

DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6342

УДК: 547.883:544.6.018.2:544.632

СИНТЕЗ 3,3'-(1,4-ФЕНИЛЕН)БИС(1-(4-R-ФЕНИЛ)-5-ФЕНИЛ-5,6-ДИГИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНИЙ) ПЕРХЛОРАТОВ**С.Г. Кострюков, А.Ш. Козлов, Д.А. Краснов, В.С. Тезикова, Ю.Ю. Мастерова, Л.А. Климаева**

Сергей Геннадьевич Кострюков*, Артур Шамилевич Козлов, Дмитрий Аркадьевич Краснов, Вероника Сергеевна Тезикова, Юлия Юрьевна Мастерова, Людмила Александровна Климаева

Кафедра органической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, 68, Саранск, Российская Федерация, 430005

E-mail: kostryukov_sg@mail.ru*

В результате трехстадийного синтеза из терефталевого альдегида получена серия 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-R-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлоратов, содержащих в качестве заместителей водород, метил, бром, метокси, ацетил и нитро-группы (R = H, Me, Br, OMe, COMe, NO₂). Синтез тетразиниевых солей осуществлен по реакции соответствующих формазанов с формалином в присутствии хлорной кислоты в диоксане. Формазаны получены по реакции фенилгидразона терефталевого альдегида с тозилатами арендиазония в смеси ДМФА и пиридина. Использование тозилатов арендиазония позволило предельно упростить выделение и очистку формазанов. Фенилгидразон получен по стандартной методике из терефталевого альдегида и солянокислого фенилгидразина в водном диоксане. Формазаны и перхлораты тетразиния выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК, УФ, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследован процесс электрохимического восстановления перхлоратов тетразиния. Так, на ЦВА кривых всех солей в катодной области присутствуют два одноэлектронных пика восстановления, относящиеся к последовательному образованию катион-радикала и бирадикала. Обнаружено, что электронодонорные заместители (R = Me, OMe) ароматического кольца в положении 1 облегчают восстановление тетразинильного катиона, тогда как электроноакцепторные заместители (R = COMe, NO₂) затрудняют данный процесс. На основании этого сделано предположение, что соответствующие бис-вердазильные радикалы должны легко образовываться при наличии электронодонорных заместителей в ароматическом кольце в положении 1. Синтезированные 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-R-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлораты являются перспективными предшественниками симметричных бирадикальных систем на основе вердазильных радикалов.

Ключевые слова: формазан, вердазил, 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний, 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил, катион, радикал, циклическая вольтамперометрия, электронодонорный заместитель, электроноакцепторный заместитель, электродный потенциал

Для цитирования:

Кострюков С.Г., Козлов А.Ш., Краснов Д.А., Тезикова В.С., Мастерова Ю.Ю., Климаева Л.А. Синтез 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-R-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлоратов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 4–11

For citation:

Kostryukov S.G., Kozlov A.Sh., Krasnov D.A., Tezikova V.S., Masterova Yu.Yu., Klimaeva L.A. Synthesis of 3,3'-(1,4-phenylene)bis(1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium) perchlorates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 4–11

SYNTHESIS OF 3,3'-(1,4-PHENYLENE)BIS(1-(4-R-PHENYL)-5-PHENYL-5,6-DIHYDRO-1,2,4,5-TETRAZINIUM) PERCHLORATES

S.G. Kostryukov, A.Sh. Kozlov, D.A. Krasnov, V.S. Tezikova, Yu.Yu. Masterova, L.A. Klimaeva

Sergey G. Kostryukov*, Artur Sh. Kozlov, Dmitry A. Krasnov, Veronika S. Tezikova, Yulia Yu. Masterova, Lyudmila A. Klimaeva

Chair of Organic Chemistry, National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya st., 68, Saransk, 430005, Russia

E-mail: kostryukov_sg@mail.ru*

A series of 3,3'-(1,4-phenylene)bis(1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium) perchlorates containing hydrogen, methyl, bromio, methoxy, acetyl and nitro groups (R = H, Me, Br, OMe, COMe, NO₂) as substituents were obtained as a result of a three-stage synthesis from terephthalic aldehyde. The synthesis of tetrazinium salts was carried out by reaction of the corresponding formazans with formalin in the presence of perchloric acid in dioxane. Formazans were obtained by reaction of terephthalic aldehyde phenylhydrazone with arenediazonium tosylates in a mixture of DMF and pyridine. The usage of arenediazonium tosylates made it possible to extremely simplify the segregation and purification of formazans. The phenylhydrazone was synthesized according to the standard procedure from terephthalic aldehyde and phenylhydrazine/hydrochloric acid in aqueous dioxane. The formazans and tetrazinium perchlorates were isolated in individual state and characterized by elemental analysis, IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy data. The process of electrochemical reduction of tetrazinium perchlorates was studied using the method of cyclic voltammetry (CV). Thus, the CV curves of all salts in the cathode region contain two one-electron reduction peaks, which are related to the sequential formation of a radical cation and a biradical. It was found that electron-donating substituents (R = Me, OMe) in the aromatic ring at position 1 facilitate the reduction of tetrazinium cation, while electron-withdrawing substituents (R = COMe, NO₂) hinder this process. On this basis, it was suggested that the corresponding bis-verdazyl radicals should be easily formed in the presence of electron-donating substituents in the aromatic ring at position 1. Thus, 3,3'-(1,4-phenylene)bis(1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1) perchlorates are perspective precursors of symmetric biradical systems based on verdazyl radicals.

Key words: formazan, verdazyl, 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1, 3,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl, cation, radical, cyclic voltammetry, electron-donating substituent, electron-withdrawing substituent, electrode potential

ВВЕДЕНИЕ

Тетразинильные радикалы (вердазили), получение которых впервые было описано в 1964 г. Куном и Тришманом [1], относятся к «электроноамфотерным», т.е. способным как окисляться, так и восстанавливаться, образуя при этом стабильные катионы и анионы [2] (Схема 1).

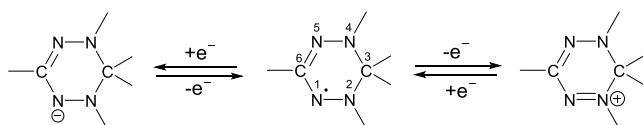


Схема 1. Окисление и восстановление вердазильных радикалов

Scheme 1. Oxidation and reduction of verdazyl radicals

Интерес к вердазильным радикалам в последнее время значительно возрос, о чем свидетельствуют обзоры [3, 4]. Препаратами вердазильных радикалов, как правило, являются соли 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния, из которых вначале получают нейтральные лейкооснования, которые окисляются до радикалов. Вердазильные радикалы привлекают внимание исследователей своей высокой химической стабильностью, структурным разнообразием, магнитными свойствами и способностью образовывать комплексы с металлами [5-14]. Электрохимические свойства радикалов данного типа исследовались значительно меньше; например, было исследовано электрохимическое поведение трифенилвердазильного радикала в ДМФА в присутствии карбоновых кислот [15]. Методом циклической вольтамперометрии были изучены

окислительно-восстановительные свойства серии триарилвердазильных радикалов с различными заместителями в ароматических фрагментах, найдена корреляция между распределением спинов электронов и окислительно-восстановительными свойствами [16]. Найдено, что граничные орбитали, по которым протекают процессы окисления и восстановления, локализованы на разных участках молекулы: наибольший вклад в процесс окисления вносит ВЗМО атома азота в положении 2, а наибольший вклад в процесс восстановления – НСМО атома углерода в положении 6. Возможность использования 3-фенил-1,5-ди-*n*-толилвердазила в симметричной цельноорганической неводной окислительно-восстановительной батарее описана в работе [17]. Получение 6-оксовердазильных радикальных полимеров, обладающих перестраиваемыми электрохимическими свойствами, приводится в работе [18]. Кроме того, вердазильные радикалы обладают профлюоресцентными свойствами [19]. Таким образом, химия вердазильных радикалов интересна и многообразна, однако соли 1,3,5-триарил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния, которые являются предшественниками радикалов Куна, исследованы значительно меньше. В своем исследовании мы обратились к синтезу серии 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-*R*-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлоратов (**1a-e**) как потенциальных предшественников бирадикалов вердазильного типа. Соединения (**1a-e**) получены из 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-*R*-фенил)-5-фенил-формазанов) (**2a-e**), которые в свою очередь были синтезированы по реакции фенилгидразона терефталового альдегида (**3**) с тозилатами арендиазония (**4a-e**) (схема 2).

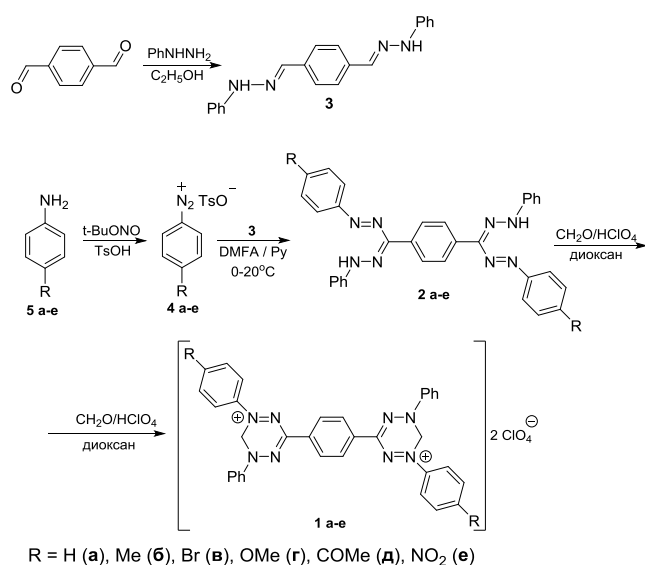


Схема 2. Синтез перхлоратов вердазилия
Scheme 2. Synthesis of verdazilium perchlorates

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. Терефталевый альдегид ($\geq 97\%$), фенилгидразин солянокислый ($\geq 99\%$), моногидрат *n*-толуолсульфокислоты ($\geq 98\%$), *n*-толуидин ($\geq 99\%$), *n*-броманилин ($\geq 98\%$), *n*-анизидин ($\geq 98\%$), *n*-аминоацетофенон ($\geq 99\%$), *n*-нитроанилин ($\geq 99\%$), хлорная кислота (70%) производства «Sigma-Aldrich» использовались без дополнительной очистки. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР растворов соединений были сняты на спектрометре JNM-ECX400 (JEOL, Япония; 400,1 и 100,6 МГц соответственно) для растворов веществ в DMSO-d₆, химические сдвиги измеряли относительно SiMe₄. Константы спин-спинового взаимодействия были измерены в Гц. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 (Россия). УФ спектры получены на УФ-спектрометре «Shimadzu UV2600 Vis». Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – бензол; бензол – этилацетат (объемное соотношение 2 : 1), проявление в иодной камере. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler Toledo, Швейцария). Электрохимические данные были получены методом циклической вольтамперометрии в растворе ацетонитрила (0,1 М фоновый электролит Bu₄NBF₄) с использованием потенциостата Gamry (Канада), в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный (СУ) электрод S² = 0,125 см². Электрод тщательно полировали и промывали перед измерениями. Вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод (E⁰ = 0,33 В в MeCN vs Fc/Fc⁺). Все растворы были полностью деаэрированы путём продувания через них аргона.

Методика синтеза фенилгидразона терефталового альдегида. К раствору 6,07 г (0,042 моль) солянокислого фенилгидразина и 2,88 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавляли при постоянном перемешивании небольшими порциями 2,68 г (0,02 моль) терефталового альдегида в 25 мл диоксана. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 60 мин. Выпавший осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой. Сушили на воздухе, перекристаллизовывали из смеси этанол/ДМСО.

1,4-Бис((2-фенилгидразинилиден)метил)бензол (3). Выход 5,34 г (85%) (желтые кристаллы). Т. пл. 264-265 °С (ДМСО–этанол). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,38 (уш. с, 2Н), 8,01 (с, 2Н), 7,96 (с, 2Н), 7,64 (с, 4Н), 7,24-7,20 (тт, 4Н, J = 7,5; 1,6 Гц), 7,09–7,01 (дд, 4Н, J = 7,7; 1,6 Гц), 6,77-6,73 (тт, 2Н, J = 7,5, 1,6 Гц). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 145,16, 136,15, 135,30, 129,11, 125,85, 118,79, 112,00. Найдено (%): С 76,39; Н 5,76; N 17,84. С₂₀Н₁₈N₄. Вычислено: С 76,41; Н 5,77; N 17,82.

Общая методика синтеза тозилатов арендиазония 4а-е [20]. В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0,01 моль соответствующего анилина **5а-е**, 5 мл ТГФ, 0,015 ммоль моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, 15 мл ледяной уксусной кислоты. При охлаждении до 0 °С к полученной смеси добавили 0,02 ммоль *t*-BuONO. Реакционную смесь перемешивали при 0 °С 30 мин, а затем при комнатной температуре 60 мин, после чего выливали в 100 мл диэтилового эфира, и выпавший осадок отфильтровывали. Полученные тозилаты арендиазония использовали без дополнительной очистки.

Общая методика синтеза формазанов 2а-е. Раствор 0,005 моль фенилгидразона **3** в смеси 2,5 мл пиридина и 5 мл ДМФА охладили до -5 °С. К полученному раствору добавляли 0,010 моль соответствующего тозилата арендиазония **4а-е** при температуре в интервале 0-5 °С, при этом реакционная смесь приобретала интенсивную темно-вишневую окраску. Реакционную смесь выдерживали в течение 24 ч при температуре ~0 °С. Затем в реакционную смесь добавляли 2 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре последовательно метанолом, водой, метанолом и диэтиловым эфиром.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенилформазан) (2а). Выход 1,34 г (51,3 %), т. пл. 213-215 °С (ДМФА – пиридин – Н₂O). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,80 (уш. с, 2Н), 7,79 (с, 4Н), 7,26-7,43 (м, 18Н), 7,06–7,01 (м, 2Н). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 149,72, 144,25, 135,33, 129,51, 129,20, 128,92, 128,56, 126,01, 125,85, 124,46, 113,88. ИК (KBr), ν/cm⁻¹: 3353, 1600, 1497, 1256, 1133, 751, 699. UV-Vis (MeCN), λ, нм: 245, 303, 389. Найдено (%): С 76,74; Н 4,95; N 21,60. С₃₂Н₂₆N₈. Вычислено: С 73,54; Н 5,01; N 21,44.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-*n*-толил-5-фенилформазан) (2б). Выход 1,43 г (52%), т. пл. 210-211 °С (ДМФА – пиридин – Н₂O). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,88 (уш. с, 2Н), 7,90 (с, 4Н), 7,68-7,75 (дд, 4Н, J = 7,7; 1,6 Гц), 7,25-7,31 (м, 12Н), 6,99-

7,08 (м, 2Н), 2,37 (с, 6Н). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ: 149,35, 144,35, 139,71, 135,33, 129,23, 128,73, 126,12, 124,46, 118,65, 113,88, 21,63. ИК (KBr), ν/cm⁻¹: 3431, 1692, 1598, 1494, 1226, 1033, 824, 747. UV-Vis (MeCN), λ, нм: 259, 306, 482. Найдено (%): С 74,10; Н 5,43; N 20,47. С₃₄Н₃₀N₈. Вычислено: С 74,16; Н 5,49; N 20,35.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-бромфенил)-5-фенилформазан) (2в). Выход 1,50 г (44%), т. пл. 232-234 °С (ДМФА – пиридин – Н₂O). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,95 (уш. с, 2Н), 7,86 (с, 4Н), 7,73–7,70 (дт, 4Н, J = 7,7; 1,5 Гц), 7,67-7,64 (дт, 4Н, J = 7,7; 1,5 Гц), 7,32–7,26 (м, 8Н), 7,05–7,01 (тт, 2Н, J = 6,9; 2,1 Гц). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 150,13, 144,51, 135,43, 132,22, 129,21, 128,90, 127,90, 126,32, 125,04, 124,46, 113,88. ИК (KBr), ν/cm⁻¹: 3349, 1602, 1493, 1261, 1138, 751. UV-Vis (MeCN), λ, нм: 282, 318, 415. Найдено (%): С 56,44; Н 3,45; N 16,57. С₃₂Н₂₄Br₂N₈. Вычислено: С 56,49; Н 3,56; N 16,47.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-метоксифенил)-5-фенилформазан) (2г). Выход 1,31 г (45%), т. пл. 215-217 °С (ДМФА – пиридин – Н₂O). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,65 (уш. с, 2Н), 7,88 (с, 4Н), 7,84–7,81 (дт, 4Н, J = 7,5; 1,25 Гц), 7,31-7,26 (м, 8Н), 7,13–7,10 (дт, 4Н, J = 7,7; 1,7 Гц), 7,05–7,01 (м, 2Н, J = 6,9; 2,0 Гц), 3,79 (с, 6Н). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 145,16, 136,15, 135,30, 129,11, 125,85, 118,79, 112,00. ИК (KBr), ν/cm⁻¹: 3340, 1601, 1490, 1266, 1090, 757. UV-Vis (MeCN), λ, нм: 258, 389, 495. Найдено (%): С 70,14; Н 5,09; N 19,36. С₃₄Н₃₀N₈O₂. Вычислено: С 70,09; Н 5,19; N 19,23.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-ацетилфенил)-5-фенилформазан) (2д). Выход 1,64 г (54%), т. пл. 245-247 °С (ДМФА – пиридин – Н₂O). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,65 (уш. с, 2Н), 7,88 (с, 4Н), 7,84-7,81 (дт, 4Н, J = 7,5; 1,3 Гц), 7,31-7,26 (м, 8Н), 7,13-7,10 (дт, 4Н, J = 7,7; 1,7 Гц), 7,05-7,01 (м, 2Н, J = 6,7; 2,1 Гц), 3,79 (с, 6Н). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 196,76, 155,38, 144,79, 143,90, 137,05, 134,01, 129,00, 125,94, 122,92, 120,97, 114,70. ИК (KBr), ν/cm⁻¹: 3447, 1687, 1600, 1497, 1253, 1144, 752. UV-Vis (MeCN), λ, нм: 249, 378, 485. Найдено (%): С 71,24; Н 4,95; N 19,40. С₃₆Н₃₀N₈O₂. Вычислено: С 71,27; Н 4,98; N 18,47.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан) (2е). Выход 1,84 г (60%), т. пл. 237-237 °С (ДМФА – пиридин – Н₂O). ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 10,95 (уш. с, 2Н), 8,22-8,19 (дт, 4Н, J = 7,7; 1,3 Гц), 7,93 (с, 4Н), 7,81-7,78 (дт, 4Н, J = 7,7; 1,3 Гц), 7,31-7,26 (м, 8Н), 7,05-7,01 (тт, 2Н, J = 6,9; 2,0 Гц). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 158,06, 146,91, 144,80, 134,01, 128,95, 125,94, 124,80,

122,97, 120,98, 114,70. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3434, 1593, 1512, 1327, 1230, 1103, 846, 750. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 238, 307, 367. Найдено (%): С 62,81; Н 3,98; N 22,82. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено: С 62,74; Н 3,95; N 22,86.

Общая методика синтеза перхлоратов 1а-е. К раствору 0,001 моль одного из формазанов (2а-е) в 20 мл диоксана при перемешивании добавляли 4 мл 37% формалина и нагревали до 60 °С. Реакционной смеси давали охладиться до комнатной температуры и при 20-25 °С добавляли по каплям 1,4 мл 70% HClO_4 . Реакционную смесь перемешивали до полного израсходования исходного формазана (контроль по ТСХ; примерно от 40 до 120 мин), при этом раствор приобретал темно-синий цвет. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлорат (1а). Выход 0,53 г (71%), т. пл. 215 °С (с разл.) (диоксан – H_2O). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1599, 1502, 1256, 1105, 752. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 256, 376. Найдено (%): С 54,70; Н 3,84; N 14,95. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8$. Вычислено: С 54,63; Н 3,78; N 14,99.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлорат (1б). Выход 0,56 г (72%), т. пл. 220 °С (с разл.) (диоксан- H_2O). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1597,8, 1497,3, 1272,6, 1166,8, 1095,3, 932,6. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 252, 343. Найдено (%): С 55,81; Н 4,11; N 16,42. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8$. Вычислено: С 55,75; Н 4,16; N 14,45.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-бромфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлорат (1в). Выход 0,56 г (62%), т. пл. 224 °С (с разл.) (диоксан – H_2O). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1596, 1499, 1254, 1145, 1098, 1074, 932. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 257, 348. Найдено (%): С 45,23; Н 2,95; N 12,35. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8$. Вычислено: С 45,11; Н 2,89; N 12,38.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлорат (1г). Выход 0,56 г (69%), т. пл. 224 °С (с разл.) (диоксан – H_2O). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1600, 1499, 1277, 1240, 1167, 1096, 1040, 932. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 261, 347. Найдено (%): С 53,48; Н, 4,03; N 13,85. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8$. Вычислено: С 53,54; Н 3,99; N 13,88.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-ацетилфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлорат (1д). Выход 0,48 г (58%), т. пл. 255 °С (с разл.) (диоксан – H_2O). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1673, 1594, 1507, 1270, 1098, 836, 622. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 262, 385. Найдено (%): С 54,93; Н 3,84; N 13,35. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$. Вычислено: С 54,88; Н 3,88; N 13,47.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлорат (2е). Выход 0,52 г (62%), т. пл. 182 °С (с разл.) (диоксан – H_2O). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1594, 1512, 1332, 1227, 1110, 841. UV-Vis (MeCN), λ , нм: 248, 415. Найдено (%): С 48,83; Н 3,16; N 16,75. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$. Вычислено: С 48,76; Н 3,13; N 16,72.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез симметричных тетразиний перхлоратов (1а-е), где R=H, Me, Br, MeO, COMe, NO₂, осуществлен из терефталевого альдегида в три стадии (Схема 2). На первой стадии был получен фенилгидразон терефталевого альдегида (3), на второй – формазаны, а на третьей – соответствующие перхлораты. Для синтеза перхлоратов (1а-е) использовали метод, предложенный Катрицким [21].

Формазаны (2а-е) синтезировали в реакции фенилгидразона терефталевого альдегида 3 с тозилатами арендиазония (4а-е), которые, в свою очередь, были получены из *para*-замещенных анилинов (5а-е). Выбор в пользу тозилатов арендиазония был сделан на основании того, что получение хлоридов арендиазония в случае некоторых *para*-замещенных анилинов (5в-е) затруднено из-за низкой растворимости в воде и низкой реакционной способности. Большая растворимость арендиазоний тозилатов (4а-е) в органических растворителях позволила нам предельно упростить процедуру очистки целевых формазанов (2а-е) в сравнении с использованием арендиазоний хлоридов. Практически все формазаны являются ярко окрашенными кристаллическими веществами темно-красного цвета. Однако соединение (2е), в отличие от остальных, имеет оранжевую окраску. Циклизацию формазанов (2а-е) проводили в растворе диоксана при действии 37% раствора формалина в присутствии хлорной кислоты.

Фенилгидразон (3) был получен конденсацией терефталевого альдегида с фенилгидразином с выходом 90% по литературной методике, его константы соответствуют литературным данным [22]. Тозилаты арендиазония (4а-е) были получены при действии *n*-толуолсульфонокислоты и *tert*-бутилнитрита на растворы анилинов (5а-е) в смеси ТГФ – CH_3COOH . Соли диазония (4а-е) вводили в реакции с соединением (3) без дополнительной очистки. Реакции тозилатов арендиазония с фенилгидразином (3) проводили в смеси ДМФА и пиридина в соотношении 2 : 1. Формазаны (2а-е) получены в индивидуальном виде и охарактеризованы УФ, ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектрами. Так, в УФ спек-

трах всех формазанов имеются три максимума поглощения в интервалах 240-260 нм, 305-330 нм и 370-480 нм. В ИК спектрах присутствуют характерные полосы поглощения связей C=N, N-H и N=N формазанового фрагмента. Перхлораты триарилвердазилия (**1a-e**) получали в дioxане при действии на формазаны (**2a-e**) 37% раствора формалина в присутствии хлорной кислоты. Строение перхлоратов (**1a-e**) подтверждено УФ, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектрами. В УФ спектрах имеются два максимума поглощения в интервалах 250-260 нм и 370-420 нм, а также малоинтенсивный пик в интервале 610-720 нм. В ИК спектрах солей (**1a-e**) присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N ($1590\text{-}1600\text{ см}^{-1}$), N=N ($1490\text{-}1512\text{ см}^{-1}$) и перхлорат-аниона ($1095\text{-}1110\text{ см}^{-1}$). Перхлораты вердазилия (**1a-e**) представляют собой глубоко окрашенные кристаллические вещества от темно-синего до темно-коричневого цвета, в зависимости от природы заместителя.

Ранее [16] методом DFT было исследовано влияние различных заместителей на распределение электронной плотности для граничных орбиталей на примере триарилвердазильных радикалов. При этом было показано, что окисление радикалов до катионов облегчается присутствием электронодонорных заместителей, тогда как электроноакцепторные заместители затрудняют окисление радикала. Несомненно, что в случае перхлоратов вердазилия (**1a-e**) природа заместителя также будет влиять на распределение электронной плотности, и, следовательно, на способность катионов вердазилия восстанавливаться с образованием соответствующих вердазильных радикалов. Ранее нами с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) были исследованы электрохимические свойства триарилвердазильных радикалов [23] и было показано, что заместители в положении 2 тетразинильного фрагмента влияют на значение потенциала окисления радикала, а заместители в положении 6 влияют на значения потенциалов восстановления радикала. Поэтому можно полагать, что природа заместителей в тетразиниевых солях будет влиять на способность катионов восстанавливаться до радикалов. С целью проверки данного предположения и изучения возможности получения из солей (**1a-e**) вердазильных радикалов нами было проведено соответствующее исследование с помощью ЦВА. Все соли (**1a-e**) имели в кривых ЦВА по два одноэлектронных пика восстановления в

диапазоне от $-0,30\text{ В}$ до $-1,00\text{ В}$ (Ag/AgCl/KCl), которые, как мы предполагаем, относятся к процессам восстановления дикатионов вначале до катион-радикала и далее до бирадикала (Схема 3).

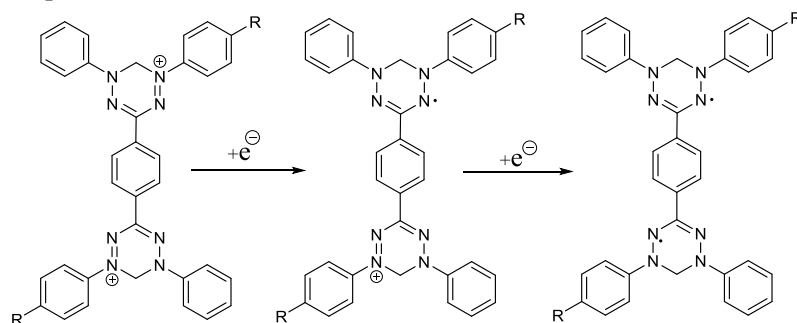


Схема 3. Электрохимическое восстановление катионов тетразиния

Scheme 3. Electrochemical reduction of tetrazinium cations

В таблице приведены значения полувольт пиков восстановления перхлоратов тетразиния (**1a-e**).

Таблица

Электрохимические параметры 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-R-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлоратов

Table. Electrochemical parameters of 3,3'-(1,4-phenylene)-bis(1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium) perchlorates

№	R	$E^1_{\text{восст.}}, \text{V}$	$E^2_{\text{восст.}}, \text{V}$
1a	H	-0,50	-0,96
1б	Me	-0,44	-0,81
1в	Br	-0,47	-0,84
1г	OMe	-0,35	-0,78
1д	COMe	-0,61	-1,01
1е	NO ₂	-0,68	-1,06

Как видно из таблицы, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца оказывает влияние на способность катионов вердазилия восстанавливаться. Так, электронодонорные заместители Me (**1б**), OMe (**1г**) облегчают процесс восстановления, тогда как электроноакцепторные заместители COMe (**1д**) и NO₂ (**1е**) значительно затрудняют его. Атом брома, вследствие своей двойственной природы (σ -электроноакцепторной и π -электронодонорной), практически не влияет на величину электродных потенциалов по сравнению с незамещенным производным **1a**. Таким образом, можно предположить, что бирадикалы данного строения будут труднее образовываться из вердазильных солей с электроноакцепторными группами.

На рисунке представлены ЦВА-кривые некоторых перхлоратов вердазилия, которые наилучшим образом показывают изменения в электрохимическом поведении соединений (**1a**) (R = H), (**1r**) (R = OMe) и **1e** (R = NO₂), произошедшие под влиянием заместителей.

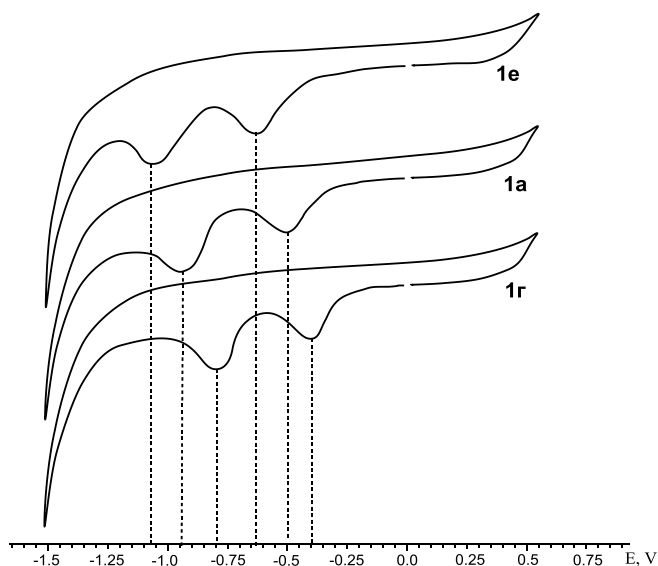


Рис. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) соединений **1a** (R = H), **1r** (R = OMe) и **1e** (R = NO₂). ЦВА сняты для растворов в MeCN в присутствии фонового электролита 0,1 M Bu₄NBF₄ со скоростью сканирования 200 мВ/с (ЦВА изображены со смещением относительно оси Y)

Fig. Cyclic voltammograms (CV) of compounds **1a** (R = H), **1d** (R = OMe) and **1e** (R = NO₂). CVs were recorded for solutions in MeCN in the presence of 0,1 M Bu₄NBF₄ background electrolyte at a scan rate of 200 mV/s (CVs are shown with an offset relative to the Y axis)

Как видно из рисунка, под влиянием метокси-группы значение первого потенциала восстановления уменьшилось на 0,15 V, а второго – на 0,18 V, а под влиянием нитро-группы, наоборот, наблюдается увеличение первого потенциала восстановления на 0,18 V, а второго – на 0,10 V по сравнению с незамещенным производным (**1a**).

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан удобный трехстадийный синтез 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-(4-R-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний) перхлоратов исходя из терефталевого альдегида. С помощью циклической вольтамперометрии исследованы их электрохимические свойства. На ЦВА кривых присутствуют в катодной области присутствуют по два одноэлектронных пика восстановления, относящиеся к последовательному восстановлению дикатиона в катион-радикал и далее в бирадикал. Показано, что электронодонорные заместители

R = Me, OMe облегчают восстановление вердазильного катиона, тогда как электроноакцепторные – R = COMe, NO₂ – затрудняют данный процесс. На основании этих данных сделано предположение, что соответствующие бис-вердазильные радикалы должны легко образовываться при наличии электронодонорных заместителей в ароматическом кольце. Таким образом, перхлораты вердазилия (**1a-e**) могут выступать в качестве предшественников соответствующих бис-вердазильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Kuhn R., Trischman H.** Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale. *Monatsh. Chem.* 1964. V. 95. N 2. P. 457-479. DOI: 10.1007/BF00901311.
2. **Fabian J., Hartmann H.** MO-LCAO-Calculations on Polymethines. XXI. Electrono-dative, electron-captive, and electron-ambident polymethine radicals. *J. Pr. Chem.* 1984. V. 326. N 5. P. 443-456. DOI: 10.1002/prac.19843260313.
3. **Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N.** Verdazyls: synthesis, properties, application. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 8. P. 701-734. DOI: 10.1070/RC2013v082n08ABEH004341.
4. **Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Tsmokalyuk A.N., Chupakhin O.N.** Advances in verdazyl chemistry. *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. N 7. P. 1203. DOI: 10.1007/s11172-020-2892-6.
5. **Koivisto B.D., Hicks R.G.** The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials. *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. N 23. P. 2612-2630. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.012.
6. **Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H.** Magnetic properties of honeycomb-based spin models in verdazyl-based salts. *Phys. Rev. Mat.* 2019. V. 3. N 6. N 064410. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410.
7. **Brook D.J.R., Fleming C., Chung D., Richardson C., Ponce S., Das R., Srikanth H., Heindl R., Noll B.C.** An electron transfer driven magnetic switch: ferromagnetic exchange and spin delocalization in iron verdazyl complexes. *Dalton Transact.* 2018. V. 47. N 18. P. 6351-6360. DOI: 10.1039/c8dt00805a.
8. **Solea A.B., Wohlhauser T., Abbasi P., Mongbanziama Y., Crochet A., Fromm K.M., Novitchi G., Train C., Pilkington M., Mamul O.** Versatile synthesis of chiral 6-oxoverdazyl radical ligands – new building blocks for multifunctional molecule-based magnets. *Dalton Transact.* 2018. V. 47. N 14. P. 4785-4789. DOI: 10.1039/c8dt00840j.
9. **Iwase K., Yamaguchi H., Ono T., Shimokawa T., Nakano H., Matsuo A., Kindo K., Nojiri H., Hosokoshi Y.** Crystal Structure and Magnetic Properties of the Verdazyl Biradical m-Ph-V2 Forming a Ferromagnetic Alternating Double Chain. *J. Phys. Soc. Japan.* 2013. V. 82. N 7. N 074719. DOI: 10.7566/JPSJ.82.074719.
10. **Brook D.J.R.** Coordination Chemistry of Verdazyl Radicals. *Comm. Inorg. Chem.* 2015. V. 35. N 1. P. 1-17. DOI: 10.1080/02603594.2014.974805.
11. **Kumar V., Shova S., Novitchi G., Train C.** Exploring the coordination abilities of 1,5-diisopropyl-3-(4'-carboxyphenyl)-6-oxoverdazyl. *Comptes Rendus Chimie.* 2019. V. 22. N 6-7. P. 541-548. DOI: 10.1016/j.crci.2019.03.008.

12. **Sanz C.A., Patrick B.O., Hicks R.G.** Synthesis and redox chemistry of Pd (II) complexes of a pincer verdazyl ligand. *Dalton Transact.* 2017. V. 46. N 33. P. 12674-12683. DOI: 10.1039/c9dt02549a.
13. **Wang C., Lin S.-Y., Shi W., Cheng P., Tang J.** Exploiting verdazyl radicals to assemble 2p–3d–4f one-dimensional chains. *Dalton Transact.* 2015. V. 44. N 12. P. 5364-5368. DOI: 10.1039/c4dt03354j.
14. **McKinnon S.D.J., Patrick B.O., Lever A.B.P., Hicks R.G.** Binuclear Ruthenium Complexes of a Neutral Radical Bridging Ligand. A New “Spin” on Mixed Valency. *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. N 14. P. 8053-8066. DOI: 10.1021/ic400704j.
15. **Jaworski J.S., Krawczyk I.** Comparison of spectroscopic and electrochemical studies of disproportionation equilibria of 1,3,5-triphenylverdazyl radical in DMF containing carboxylic acids. *Monatshefte für Chemie.* 1992. V. 123. N 1-2. P. 43-50. DOI: 10.1007/BF01045295.
16. **Kostryukov S.G., Chernyaeva O.Y., Tanaseichuk B.S., Kozlov A. Sh., Pryanichnikova M.K., Burtasov A.A.** Triarylverdazyl radicals as promising redox-active components of rechargeable organic batteries. *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 1321-1328. DOI: 10.1007/s11172-020-2905-5.
17. **Charlton G.D., Barbon S.M., Gilroy J.B., Dyker C.A.** A bipolar verdazyl radical for a symmetric all-organic redox flow-type battery. *J. Energy Chem.* 2019. V. 34. P. 52-56. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.09.020.
18. **Price J.T., Paquette J.A., Harrison C.S., Bauld R., Fanchini G., Gilroy J.B.** 6-Oxoverdazyl radical polymers with tunable electrochemical properties. *Polym. Chem.* 2014. V.5. P. 5223-5226. DOI: 10.1039/c4py00829d.
19. **Matuschek D., Eusterwiemann S., Stegemann L., Doerenkamp C., Wibbeling B., Daniliuc C.G., Doltsinis N.L., Strassert C.A., Eckert H., Studer A.** Profluorescent verdazyl radicals – synthesis and characterization. *Chem. Sci.* 2015. N 8. P. 4712-4716. DOI: 10.1039/C5SC00724K.
20. **Chuprun S., Dar'in D., Kantin G., Krasavin M.** [3+2]-Cycloaddition of α -Diazocarbonyl Compounds with Arenediazonium Salts Catalyzed by Silver Nitrate Delivers 2,5-Disubstituted Tetrazoles. *Synthesis.* 2019. V. 51. N 21. P. 3998-4005. DOI: 10.1055/s-0039-1690159.
21. **Katritzky A.R., Belyakov S.A., Denisko O.V., Maran U., Dalal N.S.** New podands with terminal chromogenic moieties derived from formazans. *J. Chem. Soc., Perkin Transact.* 1998. 2. N 3. P. 611–616. DOI:10.1039/a707561h.
22. **Khodja I.A., Boulebd H.** Synthesis, biological evaluation, theoretical investigations, docking study and ADME parameters of some 1,4-bisphenylhydrazone derivatives as potent antioxidant agents and acetylcholinesterase inhibitors. *Mol. Divers.* 2020. 25. P. 279–290. DOI: 10.1007/s11030-020-10064-8.
23. **Kostryukov S.G., Balandina A.V., Kozlov A. Sh., Kraynov E.V., Pryanichnikova M.K., Chernyaeva O. Yu., Akhmatova A.A., Lukshina Yu.I.** Synthesis and Electrochemical Properties of 2-(4-R1-Phenyl)-6-(4-R2-phenyl)-4-phenyl-3,4-dihydro1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yls. *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 341-351. DOI: 10.1134/S1070363220030044.

Поступила в редакцию 30.11.2020
Принята к опубликованию 12.04.2021

Received 30.11.2020
Accepted 12.04.2021