

# ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ ЕТИЛ 1-АРИЛ-4-(БРОМАЦЕТИЛ)-5-МЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ- 3-КАРБОКСИЛАТІВ

М.А.Потопник, В.С.Матійчук, М.Д.Обушак

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6. E-mail: obushak@in.lviv.ua

**Ключові слова:** піразол; 1-арилпіразоли; гетероциклізації; тiazол; імідазо[1,2-а]піридин; імідазо[2,1-б][1,3]тіазол; [1,2,4]тріазоло[3,4-б][1,3,4]тіадіазин

Гетероциклізаціями етил 1-арил-4-(бромацетил)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилатів з тіобензамідом, (6-метилпіридин-2-іл)тіосечовиною або гуанідилтіосечовиною, 2-амінопіридином, 2-амінотіазолом та 4-аміно-5-арил(гетарил)-2,4-дигідро-3H-1,2,4-тріазол-3-тіонами синтезовано етил 1-арил-5-метил-4-(2-R-1,3-тіазол-4-іл)-1H-піразол-3-карбоксилати, етил 1-арил-4-(імідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилати, етил 1-арил-4-(імідазо[2,1-б][1,3]тіазол-6-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилати та етил 1-арил-4-{3-арил(гетарил)-7H-[1,2,4]тріазоло[3,4-б][1,3,4]тіадіазин-6-іл}-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилати відповідно.

## HETEROCYCLISATION ON THE BASIS OF ETHYL 1-ARYL-4-(BROMOACETYL)-5-METHYL-1H-PYRAZOLE-3-CARBOXYLATES

M.A.Potopnyk, V.S.Matiychuk, M.D.Obushak

**Key words:** pyrazole; 1-arylpyrazoles; heterocyclisations; thiazole; imidazo[1,2-a]pyridine; imidazo[2,1-b][1,3]thiazole; [1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazine

Ethyl 1-aryl-5-methyl-4-(2-R-1,3-thiazol-4-yl)-1H-pyrazole-3-carboxylates, ethyl 1-aryl-4-(imidazo[1,2-a]pyridin-2-yl)-5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylates, ethyl 1-aryl-4-(imidazo[2,1-b][1,3]thiazol-6-yl)-5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylates, ethyl 1-aryl-4-{3-aryl(hetaryl)-7H-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazin-6-yl}-5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylates have been synthesized by heterocyclisations of ethyl 1-aryl-4-(bromoacetyl)-5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylates with thiobenzamide, 1-(6-methylpyridin-2-yl)thiourea or 1-carbamidoylthiourea, pyridin-2-amine, 1,3-thiazol-2-amine and 4-amino-5-aryl(hetaryl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thiones, respectively.

## ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВЕ ЕТИЛ 1-АРИЛ-4-(БРОМАЦЕТИЛ)-5-МЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-3-КАРБОКСИЛАТІВ

М.А.Потопник, В.С.Матійчук, М.Д.Обушак

**Ключевые слова:** пиразол; 1-арилпиразоли; гетероциклізації; тiazол; імідазо[1,2-а]піридин; імідазо[2,1-б][1,3]тіазол; [1,2,4]тріазоло[3,4-б][1,3,4]тіадіазин

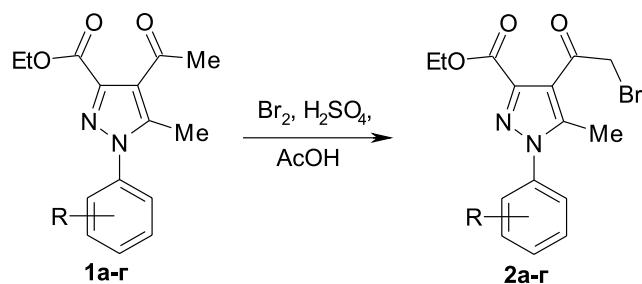
Гетероциклізаціями етил 1-арил-4-(бромацетил)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилатів з тіобензамідом, (6-метилпіридин-2-іл)тіомочовиною или гуанідилтіомочовиною, 2-амінопіридином, 2-амінотіазолом и 4-аміно-5-арил(гетарил)-2,4-дигідро-3H-1,2,4-тріазол-3-тіонами отримано етил 1-арил-5-метил-4-(2-R-1,3-тіазол-4-іл)-1H-піразол-3-карбоксилати, етил 1-арил-4-(імідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилати, етил 1-арил-4-(імідазо[2,1-б][1,3]тіазол-6-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилати та етил 1-арил-4-{3-арил(гетарил)-7H-[1,2,4]тріазоло[3,4-б][1,3,4]тіадіазин-6-іл}-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилати відповідно.

Функціоналізовані 1-арилпіразоли широко використовують як прекурсори в синтезі біологічно активних препаратів [1-8]. У дизайні піразоловмісних гетероциклічних систем важливе значення має введення в піразольне кільце таких функціональних груп, які здатні формувати фармакофорні фрагменти. В цьому контексті, на наш погляд, синтетично привабливими є 1-арил-4-бром-ацетилпіразоли.

В попередніх працях ми показали, що 1-арил-4-бромацетилпіразоли є зручними алкілюючими реагентами в реакціях з *O*- та *S*-нуклеофілами [8-10]. Предметом цієї роботи було дослідження етил 1-арил-4-(бромацетил)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилатів (**2**) у процесах гетероциклізацій. Вихідні речовини ми отримали за допомогою кислотного каталітичного бромовання етил 1-арил-4-

ацетил-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилатів (**1a-g**) (схема 1).

Відомо, що в реакціях тіоамідів або тіосечовин з  $\alpha$ -галогенкетонами утворюються похідні тiazолу [11, 12]. Ми дослідили взаємодію бромкетонів



1, 2: R = H (a), 3-Cl (б), 4-Cl (в), 4-Br (г)

Схема 1

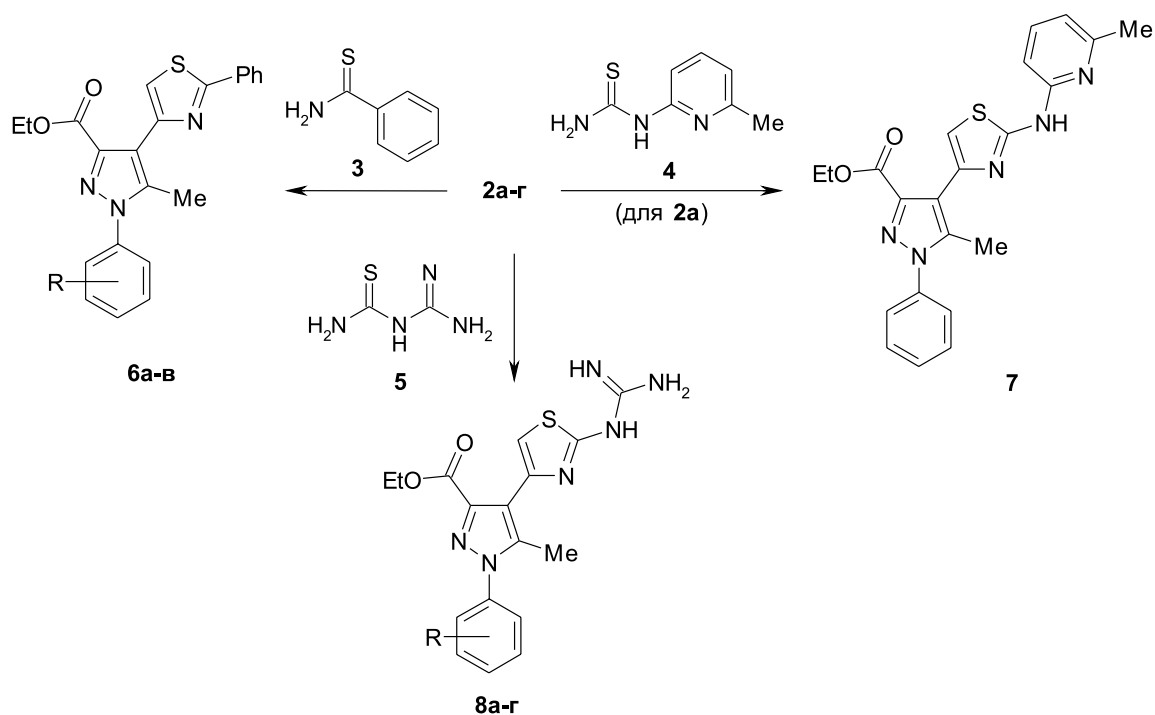


Схема 2

**2** з тиобензамідом (**3**), (6-метилпіридин-2-іл)тіосечовиною (**4**) та гуанідилтіосечовиною (**5**). Тіазольний цикл утворюється в усіх випадках, в результаті чого отримано низку заміщених 1-арил-4-(1,3-тіазол-4-іл)-1*H*-піразолів **6а-в**, **7** та **8а-г** (схема 2).

Взаємодія  $\alpha$ -галогенкетонів з 2-амінопіридином (**9**) та 2-амінотіазолом (**10**) супроводжується анілюванням імідазольного циклу та утворенням похідних імідазо[1,2-*a*]піридину [13, 14] та імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолу [15, 16] відповідно. Ми з'ясували, що в реакції 1-арил-4-бромацетилпіразолів **2а** та **2г** з амінами **9** та **10** утворюються етил 1-арил-4-(імідазо[1,2-*a*]піридин-2-іл)-5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилати (**11а, б**) та етил 1-арил-4-(імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-6-іл)-5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилати (**12а, б**) (схема 3).

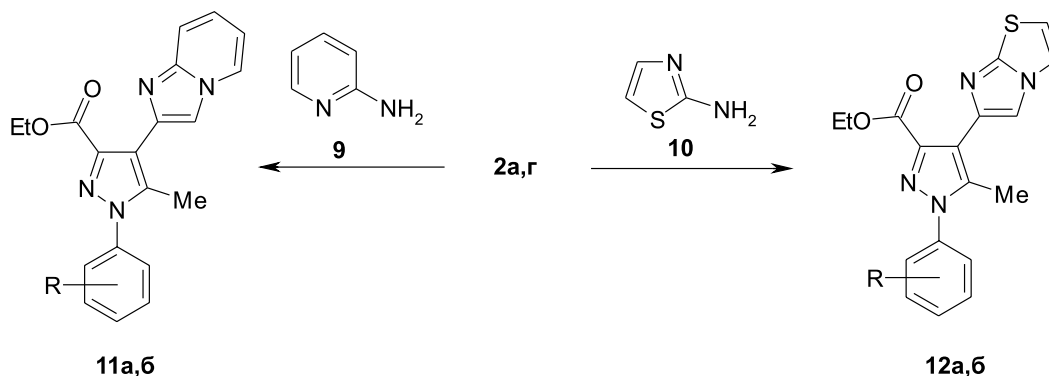


Схема 3

Перспективними реагентами для конструювання фармакофорних гетероциклічних фрагментів є 4-аміно-2,4-дигідро-3*H*-1,2,4-триазол-3-тіоні [17-19]. При взаємодії цих бінуклеофілів з  $\alpha$ -галогенкетонами утворюються похідні [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазину [19, 20]. Наші дослідження показали, що сполуки (**2а-г**) реагують з 4-аміно-5-арил(гетарил)-2,4-дигідро-3*H*-1,2,4-триазол-3-тіонами (**13-15**) із формуванням 1,3,4-тіадіазинового циклу. Продуктами такої циклізації є етил 1-арил-4-{3-арил(гетарил)-7*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазин-6-іл}-5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилати (**16-18**) (схема 4).

Варто зазначити, що сполуки **18а-г** характеризуються фіолетовим забарвленням.

Таким чином, проведені дослідження показали широкі синтетичні можливості 1-арил-4-бром-

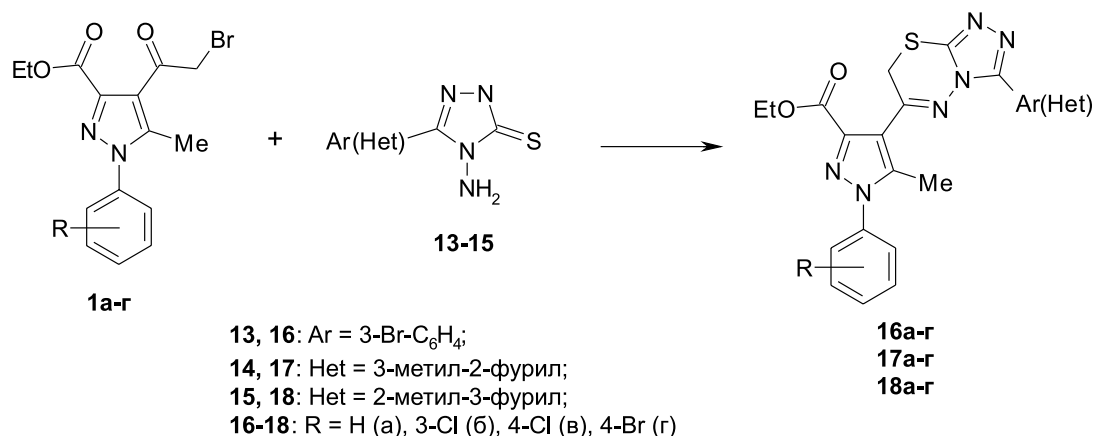


Схема 4

ацетилпіразолів у конструюванні сполук з новими ансамблями гетероциклів.

### Експериментальна частина

Спектри ЯМР <sup>1</sup>H та ЯМР <sup>13</sup>C отриманих сполук записували на приладах Varian Gemini 200 Dual та Varian Mercury 400 (робочі частоти для спектрів ЯМР <sup>1</sup>H – 200 та 400 МГц, для спектрів ЯМР <sup>13</sup>C – 50 та 100 МГц відповідно). Розчинник – CDCl<sub>3</sub> або ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Внутрішній стандарт – ТМС, або ж хізміщення наводили відносно сигналу розчинника (CDCl<sub>3</sub> – 7,27 та 77,0 м.ч. для спектрів ЯМР <sup>1</sup>H та ЯМР <sup>13</sup>C відповідно, ДМСО – 2,50 та 39,5 м.ч. для спектрів ЯМР <sup>1</sup>H та ЯМР <sup>13</sup>C відповідно). Константи спин-спінової взаємодії (*J*) наведені в герцах.

**Синтез етил 4-(бромацетил)-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилату (2а).** До розчину 1,05 г (3 ммоль) сполуки **1а** у 80 мл крижаної оцтової кислоти додавали три краплі концентрованої сульфатної кислоти. Прикрапували 1,55 мл (3 ммоль) бромиду, розчиненого в 20 мл АсОН. Після завершення додавання розчину бромиду суміш продовжували перемішувати ще впродовж 5 год. Додали 300 мл води і екстрагували метиленхлоридом (3×300 мл). Органічну фазу промивали водою, розчином карбонату калію та хлориду натрію. Сушили сульфатом магнію, концентрували і очищали за допомогою колонкової хроматографії. Елюент: гексан-етилацетат, 8:1. Вихід – 82%. Т. пл. – 65°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H NMR (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,43 (т, *J* 7,1, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,43 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,47 (к, *J* 7,1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,60 (с, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 7,41-7,56 (м, 5H, Ar), Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 12,1, 14,2, 35,6, 62,0, 119,3, 125,9 (2С), 129,4 (2С), 129,5, 137,8, 141,9, 145,3, 162,4, 190,1. Знайдено, %: С 51,18; Н 4,39; N 7,84. С<sub>15</sub>Н<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обчислено, %: С 51,30; Н 4,31; N 7,98.

Синтез і характеристика сполук **2б, в** описані в статті [7]. За аналогічною методикою отримували сполуку **2г**.

**Етил 4-(бромацетил)-1-(4-бромофеніл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (2г).** Вихід – 77%.

Т. пл. – 149°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,44 (т, *J* 7,2, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2,43 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,47 (к, *J* 7,2, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,58 (с, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 7,33 (д, *J* 8,4, 2H, Ar), 7,67 (д, *J* 8,4, 2H, Ar). Знайдено, %: С 41,72; Н 3,31; N 6,57. С<sub>15</sub>Н<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обчислено, %: С 41,89; Н 3,28; N 6,51.

**Загальна методика синтезу сполук 6-8, 11, 12, 16-18.** До розчину бромкетону **2а-г** (1 ммоль) в 10 мл етанолу додавали тиобензамід **3**, (6-метилпіридин-2-іл)тіосечовину **4**, 1-карбамідоїлтіосечовину **5**, 2-амінопіридин **9**, 2-амінотіазол **10**, 4-аміно-5-(3-бромофеніл)-2,4-дигідро-3H-1,2,4-триазол-3-тіон **13**, 4-аміно-5-(3-метилфуран-2-іл)-2,4-дигідро-3H-1,2,4-триазол-3-тіон **14** або 4-аміно-5-(2-метилфуран-3-іл)-2,4-дигідро-3H-1,2,4-триазол-3-тіон **15** (1 ммоль) і кип'ятили протягом 3-4 год. Після охолодження додавали 20 мл води і 2% розчин аміаку до рН~8. Утворений осад відфільтровували і перекристалізували зі спирту.

**Етил 5-метил-4-(2-феніл-1,3-тіазол-4-іл)-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (6а).** Вихід – 68%. Т. пл. – 124°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,34 (т, *J* 7,1, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,39 (к, *J* 7,1, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,38-7,74 (м, 8H, Ph), 7,74 (с, 1H, H-тіазол), 8,01 (д, *J* 2,1, 7,7, 2H, Ph), Спектр ЯМР <sup>13</sup>C NMR (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 12,3, 14,2, 61,0, 117,5, 118,2, 125,9 (2С), 126,4 (2С), 128,8, 128,9 (2С), 129,2 (2С), 129,9, 133,7, 139,0, 140,5, 141,0, 147,4, 162,7, 166,4. Знайдено, %: С 67,67; Н 4,86; N 10,91. С<sub>22</sub>Н<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Обчислено, %: С 67,85; Н 4,92; N 10,79.

**Етил 5-метил-4-(2-феніл-1,3-тіазол-4-іл)-1-(3-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (6б).** Вихід – 81%. Т. пл. – 107°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,34 (т, *J* 6,8, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2,53 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,39 (к, *J* 6,8, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,44 (ш. с, 6H, Ar), 7,57 (с, 1H, Ar), 7,74 (с, 1H, Ar), 7,97-8,06 (м, 2H, Ar), Знайдено, %: С 62,61; Н 4,16; N 9,78. С<sub>22</sub>Н<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Обчислено, %: С 62,33; Н 4,28; N 9,91.

**Етил 5-метил-4-(2-феніл-1,3-тіазол-4-іл)-1-(4-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (6в).** Вихід – 71%. Т. пл. – 99°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,33 (т, *J* 7,1, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2,50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>),

4,38 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7,36-7,54 (м, 7H, Ar), 7,73 (с, 1H,  $\text{H}$ -тіазол), 7,96-8,04 (м, 2H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  NMR (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,3, 14,2, 61,1, 118,3, 126,4 (2С), 127,0 (2С), 128,3, 128,9 (2С), 129,4 (2С), 129,9, 133,6, 134,7, 137,5, 140,5, 141,4, 147,1, 162,5, 166,5. Знайдено, %: С 62,18; Н 4,19; N 9,83.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 62,33; Н 4,28; N 9,91.

**Етил 4-{2-[(6-метилпіридин-2-іл)аміно]-1,3-тіазол-4-іл}-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (7)**. Вихід – 70%. Т. пл. – 163°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 1,19 (т,  $J$  7,0, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,47 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,23 (к,  $J$  7,0, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6,77 (д,  $J$  8,1, 1H, піридин), 6,89 (д,  $J$  8,1, 1H, піридин), 7,06 (с, 1H, тіазол), 7,50-7,63 (м, 6H, Ph + піридин), 11,21 (с, 1H, NH). Знайдено, %: С 63,17; Н 5,13; N 16,45.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 62,99; Н 5,05; N 16,69.

**Етил 4-(2-карбамідамідо-1,3-тіазол-4-іл)-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (8а)**. Вихід – 72%. Т. пл. – 247°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 1,21 (т,  $J$  7,0, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,35 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,23 (к,  $J$  7,0, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6,77 (с, 1H, тіазол), 6,85 (ш. с, 4H, NH), 7,49-7,63 (м, 5H, Ph), Знайдено, %: С 55,03; Н 4,97; N 22,82.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 55,12; Н 4,90; N 22,69.

**Етил 4-(2-карбамідамідо-1,3-тіазол-4-іл)-5-метил-1-(3-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (8б)**. Вихід – 87%. Т. пл. – 203°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,32 (т,  $J$  7,2, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,37 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,35 (к,  $J$  7,2, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,68 (ш. с, 4H, NH), 6,91 (с, 1H, тіазол), 7,34-7,50 (м, 3H, Ar), 7,53 (с, 1H, Ar). Знайдено, %: С 50,26; Н 4,12; N 20,57.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 50,43; Н 4,23; N 20,76.

**Етил 4-(2-карбамідамідо-1,3-тіазол-4-іл)-5-метил-1-(4-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (8в)**. Вихід – 72%. Т. пл. – 218°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 1,22 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,37 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,24 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,79 (с, 1H, тіазол), 6,86 (ш. с, 4H, NH), 7,65 (с, 4H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 11,8, 14,0, 60,4, 106,2, 117,7, 127,0 (2С), 129,4 (2С), 133,2, 137,5, 138,8, 140,6, 141,6, 156,9, 162,5, 174,2. Знайдено, %: С 50,65; Н 4,14; N 20,61.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 50,43; Н 4,23; N 20,76.

**Етил 1-(4-бромофеніл)-4-(2-карбамідамідо-1,3-тіазол-4-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (8г)**. Вихід – 79%. Т. пл. – 207°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 1,21 (т,  $J$  7,0, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,36 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,23 (к,  $J$  7,0, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,78 (с, 1H, тіазол), 6,82 (ш. с, 4H, NH), 7,57 (д,  $J$  8,2, 2H, Ar), 7,78 (д,  $J$  8,2, 2H, Ar). Знайдено, %: С 45,21; Н 3,93; N 18,47.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrN}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 45,44; Н 3,81; N 18,70.

**Етил 4-(імідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (11а)**. Вихід – 61%. Т. пл. – 133°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,38 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,59 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,42 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,77 (д, д, д,  $J$  6,8, 6,8, 1,1, 1H, піридин), 7,15 (д, д, д,  $J$  6,8, 6,7, 1,1, 1H, піридин),

7,42-7,64 (м, 6H, Ph, піридин), 8,16 (д, т,  $J$  6,8, 1,1, 1H, піридин), 8,20 (с, 1H, імідазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,4, 14,3, 60,9, 112,0, 113,0, 117,2, 124,0, 125,5, 125,8, 125,9 (2С), 128,7, 129,1 (2С), 137,3, 139,1, 140,6, 140,8, 144,4, 162,9. Знайдено, %: С 69,61; Н 5,12; N 16,03.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ . Обчислено, %: С 69,35; Н 5,24; N 16,17.

**Етил 1-(4-бромофеніл)-4-(імідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (11б)**. Вихід – 73%. Т. пл. – 105°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 1,25 (т,  $J$  7,2, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,56 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,29 (к,  $J$  7,2, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,90 (д, д,  $J$  7,0, 6,8, 1H, піридин), 7,23 (д, д,  $J$  7,0, 8,8, 1H, піридин), 7,57 (д,  $J$  8,8, 1H, піридин), 7,61 (д,  $J$  8,0, 2H, Ar), 7,80 (д,  $J$  8,0, 2H, Ar), 8,28 (с, 1H, імідазол), 8,62 (д,  $J$  6,8, 1H, піридин). Знайдено, %: С 56,65; Н 4,16; N 13,02.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}_2$ . Обчислено, %: С 56,48; Н 4,03; N 13,17.

**Етил 4-(імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-6-іл)-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (12а)**. Вихід – 58%. Т. пл. – 135°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,38 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,54 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,41 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,81 (д,  $J$  4,4, 1H, тіазол), 7,42-7,56 (м, 6H, Ph + тіазол), 8,09 (с, 1H, імідазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,4, 14,3, 60,9, 112,0, 113,0, 116,8, 118,5, 125,8 (2С), 128,7, 129,1 (2С), 138,6, 139,1, 140,2, 140,3, 148,6, 162,9. Знайдено, %: С 61,03; Н 4,65; N 15,77.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 61,35; Н 4,58; N 15,90.

**Етил 1-(4-бромофеніл)-4-(імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-6-іл)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (12б)**. Вихід – 67%. Т. пл. – 139°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,38 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,54 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,41 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,82 (д,  $J$  4,4, 1H, тіазол), 7,38 (д,  $J$  8,5, 2H, Ar), 7,45 (д,  $J$  4,4, 1H, тіазол), 7,64 (д,  $J$  8,5, 2H, Ar), 8,08 (с, 1H, імідазол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,4, 14,3, 61,0, 112,1, 113,1, 117,1, 118,5, 122,5, 127,3 (2С), 132,3 (2С), 138,0, 138,3, 140,2, 140,5, 148,6, 162,7. Знайдено, %: С 50,37; Н 3,39; N 13,14.  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 50,13; Н 3,51; N 12,99.

**Етил 4-{3-(3-бромофеніл)-7H-[1,2,4]тріазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл}-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (16а)**. Вихід – 78%. Т. пл. – 206°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,41 (т,  $J$  7,0, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,41 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,98 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,45 (к,  $J$  7,0, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,33 (т,  $J$  7,9, 1H, Ar), 7,43-7,60 (м, 6H, Ar), 8,02 (д,  $J$  7,9, 1H, Ar), 8,24 (с, 1H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,2, 14,3, 27,5, 61,9, 118,0, 122,4, 125,8 (2С), 126,7, 127,9, 129,5 (2С), 129,6, 130,1, 130,7, 133,1, 138,1, 141,6, 142,1, 143,4, 151,1, 151,4, 162,0. Знайдено, %: С 52,93; Н 3,57; N 16,18.  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrN}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 52,78; Н 3,66; N 16,06.

**Етил 4-{3-(3-бромофеніл)-7H-[1,2,4]тріазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл}-5-метил-1-(3-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (16б)**. Вихід – 85%. Т. пл. – 196°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,

$\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,43 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,45 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,00 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,47 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,30-7,63 (м, 6H, Ar), 8,03 (д,  $J$  7,0, 1H, Ar), 8,25 (с, 1H, Ar). Знайдено, %: С 49,39; Н 3,40; N 14,93.  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrClN}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 49,52; Н 3,25; N 15,07.

**Етил 4-{3-(3-бромофеніл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1-(4-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (16в).** Вихід – 71%. Т. пл. – 203°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,43 (т,  $J$  7,2, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,42 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,98 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,47 (к,  $J$  7,2, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7,34 (т,  $J$  7,9, 1H, Ar), 7,39-7,63 (м, 5H, Ar), 8,03 (д,  $J$  7,4, 1H, Ar), 8,24 (с, 1H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,2, 14,4, 27,6, 62,1, 118,3, 122,4, 126,7, 127,0 (2С), 127,9, 129,7 (2С), 130,1, 130,7, 133,1, 135,6, 136,6, 141,9, 142,1, 143,3, 151,12, 151,14, 161,8. Знайдено, %: С 49,67; Н 3,16; N 15,19.  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrClN}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 49,52; Н 3,25; N 15,07.

**Етил 1-(4-бромофеніл)-4-{3-(3-бромофеніл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (16г).** Вихід – 89%. Т. пл. – 208°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,43 (т,  $J$  7,0, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,44 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,03 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,47 (к,  $J$  7,0, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,32-7,55 (м, 3H, Ar), 7,60 (д,  $J$  7,3, 1H, Ar), 7,69 (д,  $J$  7,8, 2H, Ar), 8,04 (ш. с, 1H, Ar), 8,25 (с, 1H, Ar). Знайдено, %: С 46,08; Н 3,14; N 13,77.  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 45,87; Н 3,01; N 13,95.

**Етил 4-{3-(3-метилфуран-2-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1-феніл-1H-піразол-3-карбоксилат (17а).** Вихід – 74%. Т. пл. – 167°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,39 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,46 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,97 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,46 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,42 (д,  $J$  1,6, 1H, 4-Н-фуран), 7,40-7,62 (м, 6H, Ph, 5-Н-фуран). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 11,1, 11,8, 14,3, 27,6, 61,8, 114,6, 117,9, 124,9, 125,8 (2С), 129,4 (2С), 129,5, 136,9, 138,2, 141,5, 142,2, 142,4, 143,6, 146,2, 150,9, 161,6. Знайдено, %: С 58,71; Н 4,56; N 18,56.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 58,92; Н 4,49; N 18,74.

**Етил 4-{3-(3-метилфуран-2-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1-(3-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (17б).** Вихід – 84%. Т. пл. – 183°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,48 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,96 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,47 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,44 (д,  $J$  1,6, 1H, 4-Н-фуран), 7,35-7,55 (м, 5H, Ar, 5-Н-фуран). Знайдено, %: С 54,48; Н 3,86; N 17,62.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 54,71; Н 3,97; N 17,40.

**Етил 5-метил-1-(4-хлорофеніл)-4-{3-(3-метилфуран-2-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-1H-піразол-3-карбоксилат (17в).** Вихід – 85%. Т. пл. – 147°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,2, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,46 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,96 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,46 (к,  $J$  7,2, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,43 (д,  $J$  1,6, 1H, 4-Н-фуран), 7,43 (д,  $J$  9,0,

2H, Ar), 7,45 (ш. с, 1H, 5-Н-фуран), 7,52 (д,  $J$  9,0, 2H, Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 11,1, 11,8, 14,3, 27,6, 62,0, 114,6, 118,2, 125,1, 127,0 (2С), 129,6 (2С), 135,5, 136,7, 136,9, 138,3, 142,2, 142,4, 143,6, 146,2, 150,8, 161,8. Знайдено, %: С 54,53; Н 4,09; N 17,16.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 54,71; Н 3,97; N 17,40.

**Етил 1-(4-бромофеніл)-4-{3-(3-метилфуран-2-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (17г).** Вихід – 73%. Т. пл. – 178°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,46 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,96 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,46 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,43 (ш. с, 1H, 4-Н-фуран), 7,37 (д,  $J$  7,6, 2H, Ar), 7,46 (ш. с, 1H, 5-Н-фуран), 7,68 (д,  $J$  7,6, 2H, Ar). Знайдено, %: С 49,89; Н 3,75; N 15,78.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrN}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 50,10; Н 3,63; N 15,94.

**Етил 4-{3-(2-метилфуран-3-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1-(3-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (18а).** Вихід – 75%. Т. пл. – 162°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,68 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,95 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,46 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6,87 (д,  $J$  1,9, 1H, фуран), 7,33 (д,  $J$  1,9, 1H, фуран), 7,46-7,58 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 12,0, 13,8, 14,3, 27,7, 61,8, 107,0, 109,9, 118,3, 125,7 (2С), 129,4 (2С), 129,5, 138,2, 140,6, 141,2, 141,5, 141,9, 148,3, 150,4, 154,4, 162,0. Знайдено, %: С 58,71; Н 4,56; N 18,59.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 58,92; Н 4,49; N 18,74.

**Етил 4-{3-(2-метилфуран-3-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1-(3-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (18б).** Вихід – 83%. Т. пл. – 158°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,42 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,68 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,95 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,46 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,86 (д,  $J$  1,7, 1H, 4-Н-фуран), 7,34 (д,  $J$  1,7, 1H, 5-Н-фуран), 7,36-7,55 (м, 4H, Ar). Знайдено, %: С 54,53; Н 4,09; N 17,26.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 54,71; Н 3,97; N 17,40.

**Етил 4-{3-(2-метилфуран-3-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1-(4-хлорофеніл)-1H-піразол-3-карбоксилат (18в).** Вихід – 75%. Т. пл. – 178°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,67 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,94 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,45 (к,  $J$  7,1, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,85 (ш. с, 1H, 4-Н-фуран), 7,27-7,60 (м, 5H, Ar, 5-Н-фуран). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 11,8, 13,8, 14,3, 27,7, 61,9, 96,9, 107,0, 109,9, 118,6, 126,9 (2С), 129,6 (2С), 135,5, 136,7, 140,6, 141,1, 141,9, 148,3, 150,2, 154,4, 161,7. Знайдено, %: С 54,95; Н 4,18; N 17,02.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{S}$ . Обчислено, %: С 54,71; Н 3,97; N 17,40.

**Етил 1-(4-бромофеніл)-4-{3-(2-метилфуран-3-іл)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]гіадіазин-6-іл)}-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилат (18г).** Вихід – 72%. Т. пл. – 196°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,42 (т,  $J$  7,1, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 2,40 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,68 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,95 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4,45 (к,  $J$  6,8, 2H,

CH<sub>2</sub>O), 6,86 (ш. с, 1H, 4-Н-фуран), 7,33 (ш. с, 1H, 5-Н-фуран), 7,38 (д, J 8,2, 2H, Ar), 7,68 (д, J 8,2, 2H, Ar). Знайдено, %: С 50,26; Н 3,78; N 15,81. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S. Обчислено, %: С 50,10; Н 3,63; N 15,94.

### Висновки

Взаємодією етил 1-арил-4-(бромацетил)-5-метил-1H-піразол-3-карбоксилатів з тіобензамідом,

(6-метилпіридин-2-іл)тіосечовиною, 1-гуанідилтіосечовиною, 2-амінопіридином, 2-амінотіазолом, 4-аміно-5-арил(гетарил)-2,4-дигідро-3H-1,2,4-триазол-3-тіонами одержано 1-арилпіразоли з тіазольними, імідазо[1,2-*a*]піридиновими, імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазольними, [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадазиновими замісниками у положенні 4 піразольного циклу.

### Література

1. Hwang S.H., Wagner K.M., Morisseau C. et al. // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54, №8. – P. 3037-3050.
2. Donohue S.R., Dannals R.F., Halldin C., Pike V.W. // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54, №8. – P. 2961-2970.
3. Uddin Md.J., Crews B.C., Ghebreselasie K. et al. // *Med. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 2. – P. 160-164.
4. Lenzi O., Colotta V., Catarzi D. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 19, №11. – P. 3757-3768.
5. Вовк М.В., Братенко М.К., Черноус В.О. 4-Функціональнозаміщені піразоли. – Чернівці: Прут, 2008. – 283 с.
6. Потопник М.А., Боднар Н.Є., Обушак М.Д., Матійчук В.С. // *Ukrainica Bioorganica Acta.* – 2009. – Vol. 7, №2. – P. 42-46.
7. Потопник М.А., Матійчук В.С., Обушак М.Д. // *Фармац. журн.* – 2009. – Вип. 4. – С. 86-89.
8. Потопник М.А., Скробала В.Є., Матійчук В.С., Обушак М.Д. // *Клінічна фармація, фармакотерапія та медична стандартизація.* – 2009. – №3-4. – С. 161-165.
9. Потопник М., Матійчук В., Обушак М. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2011. – Вип. 52. – С. 233-237.
10. Матійчук В.С., Потопник М.А., Обушак М.Д. // *ЖОрХ.* – 2010. – Т. 46, №10. – С. 1544-1551.
11. Bramley S.E., Dupplin V., Goberdhan D.G.C., Meakins G.D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1987. – №2. – P. 639-643.
12. Chaubet G., Maillard L.T., Martinez J., Masurier N. // *Tetrahedron.* – 2011. – Vol. 67, №26. – P. 4897-4904.
13. Chaouni-Benabdallah A., Galtier C., Allouchi H. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* – 2001. – Vol. 49, №12. – P. 1631-1635.
14. Cupido T., Rack P.G., Firestone A.J. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48, №13. – P. 2321-2324.
15. Meakins G.D., Musk S.R.R., Robertson C.A., Woodhouse L.S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* – 1989. – №3. – P. 643-648.
16. Kamal A., Dastagiri D., Ramaiah M.J. et al. // *Chem. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 5, №11. – P. 1937-1947.
17. Ibrahim D.A. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 44, №7. – P. 2776-2781.
18. Avaji P.G., Patil S.A. // *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 24, №1. – P. 140-150.
19. Holla B.S., Rao B.S., Sarojini B.K. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2006. – Vol. 41, №5. – P. 657-663.
20. Delferro M., Marchiò L., Tegoni M. et al. // *Dalton Trans.* – 2009. – №19. – P. 3766-3773.

Надійшла до редакції 12.06.2013 р.