

УДК 547.791.1/542.06

DOI: 10.15372/KhUR2022431

EDN: XBZCJX

Масс-спектрометрические характеристики *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов

Г. Т. СУХАНОВ, К. К. БОСОВ, Ю. В. ФИЛИППОВА, А. Г. СУХАНОВА, И. А. КРУПНОВА, Е. В. ПИВОВАРОВА

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
Бийск (Россия)**E-mail: filippova-yulia@mail.ru*

Аннотация

С использованием газового хроматографа с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором в режиме электронной ионизации (70 эВ) исследованы масс-спектрометрические характеристики *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов. Изучена устойчивость молекулярного иона в зависимости от местоположения, строения, типа и природы алкильного заместителя при эндоциклических атомах азота нитротриазолового гетероцикла. Показано, что вне зависимости от алкильного заместителя в структуре соединения наибольшей стабильностью и интенсивностью молекулярного иона характеризуются *N*2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы. Предложены пути фрагментации молекулярного иона рассмотренных соединений, идентифицированы характеристичные ионы. Установлено, что фрагментация молекулярного иона *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов начинается с элиминирования экзоциклической NO₂-группы с последующим отрывом соответствующего алкильного заместителя и образованием катион-радикала 1,2,3-триазола. Фрагментация незамещенного катион-радикала 1,2,3-триазола реализуется через характерный отрыв атома N или нейтральных молекул N₂ и HCN. В свою очередь, распад ионов объемных алкильных заместителей (циклогексильный и бензильный радикалы) приводит к группе характеристичных ионов высокой относительной интенсивности. В целом полученные результаты показывают, что метод масс-спектрометрии может быть эффективно использован для надежной идентификации изомерной принадлежности (*N*1-, *N*2- и *N*3-изомеров) алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов, а также продуктов их распада.

Ключевые слова: *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы, алкильный заместитель, масс-спектрометрия, молекулярный ион, фрагментация

ВВЕДЕНИЕ

1,2,3-Триазол – пятичленная гетероароматическая система, содержащая три эндоциклических атома азота, широко используется в качестве строительного блока [1] для молекулярного конструирования соединений с различным комплексом характеристик и областью применения [2–5]. Достаточно высокая химическая стабильность триазольного кольца позволяет осуществлять различные химические модификации с включением в структуру молекулы широкого круга заместителей и функциональных группировок [6–9]. Наличие уникального набора

свойств позволяет использовать триазольные производные в дизайне так называемых двойных технологий. С одной стороны, благодаря положительной энтальпии образования и высокому содержанию азота они являются привлекательными объектами для построения высокоэнергетических соединений [10–15]. С другой стороны, после обнаружения у многих производных триазола разнообразной биологической активности химия 1,2,3-триазолов получила новый импульс в своем развитии в направлении разработки инновационных multifunctional фармакологически активных гибридных систем широкого спектра действия [16–20].

Наряду с высокой биологической активностью, одним из требований, предъявляемых к потенциальным кандидатам в лекарственные субстанции, является низкая токсичность как самого действующего вещества, так и продуктов его метаболизма. В связи с этим в настоящее время достаточно остро встает вопрос об аналитических методах, обеспечивающих возможность определения состава известных или вновь синтезированных веществ в лекарственных препаратах и продуктов их распада. В этом отношении привлекательным методом служит масс-спектрометрия, которая наиболее широко применяется для анализа строения различных классов биологически активных веществ, лекарственных средств, пестицидов, в том числе на основе гетероциклических соединений, и при исследованиях процессов их метаболизма [21]. Обозначенный метод позволяет непосредственно определять молекулярную массу, элементный состав молекул и их характеристичных фрагментов, изучать направления и механизмы фрагментации молекулярных и основных ионов. В ряде случаев метод масс-спектрометрии позволяет быстро и надежно решить вопрос идентификации изомерных производных как в индивидуальном виде, так и в смесях без предварительного их разделения. Возможность установления структуры без предварительной подготовки исследуемых образцов, в виде их смесей, достигается сочетанием масс-спектрометрического с одним из хроматографических методов, например газовой хроматографией (ГХ-МС). Именно благодаря этому приборы, совмещающие в себе два метода (газовый хроматограф с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором), на сегодняшний день являются одними из основных инструментов при анализе многокомпонентных смесей, в том числе фармакологически активных гибридных систем.

Анализ публикаций показал, что масс-спектрометрические характеристики достаточно подробно изучены для класса азолов, включая их нитрозамещенные производные (нитропиразолы, нитроимидазолы, нитротиазолы, нитротетразолы, нитроиндазолы и др.) [8]. Ранее в наших работах проведены масс-спектроскопические исследования ближайших аналогов 4-нитро-1,2,3-триазолов – производных 3-нитро-1,2,4-триазолов [22], где на основании полученных данных предложены пути фрагментации молекулярных ионов *N*-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов под действием электронного удара. При этом имеются лишь единичные примеры работ, посвященные изу-

чению масс-спектров производных 4-нитро-1,2,3-триазола [8, 23]. Отдельные публикации содержат данные о пиках молекулярных ионов $[M]^+$ подобных соединений без указания направлений его распада, а также других характеристичных ионов [24]. Сведения, относящиеся к изучению масс-спектров *N*1-, *N*2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов и тем более малодоступных *N*3-замещенных нитропроизводных 1,2,3-триазола, в литературе отсутствуют.

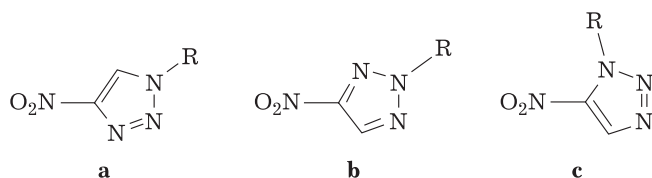
С учетом вышеизложенного цель работы заключается в исследовании масс-спектрометрических характеристик *N*-замещенных нитропроизводных 1,2,3-триазола в режиме электронной ионизации с позиции оценки устойчивости молекулярного иона, направлений и механизмов его фрагментации в зависимости от местоположения, строения, типа и природы алкильного заместителя для идентификации изомеров *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза исследуемых соединений

***N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы (1а-с – 6а-с)** (рис. 1) получали алкилированием 4-нитро-1,2,3-триазола диалкилсульфатами и алкилгалогенидами в основной среде или соответствующим спиртом в кислотной среде [25–27].

Общая методика синтеза *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов (1а-с – 4а-с, 6а-с). Суспензию 2.85 г (25 ммоль) 4-нитро-1,2,3-триазола в 15 мл EtOH (или 7.5 мл H_2O) и 1 г (25 ммоль) NaOH нагревали до 40 °С и перемешивали до гомогенизации массы. Затем добавляли соответствующий алкилирующий реагент: $(CH_3O)_2SO_2$ (22.5 ммоль, 2.84 г); $(C_2H_5O)_2SO_2$ (22.5 ммоль, 3.47 г); *n*-PrBr (50 ммоль, 6.15 г); *i*-PrBr (50 ммоль, 6.15 г); $C_6H_5CH_2Cl$ (22.5 ммоль, 2.85 г). Реакцию проводили до исчезновения натриевой соли 4-нитро-1,2,3-триазола или соответствующего алкилирующего реагента (контроль методом 1H ЯМР-спектроскопии). По окончании реакции реакционную массу в EtOH охлаждали до комнатной температуры и концентрировали на роторном испарителе. Остаток обрабатывали CH_2Cl_2 (3 × 25 мл). Реакционную массу в воде охлаждали и проводили экстракции CH_2Cl_2 (3 × 25 мл). Объединенные органические слои промывали последовательно 3 % водным раствором Na_2CO_3 (7.5 мл), водой (7.5 мл) и сушили над безводным $MgSO_4$, затем концентрировали на роторном испарите-



R = Me (**1**), Et (**2**), *n*-Pr (**3**), *i*-Pr (**4**), *cyclo*-C₆H₁₁ (**5**), C₆H₅CH₂ (**6**)

Рис. 1. Региоизомерные N1-, N2- и N3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы **1a-c** – **6a-c**.

ле. Получали соответствующую смесь продуктов алкилирования **1a-c** – **4a-c**, **6a-c**.

N-метил-4-нитро-1,2,3-триазолы (1a-c). Выход 83.7 %. Спектр ЯМР ¹H (Me₂CO-*d*₆), δ, м. д.: **1a** – 4.16 (3H, с, N-CH₃), 9.17 (1H, с, C-H); **1b** – 4.30 (3H, с, N-CH₃), 8.61 (1H, с, C-H); **1c** – 4.32 (3H, с, N-CH₃), 8.63 (1H, с, C-H).

N-этил-4-нитро-1,2,3-триазолы (2a-c). Выход 88.7 %. Спектр ЯМР ¹H (Me₂CO-*d*₆), δ, м. д., J, Гц: **2a** – 1.56 (3H, т, J = 7.2, C-CH₃), 4.54 (2H, к, J = 7.2, NCH₂), 9.15 (1H, с, =CH); **2b** – 1.55 (3H, т, J = 7.2, C-CH₃), 4.57 (2H, к, J = 7.2, NCH₂), 8.43 (1H, с, C-H); **2c** – 1.53 (3H, т, J = 7.2, C-CH₃), 4.77 (2H, к, J = 7.2, NCH₂), 8.50 (1H, с, C-H).

N-n-пропил-4-нитро-1,2,3-триазолы (3a-c). Выход 70.3 %. Спектр ЯМР ¹H (Me₂CO-*d*₆), δ, м. д., J, Гц: **3a** – 9.28 (1H, с, =CH), 4.43 (2H, тр, N-CH₂), 1.94 (2H, секстет, NCH₂CH₂CH₃), 0.87 (3H, тр, NCH₂CH₂CH₃); **3b** – 8.63 (1H, с, =CH), 4.51 (2H, тр, N-CH₂), 1.94 (2H, секстет, NCH₂CH₂CH₃), 0.87 (3H, тр, NCH₂CH₂CH₃); **3c** – 8.67 (1H, с, =CH), 4.67 (2H, тр, N-CH₂), 1.94 (2H, секстет, NCH₂CH₂CH₃), 0.91 (3H, тр, NCH₂CH₂CH₃).

N-изопропил-4-нитро-1,2,3-триазол (4a-c). Выход 68.7 %. Спектр ЯМР ¹H (Me₂CO-*d*₆), δ, м. д., J, Гц: **4a** – 1.58 (6H, д, J = 6.7, CH(CH₃)₂), 4.93 (1H, м, J = 6.7, CH(CH₃)₂), 9.29 (1H, с, =CH); **4b** – 1.53 (6H, д, J = 6.7, CH(CH₃)₂), 4.91 (1H, м, J = 6.7, CH(CH₃)₂), 8.46 (1H, с, =CH); **4c** – 1.58 (6H, д, J = 6.7, CH(CH₃)₂), 5.38 (1H, м, J = 6.7, CH(CH₃)₂), 8.53 (1H, с, =CH).

N-бензил-4-нитро-1,2,3-триазол (6a-c). Выход 93.1 %. Спектр ЯМР ¹H (Me₂CO-*d*₆), δ, м. д.: **6a** – 5.73 (с, 2H, N-CH₂), 7.35–7.40 (м, 5H, CH_{аром}), 9.45 (с, 1H, C-H); **6b** – 5.81 (с, 2H, N-CH₂), 7.35–7.40 (м, 5H, CH_{аром}), 8.74 (с, 1H, C-H); **6c** – 5.96 (с, 2H, N-CH₂), 7.35–7.40 (м, 5H, CH_{аром}), 8.81 (с, 1H, C-H).

Синтез N-циклогексил-4-нитро-1,2,3-триазолов (5a-c). Раствор 2.85 г (25 ммоль) 4-нитро-1,2,3-триазола и 2.75 г (27.5 ммоль) циклогексилового спирта в 18 мл 96 % H₂SO₄ выдерживают при 20 °C в течение 3 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в 100 г льда,

продукт экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 25 мл). Органический экстракт промывали последовательно 3 % водным раствором Na₂CO₃ (7.5 мл), водой (7.5 мл) и сушили над безводным MgSO₄, затем концентрировали на ротаторном испарителе. Получили смесь **5a-c** с выходом 54.8 %. Спектр ЯМР ¹H (Me₂CO-*d*₆), δ, м. д.: **5a** – 9.40 (1 H, с, =CH); **5b** – 1.22–2.18 (м, 10 H, -(CH₂)₅), 4.64 (м, 1 H, N-CH); **5c** – 1.22–2.18 (м, 10 H, -(CH₂)₅), 5.01 (м, 1 H, N-CH), 8.63 (с, 1 H, =CH).

Метод исследования

Масс-спектры регистрировали с использованием газового хроматографа/масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI (Agilent Technologies, США) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) в режиме электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне 10–1000 а. е. м. Применяли кварцевую капиллярную колонку HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 мас. % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина нанесенной фазы – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1 : 200, расход через колонку 1 мл/мин. Температура: колонки начальная – 70 °C (выдержка 2 мин), программирование со скоростью 10 °C/мин до 130 °C (выдержка 40 мин), конечная – 230 °C; испарителя – 230 °C; источника – 230 °C; квадруполь – 150 °C; переходной камеры – 280 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Планомерными исследованиями, проводимыми в ИПХЭТ СО РАН (Бийск), в направлении развития теории реакционной способности триазольных гетероциклов, решения фундаментальной проблемы региоселективной функционализации химических соединений, обладающих амбидентными свойствами, разработана эффективная методология направленного синтеза производных на основе 4-нитро-1,2,3-триазола, в

том числе малодоступных *N*3-замещенных продуктов, обладающих комплексом экстремальных практически значимых свойств [25–27].

В силу того, что зачастую при ионизации молекулам передается достаточно большое количество энергии (в нашем случае это 70 эВ, в то время как энергии химических связей в органических соединениях находятся в пределах 10 эВ и ниже), молекулярный ион $[M]^+$ исследуемых соединений может претерпевать изменения путем разрыва связей и протекания процессов его фрагментации в различных направлениях, обусловленных природой и исходным строением молекулы. Вместе с тем, именно процессы фрагментации дают возможность проводить структурные масс-спектрометрические исследования.

В представленной работе в качестве объектов исследования масс-спектрометрических характеристик выступали изомерные 1,2,3-триазоловые гетероциклы, имеющие в структуре молекулы экзоциклические заместители – NO_2 -группу при атоме углерода C4 кольца и различный по строению, типу и природе алкильный радикал (метил- (**1**), этил- (**2**), *n*-пропил- (**3**), изопропил- (**4**), циклогексил- (**5**) и бензил- (**6**)), замещенный по соответствующему атому азота: *N*1 (**a**), *N*2 (**b**) и *N*3 (**c**) (см. рис. 1).

Проводя оценку устойчивости молекулярного иона и характера его фрагментации для рассматриваемых объектов *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов в условиях масс-спектрометрического исследования в режиме электронной ионизации, следует отметить существенную зависимость стабильности молекулярного иона и направлений его фрагментации от местоположения и особенностей (строение, тип, природа) алкильного заместителя при эндоциклических атомах азота 1,2,3-триазола.

Обычно молекулярные ионы в масс-спектрах соответствующих замещенных 1,2,3-триазолов являются достаточно устойчивыми, а их пики – одними из наиболее интенсивных [28]. Вместе с тем, первичные этапы фрагментации молекулярного иона с образованием основных характеристичных ионов $[M-O]^+$, $[M-NO]^+$ и $[M-NO_2]^+$ – характерная особенность гетероароматических нитросоединений [8]. В нашем случае, независимо от алкильного заместителя, наибольшей стабильностью и относительной интенсивностью в исследованных условиях ионизации смеси отличаются *N*2-замещенные производные 4-нитро-1,2,3-триазола **1–6b** в сравнении с изомерными *N*1- (**1–6a**) и *N*3-производными **1–6c**. Так, в

масс-спектрах метилированных 4-нитро-1,2,3-триазолов **1a–c** относительная интенсивность пика молекулярного иона *N*2-изомера **1b** (m/z 128) составляет 100 %, в то время как для *N*1-изомера **1a** интенсивность не превышает 3 %, а пик молекулярного иона *N*3-замещенного производного **1c** вовсе отсутствует (табл. 1–3).

Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов относительной устойчивости изомерных *N*-алкил-4(5)-нитротриазолов, по данным которых в газовой фазе *N*2-изомеры значительно более устойчивы, чем соответствующие *N*1-производные, а *N*3-изомеры – наименее устойчивы [29].

На рис. 2 представлены типичная хроматограмма и масс-спектры региоизомерных *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов на примере этильных производных **2a–c**. Картина фрагментации для *N*1- (**1–6a**) и *N*3-изомеров **1–6c** сходная. В масс-спектрах характеристичными являются ионы, образованные в результате отрыва NO_2 и алкильных групп. Для *N*3-изомеров основные (для **1–3c**) или интенсивные (для **4a**, **5a**) пики соответствуют иону $[M-NO_2]^+$. Их относительная интенсивность убывает с увеличением длины и объемности заместителя в ряду метил- **1c** (100 %), этил- **2c** (100 %), *n*-пропил- **3c** (100 %), изопропил- **4c** (24 %), циклогексил- **5c** (26 %) и бензил- **6c** (1.7 %) (см. табл. 3).

В отличие от *N*3-изомеров для *N*1-изомеров **1–6a** отмечена склонность к протонированию, что выражается в появлении в масс-спектрах интенсивных пиков ионов, связанных с потерей NO_2 -группы, в их протонированной форме – $[M-NO_2+1]^+$. Для соединений **1a**, **2a** пики $[M-NO_2+1]^+$ доминируют в спектре, для **4a**, **6a** – имеют высокую относительную интенсивность (77 и 25 % соответственно), а для **3a**, **5a** – входят в число 10 наиболее интенсивных (см. табл. 1). Присутствие нитрогруппы обнаруживается по достаточно интенсивному пику иона $[\text{NO}]^+$ с m/z 30 и менее интенсивному пику иона $[\text{NO}_2]^+$ с m/z 46.

Соответствующие молекулярные ионы *N*2-алкилпроизводных **1–6b** значительно более устойчивы к элиминированию NO_2 -группы, чем *N*1- и *N*3-производные. Если для *N*1- и *N*3-производных указанные ионы являются одними из основных, в масс-спектрах *N*2-производных **1–6b** пики ионов $[M-NO_2]^+$ намного менее интенсивны (0.2–34 %). Одни из главных пиков в масс-спектрах *N*2-изомеров **2–4b** связаны с потерей молекулярным ионом метильной группы $[M-\text{CH}_3]^+$.

ТАБЛИЦА 1

 Масс-спектрометрические характеристики N1-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов **1–6a**

Параметр	Алкильный заместитель (R или Alk)					
	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅
Молекулярный ион [M] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	128 (3.4)	142 (4.6)	156 (отс.)	156 (4.2)	196 (1.1)	204 (4.7)
Основной (интенсивный) ион, <i>m/z</i> (100 %)	83 [M–NO ₂ +1]	97 [M–NO ₂ +1]	67 [M–NO ₂ –C ₃ H ₇] ⁺	43 [CH(CH ₃) ₂] ⁺	55 [C ₆ H ₁₁ –C ₂ H ₄] ⁺	91 [C ₇ H ₇] ⁺
[M–NO ₂ +1], <i>m/z</i> (I, %)	83 (100)	97 (100)	111 (7.6)	111 (77.4)	151 (13.2)	159 (25.0)
[M–NO ₂ –Alk] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	67 (9.2)	67 (5.1)	67 (100)	67 (1.6)	67 (51.1)	67 (0.2)
Общие характеристичные ионы, <i>m/z</i> (I, %):						
Alk ⁺	15 (5.1)	29 (31.9)	43 (39.9)	43 (100)	83 (77.8)	91 (100)
[CHN–Alk] ⁺	42 (45.2)	56 (12.2)	отс.	70 (3.5)	110 (3.6)	118 (1.2)
[CHN–Alk–CH ₃] ⁺	отс.	41 (12.2)	отс.	55 (34.5)	отс.	отс.
[CHN ₂ –Alk–CH ₃] ⁺	отс.	55 (4.1)	отс.	69 (5.4)	отс.	отс.
CHN ⁺	27 (6.0)	27 (15.3)	27 (16.3)	27 (15.8)	27 (13.1)	27 (0.5)
C ₂ HN ⁺	39 (4.8)	39 (6.6)	39 (19.5)	39 (17.2)	39 (33.2)	39 (5.7)
CN ₂ ⁺ , C ₂ H ₂ N ⁺	40 (5.0)	40 (8.2)	40 (19.3)	40 (5.7)	40 (6.6)	40 (0.8)
CHN ₂ ⁺	41 (8.7)	41 (12.2)	41 (52.3)	41 (34.1)	41 (60.6)	41 (1.8)
CH ₂ N ₂ ⁺ , CNO ⁺	42 (45.2)	42 (1.8)	отс.	42 (8.8)	42 (16.2)	42 (0.1)
N ₂ ⁺	28 (9.3)	28 (23.3)	28 (15.5)	28 (12.6)	28 (8.4)	28 (2.2)
N ⁺	14 (1.2)	14 (0.3)	14 (4.7)	14 (0.1)	14 (0.5)	отс.
NO ⁺	30 (8.1)	30 (7.6)	отс.	30 (5.7)	30 (5.5)	30 (1.6)
NO ₂ ⁺	46 (2.0)	46 (3.0)	отс.	46 (3.0)	46 (2.2)	отс.
C ₂ HN ₂ ⁺	53 (5.8)	53 (2.6)	отс.	53 (2.6)	53 (21.3)	53 (0.4)
C ₂ N ₂ ⁺	52 (8.8)	52 (8.1)	отс.	52 (7.8)	52 (6.6)	52 (3.0)
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	68 (5.1)	отс.	68 (36.6)	68 (9.6)	68 (20.8)	68 (0.2)
C ₂ H ₃ N ₃ ⁺	отс.	69 (31.7)	отс.	69 (5.4)	69 (12.4)	отс.
Другие наиболее интенсивные ионы (из первых 10)	отс.	отс.	66 (12.6)	54 (8.8)	80 (19.3), 81 (45.8), 82 (47.1)	51 (5.8), 63 (5.8), 65 (19.3), 77 (6.5), 89 (7.8), 92 (7.3), 129 (15.9), 130 (14.0)

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3: отс. – отсутствует.

Процессы фрагментации молекулярного иона, связанные с отщеплением как алкильного заместителя ([M–Alk]⁺), так и нитрогруппы ([M–NO₂]⁺), являются общими для всех трех изомерных N-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов. Об этом свидетельствует появление в их спектрах характерных пиков с соответствующими массами: [CH₃]⁺ с *m/z* 15 (**1a–c**); [CH₂CH₃]⁺ с *m/z* 29 (**2a–c**); [CH₂CH₂CH₃]⁺ или [CH(CH₃)₂]⁺ с *m/z* 43 (**3a–c** и **4a–c**); [C₆H₁₁]⁺ с *m/z* 83 (**5a–c**); [CH₂C₆H₅]⁺ с *m/z* 91 (**6a–c**).

С увеличением длины (молекулярной массы) алкильного заместителя в исследуемом гомологическом ряду (метил-, этил-, *n*-пропил-) наблюдается уменьшение относительной интенсивности пика молекулярного иона N2-изомерных производных: от 100 % (при N2-метил- (**1b**) с *m/z* 128) до 95 % (при N2-этил- (**2b**) с *m/z* 142) и 30 % (N2-*n*-пропил- (**3b**) с *m/z* 156). Масс-спектры соединений **3b** и **4b** довольно похожи, вместе с тем наличие разветвленного заместителя в положении N2 нитротриазольного гетероцикла

ТАБЛИЦА 2

Масс-спектрометрические характеристики *N*2-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов **1–6b**

Параметр	Алкильный заместитель (R или Alk)					
	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅
Молекулярный ион [M] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	128 (100)	142 (94.9)	156 (30.1)	156 (14.9)	196 (1.5)	204 (37.0)
Основной (интенсивный) ион, <i>m/z</i> (100 %)	128 [M] ⁺	127 [M-CH ₃] ⁺	127 [M-C ₂ H ₅] ⁺	141 [M-CH ₃] ⁺	67 [C ₂ HN ₃] ⁺	91 [C ₇ H ₇] ⁺
[M-NO ₂ +1], <i>m/z</i> (I, %)	отс.	97 (6.4)	111 (9.5)	111 (0.1)	151 (6.9)	159 (0.4)
[M-NO ₂] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	82 (1.2)	96 (0.8)	110 (34.4)	110 (0.2)	150 (5.0)	158 (1.6)
[M-NO ₂ -Alk] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	67 (14.4)	67 (5.8)	67 (7.3)	67 (3.4)	67 (100)	67 (отс.)
Общие характеристичные ионы, <i>m/z</i> (I, %):						
Alk ⁺	15 (10.3)	29 (61.4)	43 (41.8)	43 (11.7)	83 (13.4)	91 (100)
[CHN-Alk] ⁺	отс.	отс.	отс.	70 (0.2)	110 (0.4)	104 (13.0)
[CHN-Alk-CH ₃] ⁺	отс.	отс.	отс.	55 (1.6)	отс.	отс.
[CHN ₂ -Alk] ⁺	56 (0.6)	70 (5.9)	69 (3.3)	69 (0.6)	отс.	отс.
CHN ⁺	27 (9.2)	27 (28.0)	27 (51.8)	27 (4.6)	27 (11.3)	27 (0.5)
C ₂ HN ⁺	39 (14.7)	39 (11.3)	39 (41.4)	39 (5.2)	39 (21.1)	39 (5.2)
CN ₂ ⁺ , C ₂ H ₂ N ⁺	40 (1.0)	40 (15.2)	40 (15.8)	40 (2.2)	40 (5.5)	40 (0.3)
CHN ₂ ⁺	41 (0.9)	41 (7.6)	41 (80.7)	41 (11.1)	41 (44.7)	41 (1.2)
CH ₂ N ₂ ⁺ , CNO	42 (4.3)	42 (13.7)	42 (51.8)	42 (4.9)	42 (5.0)	42 (0.1)
N ₂ ⁺	28 (24.3)	28 (28.4)	28 (43.2)	28 (2.6)	28 (7.5)	28 (0.7)
N ⁺	14 (0.9)	14 (0.5)	14 (0.6)	отс.	отс.	отс.
NO ⁺	30 (27.0)	30 (26.5)	30 (36.9)	30 (2.4)	30 (5.0)	30 (1.7)
NO ₂ ⁺	46 (11.0)	46 (14.6)	46 (25.4)	46 (1.5)	46 (4.4)	46 (1.6)
C ₂ HN ₂ ⁺	53 (10.5)	53 (23.5)	53 (47.3)	53 (1.1)	53 (14.6)	53 (0.7)
C ₂ N ₂ ⁺	52 (6.1)	52 (4.9)	52 (10.5)	52 (1.1)	52 (3.2)	52 (1.4)
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	68 (0.7)	68 (6.3)	68 (7.3)	68 (3.2)	68 (9.7)	отс.
C ₂ H ₃ N ₃ ⁺	отс.	69 (6.8)	69 (3.3)	69 (0.6)	69 (5.1)	отс.
[N-Alk] ⁺	29 (2.5)	43 (2.5)	57 (4.6)	57 (0.2)	97 (2.6)	105 (1.5)
[N ₂ -Alk] ⁺	43 (92.9)	57 (1.1)	71 (4.0)	71 (0.1)	111 (0.3)	119 (0.8)
Другие наиболее интенсивные ионы (из первых 10)	отс.	54 (19.3)	70 (45.0),	95 (3.6),	54 (28.9),	65 (16.1),
			98 (62.8),	115 (3.8),	55 (48.2),	77 (8.5),
			115 (58.8),	142 (5.7)	81 (35.4),	89 (5.5),
			128 (45.1),		82 (74.4),	90 (5.5),
			139 (89.7)		115 (31.9),	92 (7.4),
					179 (41.2)	131 (6.0),
						187 (9.0)

(*N*2-изопропил- (**4b**)), который способен легче отщепляться от молекулярного иона и легче стабилизироваться за счет делокализации одного электрона, снижает относительную интенсивность пика молекулярного иона вдвое (*m/z* 156, 15 %) в сравнении с линейным аналогом (*N*2-*n*-пропил- (**3b**)).

Говоря о влиянии природы алкильного заместителя, необходимо отметить, что, в отличие от *N*2-изомерных производных **5b**, содержащих алициклический заместитель, для которых характерна существенно более слабая интенсивность

молекулярного иона (*m/z* 196, не более 2 %), ароматическая природа заместителя при атоме азота *N*2 гетероцикла **6b** способствует большей устойчивости молекулярного иона (*m/z* 204), интенсивность которого составляет 37 %.

Введение в триазольный цикл циклогексильного или бензильного заместителей существенно отражается на профиле масс-спектров соединений **5a–с**, **6a–с**. Для изомерных *N*-алкилнитротриазолов **5a–с**, **6a–с** наиболее интенсивными в масс-спектрах являются осколочные ионы соответствующего алкильного заместителя [Alk]⁺,

ТАБЛИЦА 3

 Масс-спектрометрические характеристики N3-алкилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов **1–6c**

Параметр	Алкильный заместитель (R или Alk)					
	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅
Молекулярный ион [M] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	128 (отс.)	142 (отс.)	156 (отс.)	156 (отс.)	196 (отс.)	204 (0.2)
Основной (интенсивный) ион, <i>m/z</i> (100 %)	82 [M–NO ₂] ⁺	96 [M–NO ₂] ⁺	110 [M–NO ₂] ⁺	68 [C ₂ H ₂ N ₃] ⁺	68 [C ₂ H ₂ N ₃] ⁺	91 [C ₇ H ₇] ⁺
[M–NO ₂] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	82 (100)	96 (100)	110 (100)	110 (24.0)	150 (26.2)	158 (1.7)
[M–NO ₂ –Alk] ⁺ , <i>m/z</i> (I, %)	67 (0.7)	67 (9.5)	67 (8.2)	67 (4.2)	67 (9.4)	67 (0.4)
Общие характеристичные ионы, <i>m/z</i> (I, %):						
Alk ⁺	15 (5.4)	29 (19.2)	43 (23.7)	43 (21.8)	83 (35.0)	91 (100)
HCN ⁺	27 (34.4)	27 (23.0)	27 (29.6)	27 (8.6)	27 (6.1)	27 (0.4)
C ₂ HN ⁺	39 (5.3)	39 (23.8)	39 (27.4)	39 (13.4)	39 (13.6)	39 (4.5)
CN ₂ ⁺ , C ₂ H ₂ N ⁺	40 (2.8)	40 (32.1)	40 (16.0)	40 (10.1)	40 (3.5)	40 (0.3)
CHN ₂ ⁺	41 (3.0)	41 (39.0)	41 (42.1)	41 (20.9)	41 (24.4)	41 (0.9)
CH ₂ N ₂ ⁺ , CNO ⁺	42 (3.5)	42 (31.8)	42 (9.2)	42 (8.4)	42 (2.0)	42 (0.1)
N ₂ ⁺	28 (36.3)	28 (21.9)	28 (16.7)	28 (2.2)	28 (3.6)	28 (0.3)
N ⁺	14 (0.1)	14 (0.3)	14 (0.2)	14 (0.1)	отс.	отс.
NO ⁺	30 (11.4)	30 (7.9)	30 (7.5)	30 (2.8)	30 (1.3)	30 (0.6)
NO ₂ ⁺	46 (3.0)	46 (2.3)	46 (1.8)	46 (0.8)	46 (0.4)	46 (0.1)
C ₂ HN ₂ ⁺	53 (16.3)	53 (8.0)	53 (17.7)	53 (1.1)	53 (7.8)	53 (0.5)
C ₂ N ₂ ⁺	52 (45.0)	52 (39.9)	52 (47.5)	52 (8.6)	52 (10.3)	52 (4.5)
CH ₃ NC ₂ H ⁺	54 (70.4)	54 (1.0)	54 (82.3)	54 (1.1)	54 (6.1)	отс.
C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	отс.	68 (31.3)	68 (72.5)	68 (100)	68 (100)	отс.
Другие наиболее интенсивные ионы (из первых 10)	51 (8.2)	отс.	отс.	66 (8.0)	55 (48.9), 83 (35.0)	51 (4.4), 63 (13.2), 65 (13.2), 77 (5.4), 92 (7.3), 129 (9.6), 130 (21.5)

образованные в результате отрыва от исходного молекулярного иона. Причем за счет ароматической природы для бензилсодержащих производных нитротриазола (**6a–c**) в масс-спектре ион [CH₂C₆H₅]⁺ (*m/z* 91) является самым интенсивным (100 %), в отличие от алициклического иона [C₆H₁₁]⁺ (*m/z* 83) для соединений **5a–c**, интенсивность которого изменяется в диапазоне 35–78 %. Отщепленные ионы указанных объемных радикалов далее претерпевают собственную фрагментацию в направлении разрыва двух C–C-связей. Так, в спектре **5a,b** наблюдаются одними из интенсивных пики с *m/z* 55 и 41, образованные в результате отрыва от циклогексил-радикала фрагментов C₂H₄ и C₃H₆ соответственно. Элиминирование заместителя *cyclo*-C₆H₁₁ протекает легко как в виде радикала, так и с миграцией атома водорода в виде алкана

или алкена. В результате в спектрах **5a,b** высокой интенсивностью обладают пики ионов с *m/z* 83, 82, 81, 80. Кроме того, алициклический заместитель определяет наличие в масс-спектрах **5a,b** достаточно интенсивных сигналов основной характеристической серии гомологических ионов, которая характерна для алициклических углеводородов и совпадает с алкеновой (C_{*n*}H⁺_{2*n*–1}): ионы с *m/z* 67, 53, 39 (см. табл. 1–3) [30].

Для соединений **6a–c**, содержащих ароматический заместитель, доминирующим процессом становится бензильный разрыв с образованием резонансно-стабилизированного иона. После отрыва бензил-катиона происходит образование полностью рандомизованного, самого характеристического и интенсивного для алкилбензолов тропий-катиона (*m/z* 91, 100 %), который далее последовательно теряет две молекулы

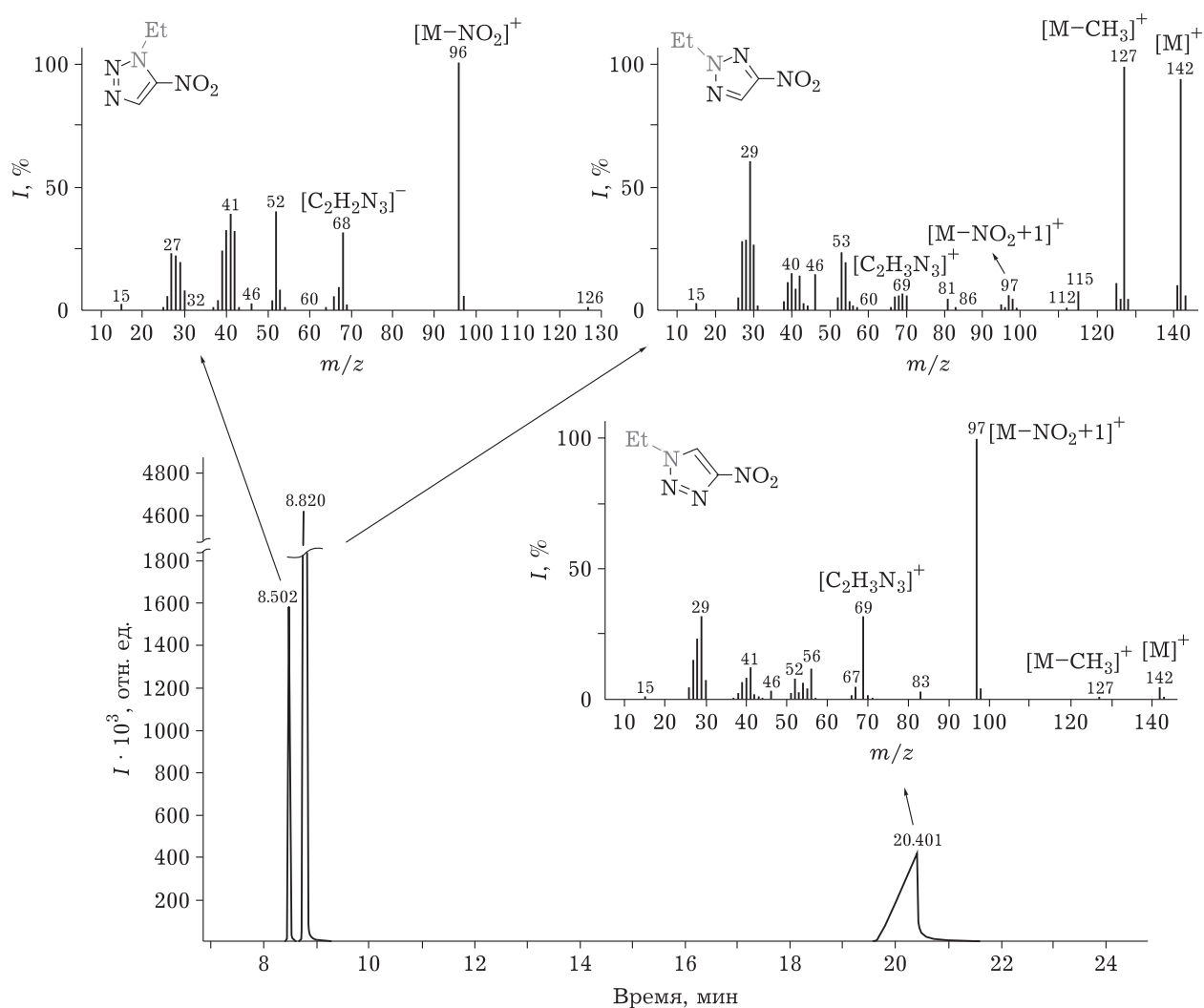


Рис. 2. Хроматограмма и масс-спектры ионизации электрораспылением региоизомерных *N*-этилнитротриазолов **2a–c**.

ацетилену, о чем свидетельствует наличие в спектрах достаточно интенсивных пиков ионов с m/z 65 и 39 (19.3 и 5.7 % соответственно). При фрагментации бензил-радикала в масс-спектрах соединений **6a–c** последовательно образуются следующие ионы, m/z : 77 (при отрыве CH_2), 65 (при отрыве CH), 52 (при отрыве C_2H_2) и 39 (при отрыве C_2H_2 от осколочного иона с m/z 65 или при отрыве CH от осколочного иона с m/z 52) (см. табл. 1–3).

Образующийся в результате процессов фрагментации молекулярных ионов *N*-алкилнитротриазолов **1a–c** – **6a–c** – элиминирования NO_2 и алкильного заместителя, катион-радикал 1,2,3-триазола $[\text{C}_2\text{HN}_3]^+$ регистрируется в спектрах всех исследованных соединений пиком с m/z 67, а также m/z 68, 69, что соответствует его протонированным формам. Хотя не исключено образование иона с m/z 69 и в результате элиминирования от молекулярного иона **2a** NO_2 -группы

и молекулы HCN . Дальнейшее направление его фрагментации связано с разрывом связей C–N и N–N триазола и выбросом одного или нескольких доступных эндоциклических атомов азота N (m/z 14), N_2 (m/z 28), отщеплением нейтральной молекулы CHN (m/z 27) или AlkCHN , AlkCHN_2 . Это подтверждается наличием в масс-спектрах характеристичных осколочных ионов $[\text{M–NO}_2\text{–Alk}]^+$, $[\text{M–NO}_2\text{–N}_2]^+$, $[\text{M–NO}_2\text{–CHN}]^+$, $[\text{M–NO}_2\text{–CN}_2]^+$, а также $[\text{C}_2\text{HN}_3\text{–N}_2]^+$ и $[\text{C}_2\text{HN}_3\text{–CHN}]^+$ и родственных ионов с $m/z \pm 1$ соответственно. Ионы $[\text{C}_2\text{HN}]^+$ и $[\text{CN}_2]^+$, вероятно, циклизуются в соответствующие азириин и диазириин, о чем свидетельствует ряд работ [28, 31, 32].

Таким образом, исходя из оценки масс-спектров *N*-алкилнитротриазолов **1a–c** – **6a–c**, мы предполагаем, что процессы фрагментации молекулярных катион-радикалов соединений **1a–c** – **6a–c** протекают согласно рис. 3, где процессы фрагментации показаны на примере изо-

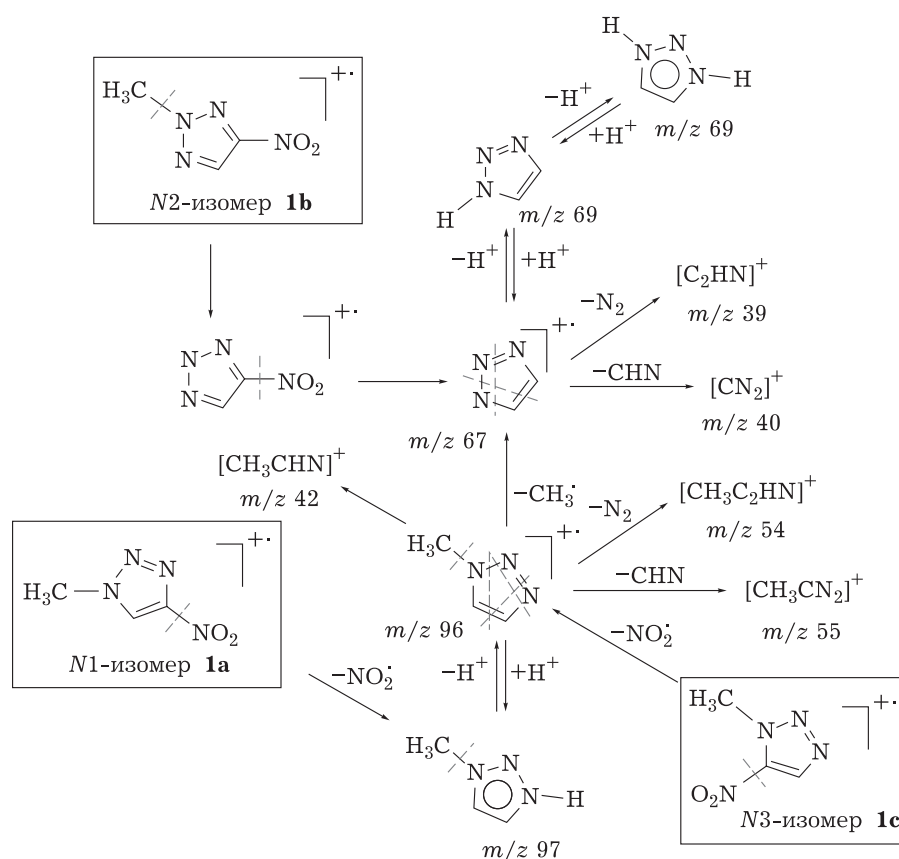


Рис. 3. Процессы фрагментации на примере изомерных *N*1-, *N*2- и *N*3-метилнитротриазолов **1a–c**.

мерных *N*1-, *N*2- и *N*3-метилнитротриазолов **1a–c**, поскольку в данных соединениях влияние заместителя на профиль масс-спектра отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы масс-спектрометрические характеристики *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов. Изучена устойчивость молекулярного иона в зависимости от местоположения, типа и природы алкильного заместителя при атомах азота нитротриазолового гетероцикла. Показано, что наибольшей стабильностью и интенсивностью молекулярного иона характеризуются *N*2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы. Предложены пути фрагментации молекулярного иона рассматриваемых соединений под действием электронного удара, идентифицированы характеристичные ионы. Установлено, что фрагментация молекулярного иона *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов начинается с элиминирования NO₂-группы с последующим отрывом алкильного заместителя и образованием катион-радикала 1,2,3-триазола.

Фрагментация катион-радикала 1,2,3-триазола реализуется через характерный отрыв атома N или нейтральных молекул N₂ и HCN. Распад ионов объемных (циклогексил- и бензил-) алкильных заместителей приводит к группе характеристичных ионов. Показано, что масс-спектрометрия может быть эффективно использована для идентификации *N*-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов, а также продуктов их распада.

Работа выполнена в рамках “базового” бюджетного проекта № 121061500029-7 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Rodgers M. T., Armentrout P. B. Absolute alkali metal ion binding affinities of several azoles determined by threshold collision-induced dissociation // *Int. J. Mass Spectrom.* 1999. Vol. 185–187. P. 359–380.
- 2 Huo X. Y., Guo L., Chen X. F., Zhou Y. T., Zhang J., Han X. Q., Dai B. Design, synthesis, and antifungal activity of novel aryl-1,2,3-triazole- β -carboline hybrids // *Molecules.* 2018. Vol. 23, No. 6. P. 1344–1355.

- 3 Pribut N., Veale C. G. L., Basson A. E., van Otterlo W. A. L., Pelly S. C. Application of the Huisgen cycloaddition and "click" reaction toward various 1,2,3-triazoles as HIV non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2016. Vol. 26. P. 3700–3704.
- 4 Chaudhary P. M., Tupe S. G., Jorwekar S. U., Sant D. G., Deshpande S. R., Maybhate S. P., Likhite A. P., Deshpande M. V. Synthesis and antifungal potential of 1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole thiol substituted strobilurin derivatives // *Indian J. Chem., Sect. B.* 2015. Vol. 54. P. 908–917.
- 5 Song C., Nie J., Ma C., Lu C., Wang F., Yang G. 1,2,3-Triazole-based conjugated porous polymers for visible light induced oxidative organic transformations // *Appl. Catal., B.* 2021. Vol. 287. Art. 119984.
- 6 Кривопапов В. П., Шкурко О. П. 1,2,3-Триазол и его производные. Развитие методов формирования триазольного кольца // *Успехи химии.* 2005. Т. 74, № 4. С. 369–410.
- 7 Katritzky A. R., Rees C. W., Scriven E. F. V. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II.* Elsevier (Pergamon): Oxford, 1997. 11 856 p.
- 8 Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications, Topics in Applied Chemistry. New York: Springer-Verlag, 2009. 441 p.
- 9 Vereschagin L. I., Pokatilov F. A., Kizhnyayev V. N. Synthesis and properties of nitro-1,2,3-triazoles (review) // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2008. Vol. 44, No. 1. P. 1–19.
- 10 Zhang Y., Parrish D. A., Shreeve J. M. Derivatives of 5-nitro-1,2,3-2H-triazole – High performance energetic materials // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1, No. 3. P. 585–593.
- 11 Gu H., Xiong H., Yang H., Cheng G. Tricyclic nitrogen-rich cation salts based on 1,2,3-triazole: Chemically stable and insensitive candidates for novel gas generant // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 408. Art. 128021.
- 12 Feng S., Yin P., He C., Pang S. P., Shreeve J. M. Tunable Dimroth rearrangement of versatile 1,2,3-triazoles towards high-performance energetic materials // *J. Mater. Chem. A.* 2021. Vol. 9, No. 20. P. 12291–12298.
- 13 Lai Q., Fei T., Yin P., Shreeve J. M. 1,2,3-Triazole with linear and branched catenated nitrogen chains – The role of regiochemistry in energetic materials // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 410. Art. 128148.
- 14 Yao W., Xue Y., Qian L., Yang H., Cheng G. Combination of 1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole frameworks for new high-energy and low-sensitivity compounds // *Energetic Materials Frontiers.* 2021. Vol. 2. P. 131–138.
- 15 Cao W., Qin J., Zhang J., Sinditskii V. P. 4,5-Dicyano-1,2,3-triazole – A promising precursor for a new family of energetic compounds and its nitrogen-rich derivatives: Synthesis and crystal structures // *Molecules.* 2021. Vol. 26. Art. 6735.
- 16 Ruddaraju R. R., Murugulla A. C., Kotla R., Tirumalasetty M. C. B., Wudayagiri R., Donthabakthuni S., Maraju R., Baburao K., Parasa L. S. Design, synthesis, anticancer, antimicrobial activities and molecular docking studies of theophylline containing acetylenes and theophylline containing 1,2,3-triazoles with variant nucleoside derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 123. P. 379–396.
- 17 Kant R., Kumar D., Agarwal D., Gupta R. D., Tilak R., Awasthi S. K., Agarwal A. Synthesis of newer 1,2,3-triazole linked chalcone and flavone hybrid compounds and evaluation of their antimicrobial and cytotoxic activities // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 113. P. 34–49.
- 18 Avula S. K., Khan A., Halim S. A., Al-Abri Z., Anwar M. U., Al-Rawahi A., Csuk R., Al-Harrasi A. Synthesis of novel (R)-4-fluorophenyl-1H-1,2,3-triazoles: A new class of α -glucosidase inhibitors // *Bioorg. Chem.* 2019. Vol. 91. Art. 103182.
- 19 Kumar S., Khokra S. L., Yadav A. Triazole analogues as potential pharmacological agents: A brief review // *Future J. Pharm. Sci.* 2021. Vol. 7. Art. 106.
- 20 Kharb R., Sharma P. C., Yar M. S. Pharmacological significance of triazole scaffold // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2011. Vol. 26, No. 1. P. 1–21.
- 21 Анисимова О. С., Линдберг Л. Ф., Шейнкер Ю. Н. Масс-спектрометрия в исследовании метаболизма лекарственных препаратов. М.: Медицина, 1978. 168 с.
- 22 Крупнова И. А., Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г., Босов К. К. Масс-спектроскопическое исследование // *Ползуновский вестник.* 2015. № 1. С. 78–80.
- 23 Тырков А. Г., Соловьев Н. А., Ладыжникова Т. Д., Алтухов К. В. Фрагментация нитропроизводных 1,2,4-оксадиазола и 1,2,3-триазола при электронном ударе // *Журн. орган. химии.* 2004. Т. 40, № 8. С. 1198–1202.
- 24 Zhou R.-S., Cai C. C–H Amination of nitro azaheterocyclic compounds by vicarious nucleophilic substitution // *Synlett.* 2021. Vol. 33, No. 1. P. 88–92.
- 25 Voitekhovich S. V., Gaponik P. N., Lyakhov A. S., Filipova J. V., Sukhanova A. G., Sukhanov G. T., Ivashkevich O. A. N-Alkylation of 4-nitro-1,2,3-triazole revisited. Detection and characterization of the N_3 -ethylation product, 1-ethyl-5-nitro-1,2,3-triazole // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50, No. 21. P. 2577–2579.
- 26 Сакович Г. В., Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г., Босов К. К. Алкилирование 4(5)-нитро-1,2,3-триазола спиртами в средах с высокой кислотностью // *Изв. Акад. наук. Сер. химическая.* 2013. № 1. С. 111–117.
- 27 Sukhanov G. T., Filippova Y. V., Gatilov Y. V., Sukhanova A. G., Krupnova I. A., Bosov K. K., Pivovarov E. V., Krasnov V. I. Energetic materials based on N-substituted 4(5)-nitro-1,2,3-triazoles // *Materials* 2022. Vol. 15. Art. 1119.
- 28 Miller S. I., Lii R.-R., Tanaka Y. Mass spectra of 1,2,3-triazoles // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1979. Vol. 1. P. 15–19.
- 29 Ивашкевич О. А., Матулис В. Э., Гапоник П. Н., Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г. Квантово-химическое исследование некоторых физико-химических свойств С-нитро-1,2,3-триазола и N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов // *Химия гетероцикл. соединений.* 2008. № 12. С. 1816–1829.
- 30 Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2003. 493 с.
- 31 Hsieh S., Eland J. H. D. Secondary dissociation reactions of $C_2H_2N^+$ and CHN_2^+ ions in the charge separation mass spectra of five-membered nitrogen heterocycles // *J. Mass Spectrom.* 1996. Vol. 31. P. 1054–1060.
- 32 Santos L. S., Padilha M. C., de Aquino Neto F. R., Pereira A. d. S., Menegatti R., Fraga C. A. M., Barreiro E. J., Eberlin M. N. Electrospray ionization mass and tandem mass spectra of a series of N-pyrazolylmethyl and N-triazolylmethyl N-phenylpiperazines: New dopaminergic ligands with potential antipsychotic properties // *J. Mass Spectrom.* 2005. Vol. 40, No. 6. P. 815–820.