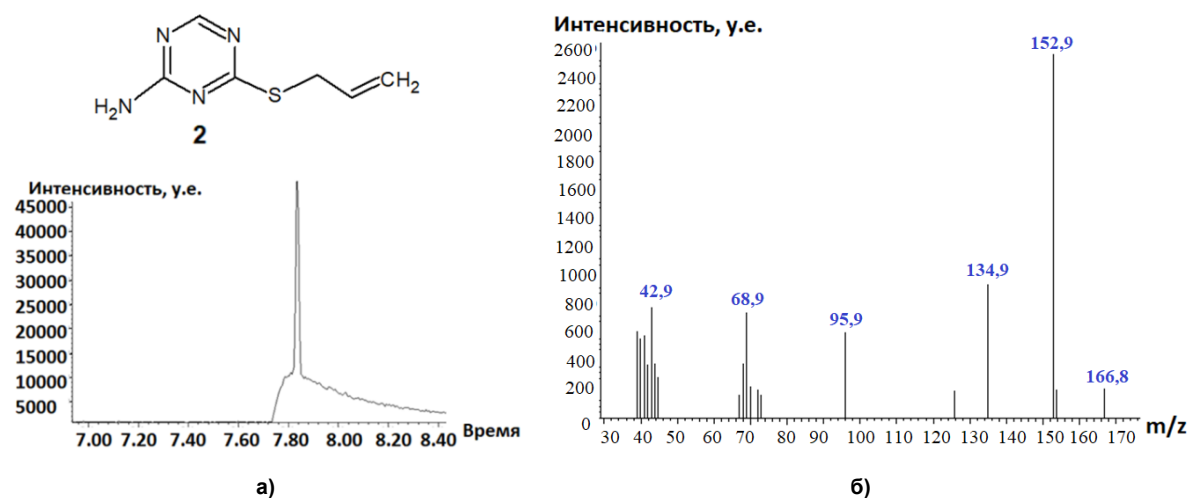
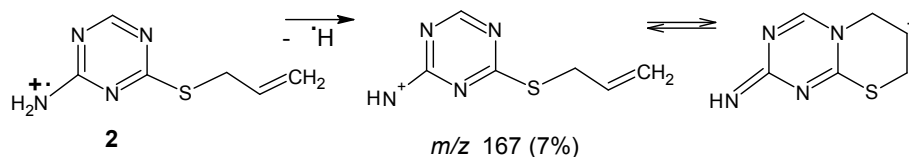


Рис. 3. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 4-аллилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (**2**)

В масс-спектре аллилсульфида **2** (см. рис. 3б) пик молекулярного иона с m/z 168 не обнаружен, но присутствует пик иона $[M-1]^+$, образующийся при отщеплении атома водорода:



Фрагментарный ион $[M-H]^+$ является характерным для класса аминов [28, 29].

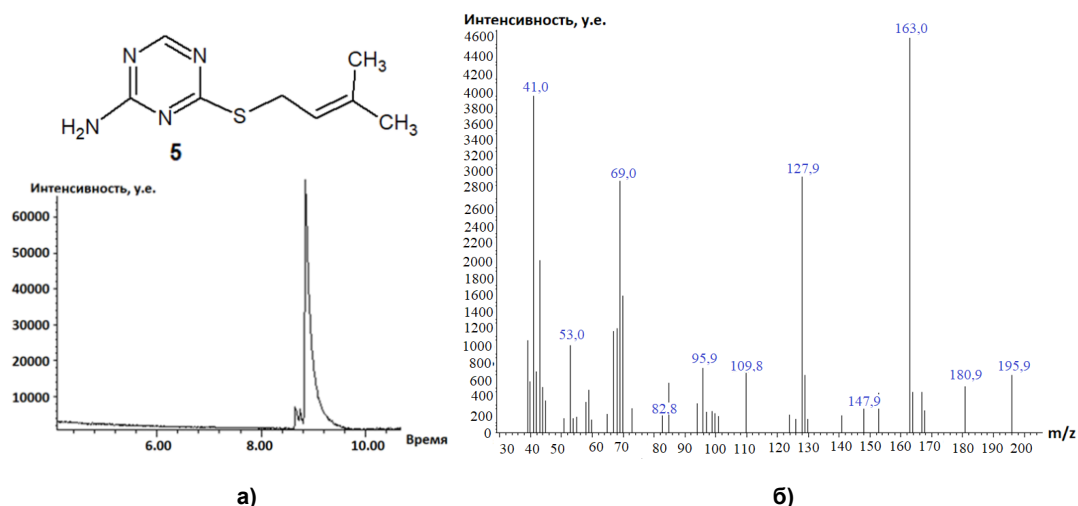


Рис. 4. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (**5**)

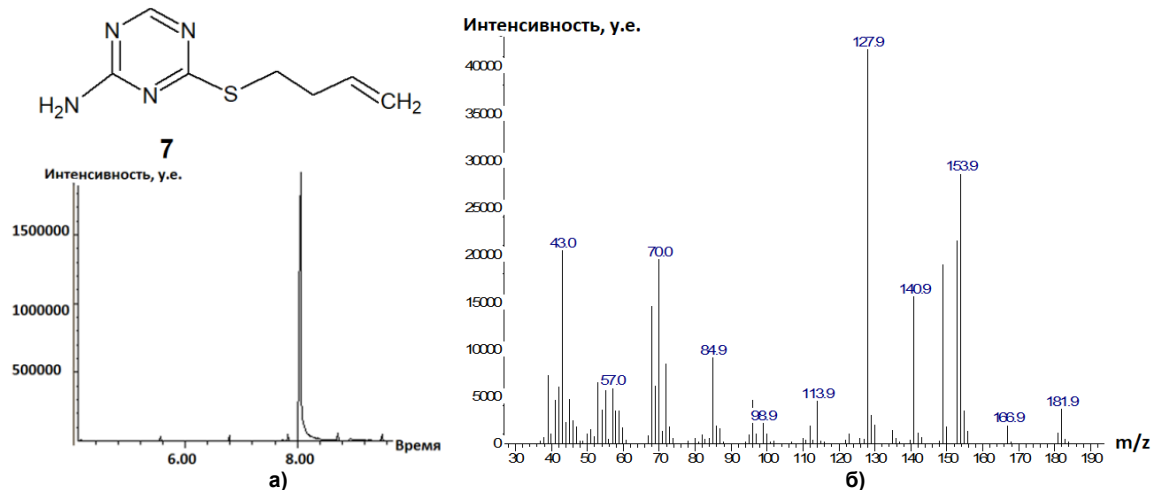


Рис. 5. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (**7**)

Характерными пиками в масс-спектрах соединений **2**, **5** и **7** являются пики $[M-15]^+$ и $[M-33]^+$, образование которых связано с отщеплением от молекулярного иона метильного радикала и радикала *SH соответственно (схемы 2–4). В случае аллилсульфида **2** пик с m/z 153, соответствующий иону $[M-^*CH_3]^+$, является максимально интенсивным, тогда как в случае пренилсульфида **5** максимальной интенсивностью обладает пик с m/z 163, соответствующий иону $[M-^*SH]^+$. Для соединений **5** и **7** помимо отрыва радикала *SH протекает дальнейшее отщепление соответственно молекулы метилацетилена и ацетилена, приводящее к образованию одного и того же бициклического катиона 4-амино-7-тио-1,3,5-триазабицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триена и появлению пика с m/z 141. Бициклический катион может быть получен и по другому пути фрагментации в случае бутенилсульфида **7**, заключающемуся в отщеплении аллильного радикала от молекулярного иона (см. схему 4).

При фрагментации молекулярного иона алифатических сульфидов достаточно часто протекает разрыв связи алкенильного заместителя с серой, причём, как известно [28], этот процесс может сопровождаться миграцией атома Н. Подобным образом происходит расщепление пренилсульфида **5** и бутенилсульфида **7**, что способствует появлению в их масс-спектрах пика с m/z 128, который можно отнести к катион-радикалу 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиола. Для соединения **7** данный пик характеризуется интенсивностью 100 %.

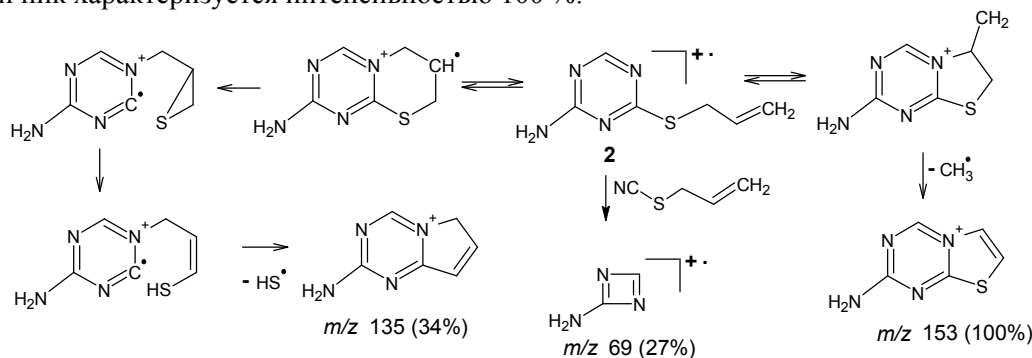


Схема 2. Фрагментация 4-аллилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**2**) при отщеплении $\cdot\text{CH}_3$ - и $\cdot\text{SH}$

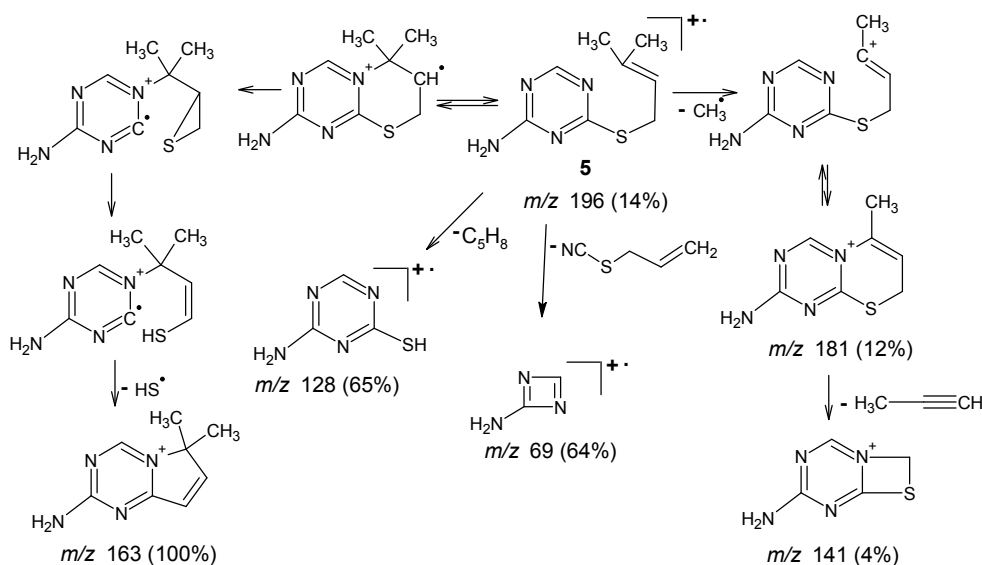
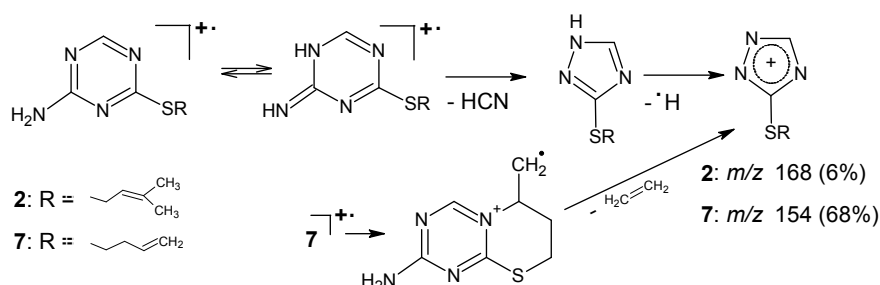


Схема 3. Фрагментация 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амина (**5**) при отщеплении $\cdot\text{CH}_3$ - и $\cdot\text{SH}$

Помимо описанных путей фрагментации для соединений **2** и **5** следует отметить отщепление от молекулярного иона алкенилтиоционата и образование катион-радикала 1,3-дiazет-2-амина, для которого соответствует пик с m/z 69 в масс-спектре. А также для соединений **5** и **7** наблюдается характерная для ароматических аминов фрагментация с последовательным элиминированием от $\text{M}^+\cdot$ молекулы HNC и атома водорода [28]:



Пик с m/z 154 в масс-спектре бутенилсульфида **7** является достаточно интенсивным, что можно объяснить возможностью его образования и по другому пути фрагментации: при отщеплении молекулы этилена от молекулярного иона (см. схему 4).

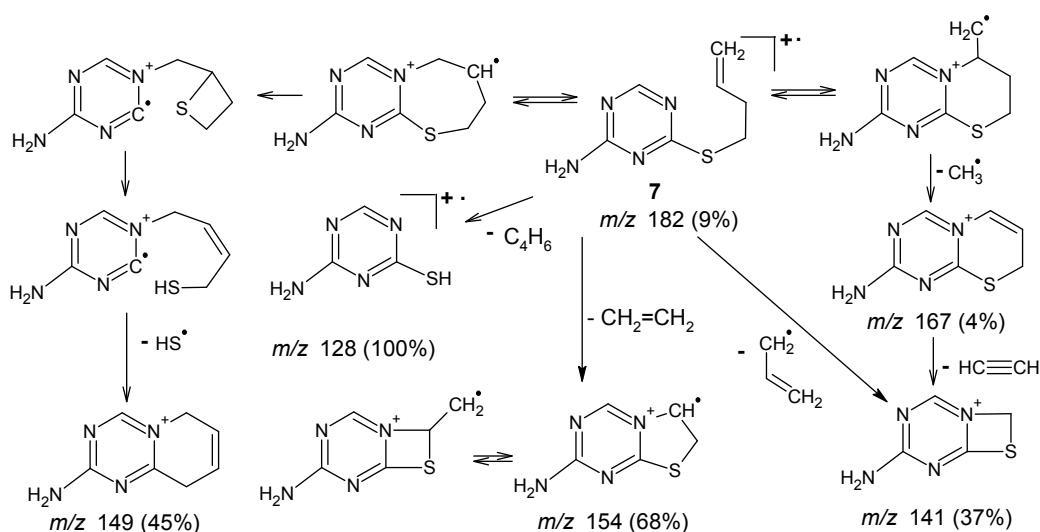
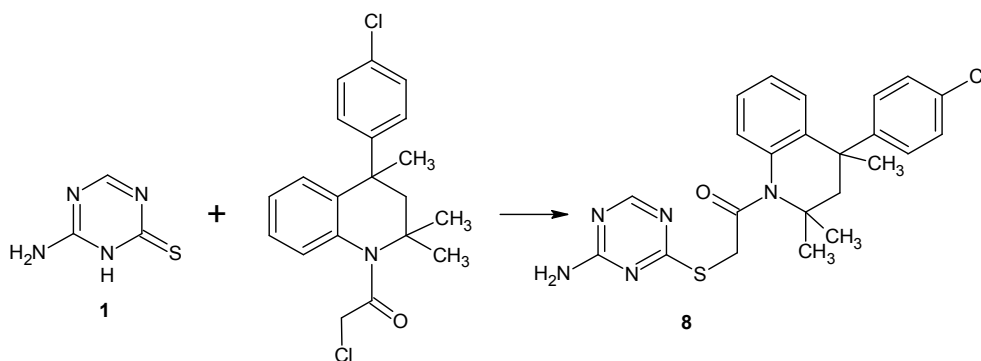


Схема 4. Фрагментация 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (**7**) при отщеплении $\cdot\text{CH}_3$ - и $\cdot\text{SH}$

Реакции S-алкилирования триазинтиона **1** являются удобным и универсальным методом диверсификации структуры 1,3,5-триазинов и получения новых соединений с широким спектром практических полезных свойств. Использование гетероциклических алкиляторов позволяет вводить в молекулу *симм*-триазина дополнительный фармакофорный цикл. N-Хлорацетил-производные гидрохинолинового ряда нередко используют в качестве гетероциклических алкиляторов [30], что позволяет получать системы, линейно связанные с гидрохинолиновым циклом. Последние представляют большой интерес как биологически активные вещества [31], в связи с чем нами была изучена реакция алкилирования 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона 2-хлор-1-(2,2,4-триметил-4-хлорфенил)-3,4-дигидрохинолин-1(2*H*)-ил)этан-1-оном. Реакцию проводили в диметил-ацетамиде при комнатной температуре, предварительно получали натриевую соль соединения **1**. В данном случае, также как и в представленных выше примерах, реакция идёт только с участием атома серы с образованием 2-((4-амино-1,3,5-триазин-2-ил)сульфанил)-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохинолин-1(2*H*)-ил)этан-1-она (**8**):



Структура соединения **8** подтверждена методом ВЭЖХ-МС-анализа. На рис. 6 представлены хроматограмма и масс-спектр соединения **8**.

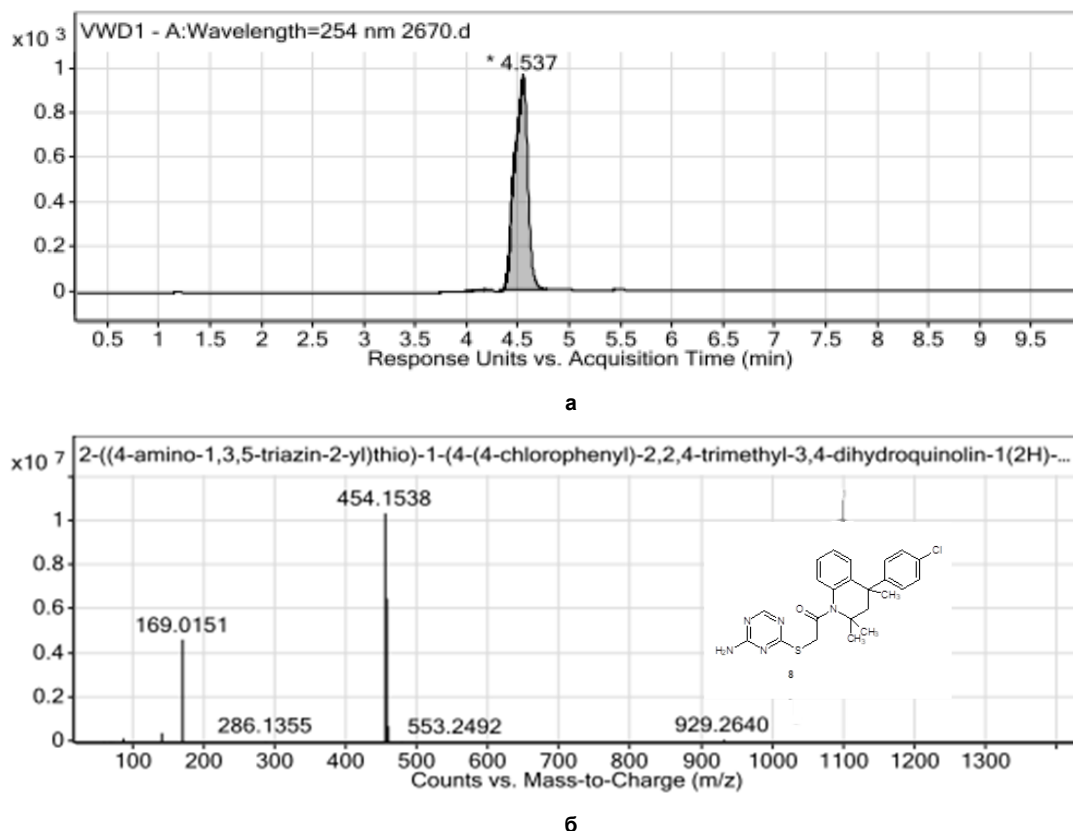


Рис. 6. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) 2-((4-амино-1,3,5-триазин-2-ил)сульфанил)-1-(4-(4-хлорфенил)-2,2,4-триметил-3,4-дигидрохинолин-1(2H)-ил)этан-1-она 8

Выводы

Таким образом, в настоящем исследовании реакцией нуклеофильного замещения в системе ДМФА/ K_2CO_3 и ДМФА/ NaOH из триазинтиона **1** и аллилбромида, 2-метил-3-хлор-1-пропена, 2,3-дибромпропена-1, пренилбромида, циннамилхлорида и бутенилбромида нами синтезированы неизвестные ранее 4-аллилсульфанил- **2**, 4-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- **3**, 4-(2-бромпропен-2-ил)сульфанил- **4**, 4-(2-метилбутен-2-ил)сульфанил- **5**, 4-циннамилсульфанил- **6** и 4-(бутен-1-ил)сульфанил-1,3,5-триазин-2-амины **7** соответственно. Строение полученных алкенилсульфидов **2–7** было установлено с использованием таких методов, как ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрия. Использование галогеналкильных производных гетероциклического ряда позволило ввести в молекулу сим-триазина новый фармакофорный фрагмент, расширяя спектр потенциальной биологической активности производных 4-амино-1,3,5-триазин-2-тиона.

Список источников

1. Brzozowski Z., Sączewski F., Gdaniec M. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2000. V. 35. P. 1053. DOI: 10.1016/s0223-5234(00)01194-6.
2. До Ван Куи. Синтез и биологическая активность новых гибридных 1,3,5-триазинов на основе замещенных бигуанидинов и амидинотиомочевины: автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж, Воронежский государственный университет, 2023. 24 с.
3. Игнатенко Е.А., Горбунов А.А., Шкляева Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2014. № 5. С. 752.
4. Мартыненко В.И., Промоненков В.К., Кукаленко С.С. и др. // Пестициды. М.: Агропромиздат, 1992. 368 с.
5. Жоробекова Ш.Ж., Кыдралиева К.А., Худайбергенова Э.М., Прохоренко В.А. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 6. С. 174. EDN: LJXPSR.
6. Розингер К., Минн К., Бауер К. и др. 2-Амино-4-бициклоамино-1,3,5-триазины, гербицидное средство на их основе и способ борьбы с сорняками. Пат. KZ (A) № 9121, Бюл. 6, 15.06.2000. 71 с.

7. Петров Е.С., Гильманов Р.З., Собачкина Т.Н. и др. // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24, № 2. С. 19. EDN: VCGGTE.
8. Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В.А. Успехи химии. 1978. Т. XLVII, вып. 10. С. 1814. DOI: 10.1070/RC1978v047n10ABEH002288.
9. Weinreb S.M., & Schaumann E. (eds.) et al. Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems. 2004. P. 449. DOI: 10.1055/sos-sd-017-00728.
10. Рыбин А.Г., Зильберман Э.Н., Этлис И.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1986. № 9. С. 1246.
11. Li N., Tu M., Jiang B. et al. // Tetrahedron Letters. 2013. V. 54. P. 1743. DOI: 10.1002/CHIN.201327172.
12. Кружилин А.А. Синтез новых линейно связанных и конденсированных гетероциклических ансамблей на основе производных амидинотиомочевин: дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2019. 146 с.
13. Furukawa M. Chem. Farm. Bull. 1978. V. 26. P. 314. DOI: 10.1248/cpb.26.314.
14. Newton T.W. Herbicidal Azines. Пат. WO2014064094 (A1): МПК A01N43/66; A01N43/68; C07C279/18; C07D251/42; C07D251/48. заявитель и патентообладатель BASF SE. – № WO2013EP72055; заявл. 22.10.2013; опублик. 01.05.2014. 136 с.
15. Katritzky A.R., Rogovoy B.V., Vvedensky V.Y. et al. J. Org. Chem. 2001, V. 66. P. 6797. DOI: 10.1021/jo010416a.
16. Kobe J., Stanovnik B., Tišler M. Monatshefte für Chemie. 1970. V. 101. P. 724. DOI: 10.1007/bf00909892.
17. Niedballa U. and Vorbruggen H. J. Org. Chem. 1974. Vol. 39, No. 25. P. 3672. DOI: 10.1021/jo00939a012.
18. Piskala A. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1967. Vol. 31. P. 3958. DOI: 10.1135@cccc19673966.
19. Guo G., Li G., Liu D. et al. Molecules. 2008. V. 13(7). P. 1487. DOI: 10.3390/molecules13071487.
20. De Lannoy J., Nasielski-Hinkens R. Bulletin des Societes Chimiques Belges. 1972. V. 81(11-12). P. 587. DOI: 10.1002/bscb.19720810158.
21. Hartenstein R., Fridovich I. J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 1653. DOI: 10.1021/jo01280a095
22. Yellin T.O., Gilman D.J. Haloalkylguanidine compounds, pharmaceutical compositions and methods, processes and intermediates. Пат. US4447441 США: МПК C07D213/76; C07D231/40; C07D239/42; C07D239/46; C07D241/20; C07D249/04; C07D249/06; C07D249/10; C07D249/14; C07D251/16; C07D277/48; (IPC1-7): A61K31/41; A61K31/415; C07D231/38; C07D249/04. заявитель и патентообладатель Imperial Chemical Industries PLC. – № US19820353502; заявл. 1.03.1982; опублик. 8.05.1984. – 64 с.
23. Baxter A., Eyssade C., Guile S. Novel compounds. Пат. SE0300456 D0 Швеция: МПК A61K31/451; A61K31/495; A61K31/519; A61K31/53; C07D401/04; C07D401/14; C07D471/04; C07D473/00; C07D473/18; C07D473/30; C07D513/04; (IPC1-7): A61K31/451; A61K31/495; A61K31/519; A61K31/53; C07D401/04; C07D401/14; C07D471/04; C07D487/04; C07D513/04. заявитель и патентообладатель AstraZeneca AB. – № WO2004074278; заявл. 18.02.2004; опублик. 02.09.2004. 38 с.
24. Hanna N.B., Masojdková M., Fiedler P., & Piskala A. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1998. V. 63(2). P. 222. DOI: 10.1135/cccc19980222.
25. Hanna N.B., Zajíček J., & Piskala A. Nucleosides and Nucleotides. 1997. V. 16(1-2). P. 129. DOI: 10.1080/07328319708002528.
26. Mizuno A., Toda Y., Itoh M., Kojima K., & Kadoma Y. Journal of Molecular Structure. 1998. V. 441(2-3). P. 149. DOI: 10.1016/s0022-2860(97)00253-6.
27. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Учебно-методическое пособие. 2016. Томск: ТГУ. 60 с. [https:// e.lanbook.com/ book/80246](https://e.lanbook.com/book/80246).
28. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с. ISBN 5-94774-052-4.

29. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 557 с. ISBN: 978-5-94774-392-0.

30. Потапов М.А., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 74, № 5. С. 122. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-5-122.

31. До Ван Куи, Фунг Тхи Чинь, Столповская Н.В. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2023. Т. 66, № 4. С. 17. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6802.

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rybakovaav@susu.ru.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Столповская Надежда Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия. E-mail: stolpovskaya@chem.vsu.ru.

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2023 г.

The article was submitted 13 November 2023.