

СИНТЕЗ 1,5-ДИФЕНИЛ-3-АРИЛВЕРДАЗИЛОВ**Ю.В. Цебулаева, М.К. Пряничникова, Б.С. Танасейчук**

Юлия Владимировна Цебулаева, Маргарита Константиновна Пряничникова, Борис Сергеевич Танасейчук*
Кафедра органической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, 68а, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация, 430005
E-mail: orgchem2014@yandex.ru *

С целью проверки общепринятых взглядов на реакционную способность стабильных радикалов, которую обычно связывают с величинами спиновой плотности их реакционных центров и ее изменением под влиянием заместителей, была изучена реакция вердазилов с СН-кислотами. Для этого был осуществлен синтез ряда 1,5-дифенил-3-арилвердазилов, содержащих различные типы заместителей в фенильных кольцах, находящихся у С₃ атома вердазильного радикала, в том числе не описанных ранее 1,5-дифенил-3-(4-гидрокси)фенил-, 1,5-дифенил-3-(4-бром)фенил- и 1,5-дифенил-3-(3-нитро)фенилвердазилов. В этом случае наличие и характер заместителей в фенильных кольцах у С₃ атома вердазильного радикала не могут влиять на изменение величин спиновой плотности на атомах азота N₂ и N₄, являющихся реакционными центрами вердазильных радикалов. Синтез вердазилов был осуществлен по общепринятой схеме, исходя из арилгидразонов. Было найдено, что синтез формазанов путем азосочетания фенилдиазоний хлорида с арилгидразонами протекает с более высокими выходами при использовании в качестве растворителя смеси диметилформамид-пиридин. Превращение формазанов в вердазильные радикалы осуществлялось при комнатной температуре действием формальдегида на формазан в присутствии гидросульфата калия при пропускании воздуха через реакционную смесь. Наличие заместителей в фенильном кольце у С₃ атома формазана значительно увеличивало продолжительность реакции по сравнению с 1,3,5-трифенилформазаном независимо от характера заместителя у С₃ атома формазана. При проведении реакции 1,5-дифенил-3-арилвердазилов с СН-кислотами (димедоном и ацетилацетоном) было найдено, что скорость этой реакции зависит как от кислотности СН-кислоты (димедон реагирует быстрее, чем ацетилацетон), так и от характера заместителей, находящихся в фенильном кольце у С₃ атома вердазила. При этом электронодонорные заместители ускоряют, а электроноакцепторные заместители замедляют реакции вердазильных радикалов с СН-кислотами. Таким образом, показано, что, как и в ранее описанном в литературе случае с монохлоруксусной кислотой, скорость взаимодействия вердазильных радикалов с СН-кислотами увеличивается в присутствии электронодонорных заместителей и уменьшается в присутствии электроноакцепторных заместителей, и эти закономерности не связаны с величинами спиновой плотности реакционных центров вердазилов.

Ключевые слова: синтез, свойства, реакция, гидразон, формазан, радикал, вердазил, тетразинил, тетразинильный фрагмент, заместитель, СН-кислота, электронодонорный заместитель, электроноакцепторный заместитель, стабильность радикала, ацетилацетон, димедон

SYNTHESIS OF 1,5-DIPHENYL-3-ARYLVERDAZILS

Yu.V. Tsebulayeva, M.K. Pryanichnikova, B.S. Tanaseichuk

Yuliya V. Tsebulayeva, Margarita K. Pryanichnikova, Boris S. Tanaseichuk*,

Department of Organic Chemistry, National Research Mordovia State University by name of N.P. Ogarev, Bolshevistskaya st., 68, Saransk, Republic of Mordovia, 430005, Russia

e-mail: orgchem2014@yandex.ru *

The reaction between verdazyls and CH-acids was studied for checking common views on the stable radicals reactivity which is usually associated with the spin density values of the reaction centers and its alterations due to the influence of substituents. The synthesis of row 1,5-diphenyl-3-arylverdazyls that contains the different types of substituents in the phenyl rings that are situated at C₃ verdazyl radical atom was carried out for this purpose. This also includes the previously non-described 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxyl)phenyl-, 1,5-diphenyl-3-(4-bromo)phenyl-, 1,5-diphenyl-3-(3-nitro)phenylverdazyls. In this case, the availability and nature of the substituents in the phenyl rings at C₃ verdazyl radical atom may not be affected by the change in the spin density values on the N₂ and N₄ nitrogen atoms that are verdazyl radicals' reaction centers. The synthesis of verdazyls was carried out according to the conventional scheme, on the basis of arylhydrazones. It was observed that during azocoupling reacting of phenyldiazonium chloride with arylhydrazones in the synthesis of formazans the reaction proceeds with a higher yield when the solvent dimethylformamide-pyridine is being used. Transformation of formazans into verdazyl radicals was being carried out at room temperature with formaldehyde exposed to formazan in the presence of potassium hydrogen sulfate under the constant air going through the reactor feed. The availability of substituents in the phenyl ring at C₃ formazan atom was increasing reaction time significantly in comparison with 1,3,5-triphenylformazan regardless of the substituent's nature at C₃ formazan atom. During the reaction between 1,5-diphenyl-3-arylverdazyls and CH-acids (acetylacetone and dimedone), it was discovered that the reaction rate depends on both the acidity of the CH-acid (dimedone reacts faster than acetylacetone) and the nature of the substituents situated in phenyl ring at C₃ verdazyl atom. At the same time, the electron-donating substituents increase the rate of reaction between verdazyls and CH-acids while electron-donor substituents decrease it. Therefore, as it was formerly reported, when we deal with monochloroacetic acid, the rate of a reaction between verdazyl radicals and CH-acids is increasing in front of the electron-donor substituents and decreasing in front of electron-acceptor substituents. These regularities are not connected with the spin density values of the verdazyls' reaction centers.

Key words: synthesis, properties, reaction, hydrazone, formazan, verdazyls radical, tetrazine, tetrazinyls fragment, substituent, CH-acid electron-donor substituent, electron-acceptor substituent, radical stability, acetylacetone, dimedone

Для цитирования:

Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С. Синтез 1,5-дифенил-3-арилвердазилов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 23–29

For citation:

Tsebulayeva Yu.V., Pryanichnikova M.K., Tanaseichuk B.S. Synthesis of 1,5-diphenyl-3-arylverdazils. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 23–29

ВВЕДЕНИЕ

Вердазильные (тетразинильные) радикалы, впервые полученные Куном и Гришманом [1], относятся к «электроноамфотерным» [2, 3], т.е. способным как окисляться, так и восстанавливаться, образуя стабильные катионы и анионы. Они являются стабильными по отношению к кислороду воз-

духа и не образуют димеров, что делает их удобными объектами исследования при изучении механизмов реакций, протекающих с участием свободных радикалов [4–6].

Реакционную способность стабильных радикалов обычно связывают со степенью делокализации неспаренного электрона, т.е. с изменением

величин спиновой плотности на атоме – формальном носителе неспаренного электрона под влиянием вводимых в молекулу радикала заместителей [7, 8].

Фрагмент вердазильного цикла $-N_2-C_3=N_4-$ является аналогом аллильной системы, в которой спиновая плотность на атоме C_3 является нулевой. В этом случае, по нашему мнению, заместители, находящиеся в фенильном кольце у атома C_3 вердазильного цикла 1,5-дифенил-3-арилвердазилов, не должны влиять на величины спиновой плотности на атомах азота N_2 и N_4 , являющихся ее носителями, т.е. на реакционную способность вердазилов.

При изучении же реакции ряда 1,5-дифенил-3-арилвердазилов **4а, б** (схема) с монохлоруксусной кислотой было обнаружено, что заместители, находящиеся в фенильном кольце у атома C_3 вердазильного цикла влияют на константы равновесия: под влиянием электронодонорных замести-

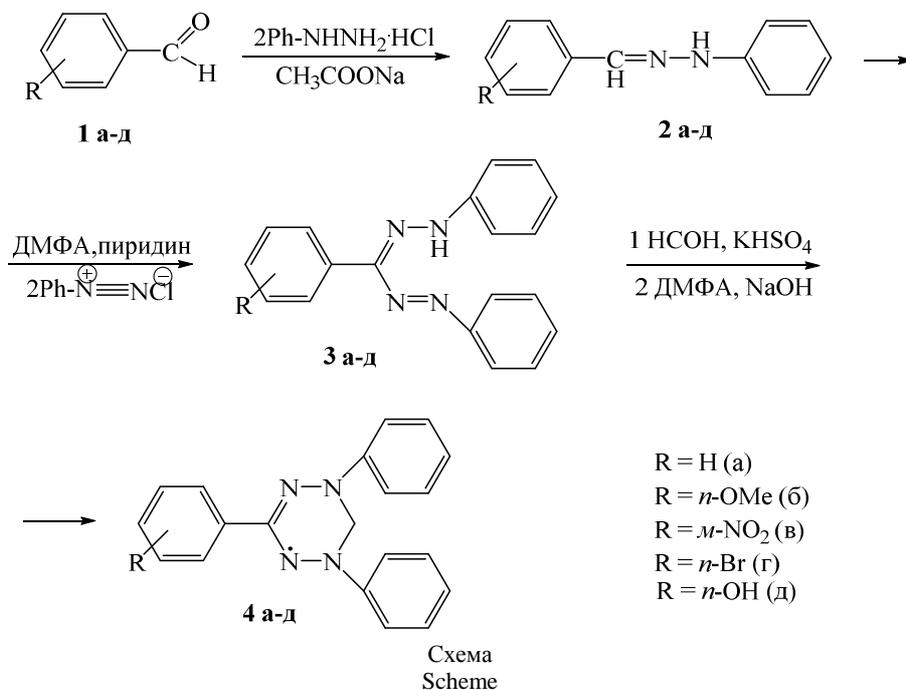
телей равновесие смещается в сторону образования конечных продуктов реакции, а электроноакцепторных – в сторону исходных соединений [9]. Такое влияние заместителей на константы равновесия является достаточно неожиданным.

В связи с этим нам представлялось интересным выяснить, будет ли наблюдаться аналогичная зависимость для вердазилов **4** в реакциях с другими реагентами, в частности, с СН-кислотами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор в качестве субстратов СН-кислот обусловлен тем, что ранее уже была изучена реакция вердазила **4а** с ацетоуксусным эфиром. Было показано, что данная реакция является обратимой и протекает медленно [10].

Для этого нами был осуществлен синтез вердазильных радикалов **4а-д** по следующей классической схеме:



Гидразоны **2а-д** получены конденсацией альдегидов **1а-д** с фенилгидразином с выходом ~70-90%. В ИК спектре **2а-д** присутствуют полосы в области 1257, 1130 cm^{-1} , характерные для $C=N$ гидразонов, и полоса в области 3316 cm^{-1} , характерная для NH -группы.

Реакцией азосочетания хлорида фенилдиазония с гидразонами **2а-д** были получены формазаны **3а-д**. Проведение реакции в этиловом спирте [1] только в случае с гидразоном **2а**, для которого характерна хорошая растворимость в нем, дает высокий выход **3а** (~90%). Уменьшение раствори-

сти гидразонов **2б** и **2в** в этиловом спирте приводит к резкому падению выхода формазанов **3б** [13] и **3в**. Формазаны **3г** и **3д** получить в таких условиях не удалось вообще. В связи с этим азосочетание **2г** и **2д** с хлоридом фенилдиазония проводили в смеси пиридина и N,N -диметилформамида. В этом случае выход формазанов **3г** и **3д** составил ~50%. Таким образом, замена этанола в реакции азосочетания гидразонов **2г** и **2д** с фенилдиазоний хлоридом на смесь пиридина и N,N -диметилформамида, дает, по нашему мнению, определенные синтетические преимущества.

Все формазаны **3а-д**, из которых **3в-д** ранее не были описаны в литературе, были охарактеризованы с использованием ИК и УФ спектроскопии. В ИК спектре формазанов **3а-д**, наряду с характерными полосами в области $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ [11], появились полосы в области $2360\text{-}2313 \text{ см}^{-1}$, характерные для группировок $\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{}$ [12].

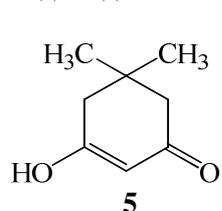
Формазаны **3в-д** – достаточно высокоплавкие мелкокристаллические вещества вишневого с различными оттенками цвета, имеющие в видимой области 2 максимума поглощения в интервале от 300 до 671 нм.

Циклизацию формазанов **3а-д** до радикалов **4а-д** проводили действием формальдегида в присутствии гидросульфата калия по модифицированной методике [14] – при пропускании воздуха через реакционную смесь. Однако, следует отметить тот факт, что если циклизация **3а** протекает в течение ~ 2 ч, то для циклизации формазанов **3б-д** в этих условиях требуется уже ~ 20 ч. Очевидно, здесь играет роль заместитель, присутствующий в фенильном кольце, находящемся в положении 3 формазанового фрагмента.

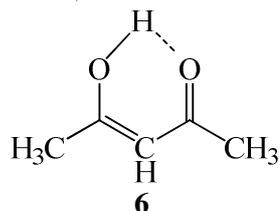
Вердазилы **4в-д**, ранее не описанные в литературе, были охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР спектроскопии. Все они представляют собой достаточно высокоплавкие мелкокристаллические вещества зеленого с различными оттенками цвета, имеющие в видимой области по 2 максимума поглощения в районе 400 и 700 нм. В ИК спектрах **4в-д** в области $\sim 1150\text{-}1160 \text{ нм}$ присутствует полоса колебаний, характеризующая вердазильные радикалы.

Бензольные растворы радикалов **4в-д** дают устойчивые типичные спектры ЭПР, содержащие 9 полос.

Для качественной характеристики влияния электронодонорного или электроноакцепторного характера заместителя в фенильном кольце, находящегося в 3 положении тетразиныльного фрагмента вердазила, на скорость их реакции с СН-кислотами нами была изучена реакция вердазилов **4а-г** с димедоном **5** и ацетилацетоном **6**.



Димедон рКа 5,23



Ацетилацетон рКа 8,13

Выбор этих СН-кислот обусловлен тем, что, как было показано ранее, вердазил **4а** реагировал только с теми СН-кислотами, которые способны к образованию енольной формы, и реакция **4а** с ацетоуксусным эфиром шла с образованием лейковердазила и продукта присоединения двух остатков **4а** к СН-кислоте [10].



За скоростью реакции следили спектрофотометрически на длинноволновой полосе поглощения, соответствующей вердазилам **4а-г**. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица
Время полного обесцвечивания бензольных растворов вердазилов **4а-г** в присутствии СН-кислот **5** и **6**
Table. Time of complete bleaching of benzene's solutions of verdazyls 4a-g in the presence of CH-acids 5 and 6

СН-кислота	рКа* H ₂ O	D (RH)** ккал/моль	Время обесцвечивания, мин			
			4а (4a)	4б (4b)	4в (4c)	4г (4d)
Димедон 5	5,23	94	27	11	156	90
Ацетилацетон 6	8,13	94	160	80	750	490

Примечание: * рКа енольной формы [11]; ** энергия разрыва связи С-Н

Note: *pKa of the enol form. ** The energy of cleavage of the C-H bond

Представленные в таблице результаты подтверждают закономерности, найденные ранее для реакции ряда вердазилов с монохлоруксусной кислотой [7], т.е. электронодонорные заместители в вердазильном радикале ускоряют, а электроноакцепторные замедляют реакции вердазильных радикалов с кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены в таблетках КВг на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов соединений были сняты на спектрометре JNM-ECX400 фирмы Jeol (400,1 и 100,6 МГц соответственно) для растворов веществ в ДМСО-*d*₆. Элементные анализы выполнены на СНNS-анализаторе VarioMICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – бензол; метилен хлористый – этилацетат (2:1), проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100 μ ;

элюент – бензол. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (MettlerToledo, Швейцария). Электронные спектры в видимой области (бензол) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, ЭПР спектры – с помощью ЭПР-спектрометра ESP 70 – 03 XD/2.

Фенилгидразоны бензальдегида (2а) и 4-метоксибензальдегида (2б) были получены по методике [12].

Фенилгидразон 3-нитробензальдегида (2в) был получен по методике [12]. Желто-оранжевый мелкокристаллический порошок. Выход 10,6 г (84,8%), т.пл. 101-102 °С.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,81 с (1H); 7,20 м (2H); 7,35 м (2H); 7,78 с (1H); 8,04 с (1H); 8,15 с (1H); 8,22 с (1H); 8,52 с (1H); 11,35 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 113,9; 121,6; 122,4; 126,2; 129,5; 132,5; 134,6; 143,0; 143,3.

Найдено, %: С 64,65; Н 4,46, N 17,30. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 64,72; Н 4,60; N 17,42.

Получение гидразонов 2г, 2д. Общая методика. К раствору 4,34 г (0,03 моль) солянокислого фенилгидразина и 2,46 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавили при постоянном перемешивании небольшими порциями смесь 0,005 моль одного из альдегидов **1г**, **1д** и 25 мл диоксана. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре ~20 мин. Выпавший осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой. Сушили на воздухе. Целевые продукты очищали перекристаллизацией.

Фенилгидразон 4-бромбензальдегида (2г). Светло-желтый мелкокристаллический порошок. Выход 0,89 г (68,8 %), т.пл. 119-120 °С.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,74-6,77 т (1H); 7,06-7,08 д (2H); 7,19-7,23 т (2H); 7,53-7,60 м (4H); 7,82 с (1H); 10,39 с (1H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 112,67; 119,55; 121,20; 127,96; 129,64; 132,07; 135,62; 145,63.

Спектр ИК (ν , см^{-1}): 837 сл. (1,4-зам. бензольное кольцо), 907 сл. ($-\text{CH}=\text{}$), 3306 сл. (N–H).

Фенилгидразон 4-гидроксибензальдегида (2д). Белый мелкокристаллический порошок. Выход 0,95 г (89,6%), т.пл. 175-176 °С.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,68-6,71 т (1H); 6,78-6,81 д (2H); 7,01-7,04 д (2H); 7,16-7,20 т (2H); 7,46-7,48 д (2H); 7,79 с (1H); 9,59 с (1H); 9,97 с (1H).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 111,71; 115,50; 118,08; 127,09; 128,92; 137,13; 145,67; 157,64.

Спектр ИК (ν , см^{-1}): 833 ср. (1,4-зам. бензольное кольцо), 914 сл. ($-\text{CH}=\text{}$), 1069 сл. ($-\text{OH}$), 1257 ср. ($-\text{C}=\text{N}$), 1509 с. (C–O–H), 3314 сл. N–H).

1,3,5-Трифенилформазан (3а) был получен по методике [1].

3-(4-Метоксифенил)-1,5-дифенилформазан (3б) был получен по методике [13].

3-(3-Нитрофенил)-1,5-дифенилформазан (3в) был получен по методике [13]. Кристаллы вишневого цвета (λ , нм: 306, 484). Выход 1,81 г (52%), т.пл. 174-175 °С (этанол).

Спектр ИК (ν , см^{-1}): 679 ср., 741 ср. (1,3-зам. бензольное кольцо), 1350 с., 1528 с. (Ph–NO₂), 1528 с. (вал. кол. Ph–NO₂), 2341 с., 2361 ср., 3450 ($-\text{N}=\text{CH}=\text{N}=\text{}$).

Получение формазанов 3г, 3д. Общая методика. Раствор 0,002 моль одного из гидразонов **2г** или **2д** в смеси 7 мл пиридина и 7 мл N,N-диметилформамида охладили до ~0 °С. Отдельно приготовили раствор соли диазония прибавлением по каплям к раствору 0,85 г (0,01 моль) гидрохлорида анилина раствора 0,16 г (0,16 моль) нитрита натрия в 1,9 мл воды, поддерживая температуру в интервале 0-5 °С. Полученный раствор соли диазония по каплям при постоянном перемешивании реакционной среды прилили к раствору **2г** или **2д**, не допуская повышения температуры реакционной смеси выше 5 °С. Затем реакционную смесь выдержали в течение 12 ч при температуре ~5 °С. Выпавший осадок отфильтровали, промыли на фильтре горячей водой. Сушили на воздухе. Целевые продукты **3г** и **3д** очищали флэш-хроматографией на силикагеле и (или) кристаллизацией.

3-(4-Бромфенил)-1,5-дифенилформазан (3г). Мелкокристаллический порошок вишневого цвета (λ , нм: 309, 492). Выход 0,49 г (64%), т.пл. 202-203 °С.

Спектр ИК (ν , см^{-1}): 829 ср. (1,4-зам. бензольное кольцо), 1138 ср. (C–H), 1589 ср., 3421 оч. сл. (N–H), 2361 ср. ($-\text{N}=\text{CH}=\text{N}=\text{}$).

3-(4-Гидроксифенил)-1,5-дифенилформазан (3д). Кристаллы красно-вишневого цвета (λ , нм: 313, 508). Выход 0,32 г (49%), т.пл. 124-125 °С.

Спектр ИК (ν , см^{-1}): 837 ср. (1,4-зам. бензольное кольцо), 1072 ср. (OH), 1226 оч. с., 1350 ср. (C–OH фенолов), 1597 ср. ($-\text{NH}$), 3383 (OH).

2,4,6-Трифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (4а) был получен по методике [14].

6-(4-Метоксифенил)-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (4б) был получен по методике [14].

Получение тетразинильных радикалов 4в-4д. Общая методика. Смесь 0,001 моль одного из формазанов **4в-4д**, 60 мл N,N-диметилформамида, 1,47 г (0,01 моль) гидросульфата калия и 2,94 г параформа перемешивали в течение 20 ч при комнатной температуре. За это время окраска смеси изменилась от красно-вишневой до красно-фиолетовой.

Затем смесь отфильтровали. В фильтрат при перемешивании последовательно добавляли по каплям 11 мл 40% водного раствора формальдегида и 10 мл 2н раствора едкого натра. При этом окраска смеси изменилась от красно-фиолетовой до оливковой. Реакционную смесь нагрели до 50 °С, при перемешивании добавили ~10 мл 2н раствора едкого натра, доведя среду раствора до pH 10, и продолжали 30 мин перемешивание при постоянном пропускании воздуха, а затем разбавили водой. Выпавший осадок соответствующего тетразинила отфильтровали и на фильтре промыли водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Целевые продукты **4в-4д** очищали флэш-хроматографией на силикагеле и (или) кристаллизацией.

6-(3-Нитрофенил)-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (4в). Кристаллы зеленого цвета (λ , нм: 408, 720), дающие устойчивый сигнал ЭПР. Выход 0,25 г (69,4%), Т.пл. 143-144 °С.

Спектр ИК (ν , см⁻¹): 675 с., 802 с., (1,3-дизмещен. бензола), 1154 с. (кол., характ. верд. радикалы), 1346 с., 1524 с. (Ph-NO₂), 2851 с., 2924 с. (CH₂).

Найдено, %: С 67,49; Н 4,37, N 19,42. C₂₀H₁₆N₅O₂. Вычислено, %: С 67,03; Н 4,50; N 19,54.

6-(4-Бромфенил)-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (4г). Кристаллы зеленого цвета (λ , нм: 428, 720), дающие устойчивый сигнал ЭПР. Выход 0,2 г (51%), Т.пл. 162-163 °С.

Спектр ИК (ν , см⁻¹): 826 с. (1,4-дизмещен. бензола), 1150 с. (кол., характ. верд. радикалы), 1392 с. (=N-N-), 2900 с. (CH₂).

Найдено, %: С 61,05; Н 4,01, N 13,40. C₂₀H₁₆N₄Br. Вычислено, %: С 61,24; Н 4,11; N 13,55.

6-(4-Гидрокси)-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (4д). Кристаллы бурозеленого цвета (λ , нм: 350, 715), дающие устойчивый сигнал ЭПР. Выход 0,23 г (69%), Т.пл. 124-125 °С.

Спектр ИК (ν , см⁻¹): 842 с. (1,4-дизмещен. бензола), 1165 с. (кол., характ. верд. радикалы), 1246 с., 1277 с. (C-OH фенолов), 1628 с. (C=N), 2855 с., 2924 с. (CH₂), 3410 с. (-OH).

Найдено, %: С 74,13; Н 5,15, N 16,90. C₂₀H₁₇N₄O. Вычислено, %: С 73,93; Н 5,20; N 17,01.

Реакции радикалов 4а-г с СН-кислотами 5 и 6. Для приготовления реакционной смеси в мерную колбу на 10 мл наливали 4 мл 1·10⁻⁴ М бензольного раствора одного из радикалов **4а-г**, добавляли необходимое количество СН-кислоты (4 мл 7·10⁻² М раствора **5** в бензоле или 1 мл **6**) и объем доводили до метки бензолом. При этом концентрации исходных реагентов в реакционной смеси составляли: **4а-г** – 4·10⁻⁵ моль/л, **4** – 2,8·10⁻² моль/л, **5** – 1 моль/л. Реакционную смесь энергично встряхивали, наливали в кювету ($l = 1$ см) и при комнатной температуре (~20 °С) спектрофотометрически фиксировали время окончания реакции по отсутствию в смеси максимума поглощения радикалов **4а-г** на длине волны λ_{\max} 718, 734, 720 и 720 нм, соответственно.

Таким образом, скорость реакции вердазильных радикалов как с протонодонорными кислотами, так и с СН-кислотами, зависит от наличия и характера заместителя, находящегося у C₃ атома вердазила, и не связана с величинами спиновой плотности на атомах азота N₂ и N₄, – формальных носителей неспаренного электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kuhn R., Trischman H.** Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale. *Monatsh. Chem.* 1964. Bd. 95. N 3. P. 457–479.
2. **Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Бутин К.П.** О влиянии заместителей на относительную стабильность свободных радикалов. *ЖОрХ.* 1982. Т. 18. N 2. С. 241–246.
3. **Fabian J., Hartmann H.** MO-KCAO-Calculation on Polymethines. XXI. Electro-captive and Electrono-amdident Polymethine Radicals. *J. Pr. Chem.* 1984. V. 326. N 3. P. 443–456.
4. **Koivisto B.D., Hicks R.G.** The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials. *Coor. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 2612–2630. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.12.
5. **Franz A., Neugebauer F.A.** Hydrazinyl Radicals: 1,2,4,5-Tetraazapentenyls, Verdazyls, and Tetrazolinyls. *Angew. Chem. International Edit.* 1973. Bd. 12. N 6. S. 455–464.
6. **Полумбрик О.М.** Химия вердазильных радикалов. Киев: Наук. Думка. 1984. 350 с.
7. **Солодовников С.И., Прокофьев А.И.** О связи плотности неспаренного электрона в радикалах и их реакционной способности. *ТЭХ.* 1968. Т. 4. № 1. С. 120–124.

REFERENCES

1. **Kuhn R., Trischman H.** Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale. *Monatsh. Chem.* 1964. Bd. 95. N 3. P. 457–479.
2. **Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Butin K.P.** On the influence of substituents on the relative stability of free radicals. *Zhurn. Org. Khim.* 1982. V. 18. N 2. P. 241–246 (in Russian).
3. **Fabian J., Hartmann H.** MO-KCAO-Calculation on Polymethines. XXI. Electro-captive and Electrono-amdident Polymethine Radicals. *J. Pr. Chem.* 1984. V. 326. N 3. P. 443–456.
4. **Koivisto B.D., Hicks R.G.** The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials. *Coor. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 2612–2630. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.12.
5. **Franz A., Neugebauer F.A.** Hydrazinyl Radicals: 1,2,4,5-Tetraazapentenyls, Verdazyls, and Tetrazolinyls. *Angew. Chem. International Edit.* 1973. Bd. 12. N 6. S. 455–464.
6. **Polumbrik O.M.** Chemistry of verdazils radicals. Kiev: Nauk. Dumka. 1984. 350 p. (in Russian).
7. **Solodovnikov S.I., Prokofiev A.I.** On the relationship between the density of the unpaired electron in the radicals and their reactivity. *TEKH.* 1968. V. 4. N 1. P. 120–124 (in Russian).

8. **Ингольд К.** Теоретические основы органической химии. М.: Мир. 1973. 1055 с.
9. **Полумбрик О.М., Дворко Г.Ф., Пономарева Э.А., Заика Е.И.** Реакция замещенных трифенилвердазилов с монохлоруксусной кислотой. *ЖОрХ*. 1972. Т. 8. № 9. С. 1925–1929.
10. **Танасейчук Б.С., Белозеров А.И., Пряничникова М.К., Бутин К.П.** Свободные радикалы. Реакция трифенилвердазила с СН-кислотами. *ЖОрХ*. 1985. Т. 21. № 8. С. 1622–1626.
11. **Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.Н., Русинова Л.И.** Химия формазанов. М.: Наука. 1993. 127 с.
12. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.
13. **Kuhn R., Fischer-Schwars G.** Von Zuckernab geleitete freie Radicale. *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97. P. 517–524. DOI: 10.1007/BF00905272.
14. **Kuhn R., Neugebauer F.A., Trischman H.** Über Verdazylium salze. *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97. P. 1280–1289. DOI: 10.1007/BF00903581.
8. **Ingold K.** Theoretical bases of organic chemistry. M.: Mir. 1973. 1055 p. (in Russian).
9. **Polumbrik O.M., Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Zaika E.I.** The reaction of substituted triphenylverdazil with monochloroacetic acid. *Zhurn. Org. Khim.* 1972. V. 8. N 9. P. 1925–1929 (in Russian).
10. **Tanaseychuk B.S., Belozеров A.I., Pryanichnikova M.K., Butin K.P.** Free radicals. The reaction of triphenylverdazil with CH-acids. *Zhurn. Org. Khim.* 1985. V. 21. N 8. P. 1622–1626 (in Russian).
11. **Buzykin B.I., Lipunova G.N., Sysoev L.N., Rusinova L.I.** Formazan Chemistry. M.: Nauka. 1993. 127 p. (in Russian).
12. **Gordon A., Ford R.** The chemist's companion. M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
13. **Kuhn R., Fischer-Schwars G.** Von Zuckernab geleitete freie Radicale. *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97. P. 517–524. DOI: 10.1007/BF00905272.
14. **Kuhn R., Neugebauer F.A., Trischman H.** Über Verdazylium salze. *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97. P. 1280–1289. DOI: 10.1007/BF00903581.

Поступила в редакцию 24.01.2017

Принята к опубликованию 26.06.2017

Received 24.01.2017

Accepted 26.06.2017