

СИНТЕЗ ТЕТРАЗИНИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ 1,1'-БИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2024 г. С. Г. Кострюков^{1,*}, А. А. Бургасов¹, А. В. Долганов¹, А. Ш. Козлов¹,
И. А. Конушкин¹, Н. А. Малов¹, Д. В. Стульников¹, Н. В. Янцен¹

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,
Саранск, 430005 Россия

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступило в редакцию 19 декабря 2023 г.

После доработки 15 января 2024 г.

Принято к печати 22 января 2024 г.

4,4'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(6-арил-2-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2*H*-илы) получены из бис(трифлатов) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(3-арил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1), которые синтезированы из соответствующих 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенилформазанов). Установлено, что биядерные соли тетразиния образуются при действии на формазаны формальдегида и CF₃SO₃H, тогда как при действии HClO₄ образуются моноядерные соли. Тетразинильные бирадикалы выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии.

Ключевые слова: бисформазаны, diazosочетание, 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний, перхлорат, трифлат, 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинил, радикал, спектроскопия ЭПР

DOI: 10.31857/S00444460X24010046, **EDN:** HLSBIF

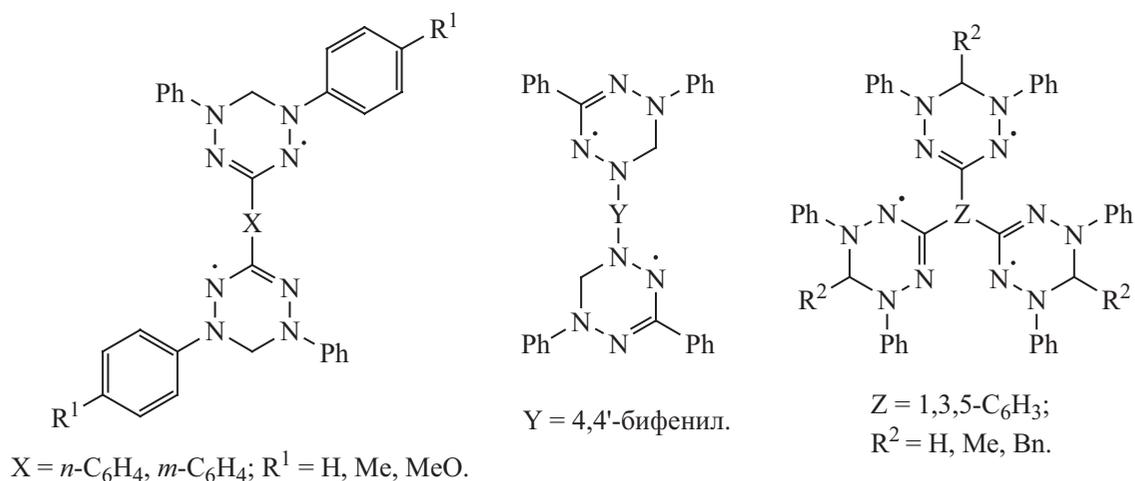
ВВЕДЕНИЕ

Стабильные π -радикалы с делокализованным спином, обладающие парамагнитными свойствами, являются важными строительными блоками в производстве высокотехнологичных функциональных материалов для технологических и биологических применений [1]. Тетразинильные радикалы (вердазилы), впервые описанные в 1964 г. Куном и Тришманом [2], до сих пор остаются объектами пристального внимания исследователей. Тетразинилы интересны благодаря высокой химической стабильности, структурному разнообразию и магнитным свойствам [3, 4]. Они выступают в качестве лигандов при получении координационных соединений с различными металлами [5, 6]. Растущий спрос на применение тетразинильных радикалов привел к появлению в

последнее время работ по синтезу мультиспиновых систем, в частности, вердазил-нитронилнитроксидных дирадикалов [7, 8].

π -Сопряженные органические высокоспиновые молекулы (ди- и полирадикалы) с существенными внутримолекулярными обменными взаимодействиями и магнитными свойствами имеют значительный потенциал для современных технологических приложений [9]. Стабильные ди- и полирадикалы могут использоваться в качестве рабочих элементов спинтронных устройств [10, 11], многофункциональных магнитных материалов на основе молекул и квантовых машин [12], но несмотря на очевидные успехи в химии бирадикалов, стабильные на воздухе три- и полирадикалы все еще являются экзотическими соединениями.

Схема 1.



Впервые стабильные тетразинильные би- и трирадикалы были получены Куном и сотр. [13] (схема 1).

В дальнейшем данные радикалы являлись объектами квантово-химических исследований [14] и экспериментальных исследований магнитных свойств [15], а также изучалось применение одного из них в качестве бирадикального зонда для исследования фосфолипидных мембран [16].

Следует отметить, что бирадикалы Куна с другими заместителями в настоящее время не описаны. Так, в работе [17] мы описали получение серии бирадикалов первого типа, имеющего в качестве разделяющего спейсера *n*-фениленовый фрагмент. В настоящей работе мы приводим данные по особенностям синтеза бирадикалов второго типа, имеющий в качестве разделяющего спейсера 1,1'-бифениленовый фрагмент.

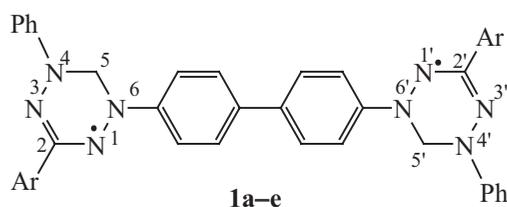
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования была выбрана серия тетразинильных бирадикалов **1a–d**, различающихся заместителями в *para*-положениях фенильных фрагментов у атома N² 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинильного цикла (схема 2).

Для получения радикала **1a** Кун и сотр. [13] использовали реакцию соответствующего бисформазана с параформом в присутствии KHSO₄ и последующей обработкой 2 н раствором NaOH. Недостатком данной реакции является большой расход ДМФА, который используется в качестве растворителя (400 мл ДМФА необходимо для получения 630 мг радикала).

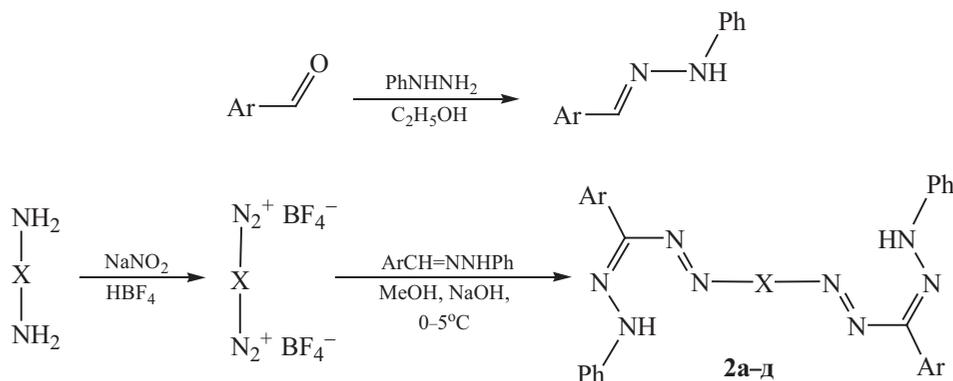
С целью оптимизации синтеза бирадикалов **1a–d** решено было использовать разработанный нами [18] подход, основанный на промежуточном получении соответствующих солей тетразиния.

Схема 2.

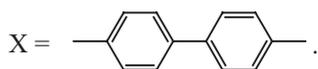


Ar = C₆H₅ (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-MeOC₆H₄ (**в**), 4-NO₂C₆H₄ (**г**), 4-ClC₆H₄ (**д**).

Схема 3.



Ar = C₆H₅ (**а**), 4-MeC₆H₄ (**б**), 4-MeOC₆H₄ (**в**), 4-NO₂C₆H₄ (**г**), 4-ClC₆H₄ (**д**);



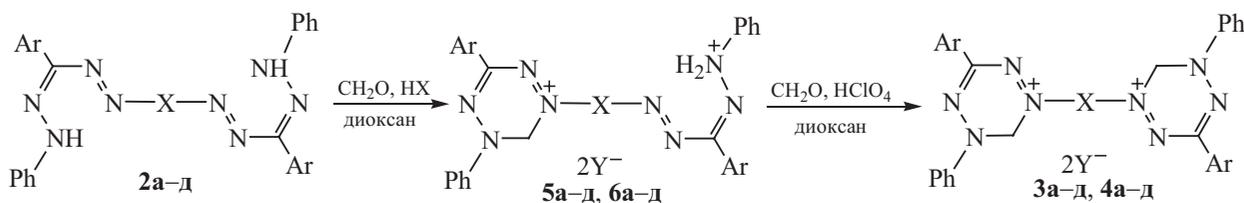
Синтез симметричных бисформазанов, имеющих в качестве вставки 4,4'-бифениленовый фрагмент, осуществляли в 3 стадии по методике, аналогичной описанной ранее [19] (схема 3), с той лишь разницей, что вместо хлоридов использовали тетрафторбораты [1,1'-бифенил]-4,4'-бис(дiazония), которые в силу большей устойчивости можно выделить в индивидуальном виде (схема 3).

Биядерные соли 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 **3а-д**, **4а-д** получали реакцией формазанов **2а-д** с 37%-ным раствором формальдегида в присутствии хлорной или трифторметансульфоновой кислоты в диоксане. По окончании реакции получившиеся соли отфильтровывали (схема 4).

Однако, как показали дальнейшие исследования, продуктами данной реакции оказались не только соединения **3а-д**, **4а-д**, но также моноядерные соли 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 **5а-д**, **6а-д**. Наличие моно- и биядерных солей тетразиния в реакционных смесях было установлено с помощью хроматографического анализа с использованием ВЭЖХ-МС. Соединения **3а-д**, **4а-д** отличаются от соединений **5а-д**, **6а-д** по пику молекулярного иона, например (схема 5).

В табл. 1 приведены соотношения моно- и биядерных солей тетразиния, полученных при использовании хлорной или трифторметансульфоновой кислот.

Схема 4.



Ar = C₆H₅ (**а**), 4-MeC₆H₄ (**б**), 4-MeOC₆H₄ (**в**), 4-NO₂C₆H₄ (**г**), 4-ClC₆H₄ (**д**);

Y = ClO₄ (**3**, **5**), CF₃SO₃ (**4**, **6**);

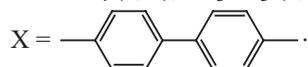
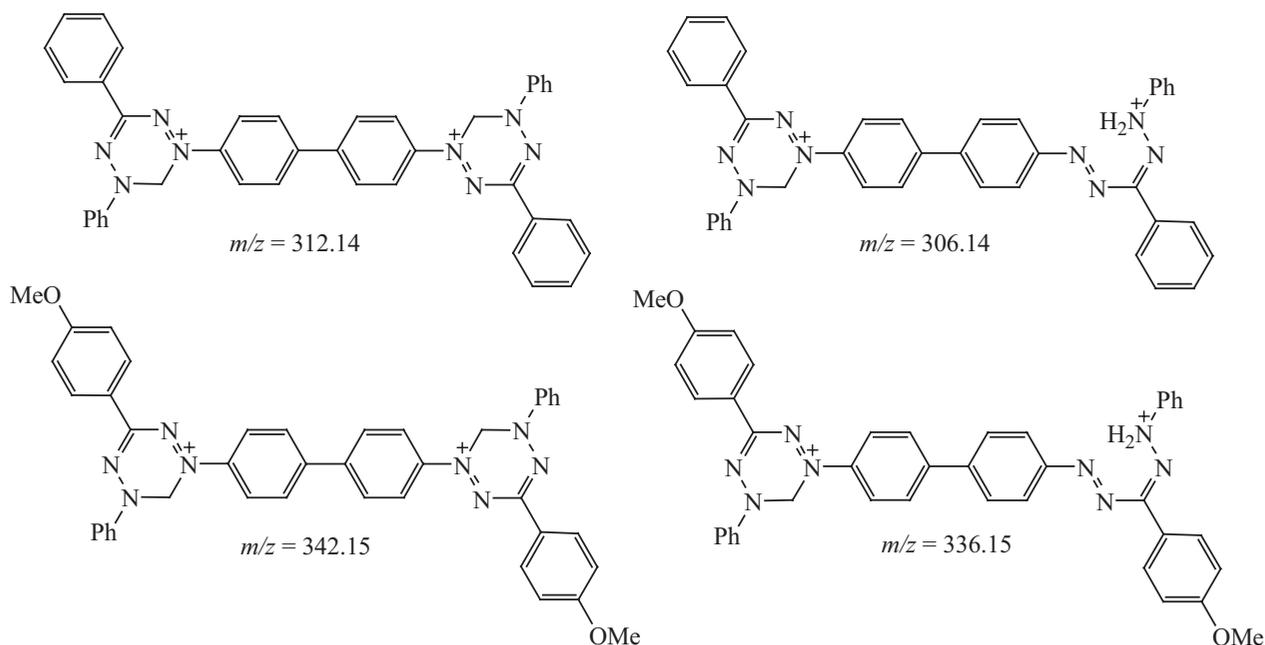


Схема 5.



Соединения **3а–д**, **4а–д**, **5а–д**, **6а–д** представляют собой вещества интенсивного темно-синего цвета, в их ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N (1600–1590 см⁻¹), N=N (1490–1510 см⁻¹) и интенсивные полосы поглощения, характерные для перхлорат-аниона (1090–1120 см⁻¹) или трифлат-аниона (1244 см⁻¹, 1036 см⁻¹). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединений **3а–д**, **4а–д**, **5а–д**, **6а–д** из-за их плохой растворимости получить не удалось. Для характеристики использовали твердотельную спектроскопию ЯМР ¹³C. В спектрах CP MAS ¹³C ЯМР обнаруживаются сигналы ароматических атомов углерода в области от 110 до 145 м. д., сигналы углерода

группы C=N в области от 145 до 152 м. д., слабоинтенсивный сигнал CH₂-группы в области 65–75 м. д. На рис. 1 в качестве примера приведен спектр ЯМР CP MAS ¹³C смеси соединений **3в** и **5в** в соотношении 15:85 по данным ВЭЖХ. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр ЯМР CP MAS ¹³C трифлатов **4в** и **6в** в соотношении 82:18 по данным ВЭЖХ.

На спектрах четко видно увеличение интенсивности сигнала в области 64–76 м. д., принадлежащего метиленовой группе тетразиниевого кольца при переходе от перхлоратов к трифлатам. Сигналы CF₃-группы накладываются на сигналы атомов углерода ароматических колец, что приводит к некоторому увеличению интенсивности основного сигнала в области 110–155 м. д.

Смеси перхлоратов **3а–д** и **5а–д** или трифлатов **4а–д** и **6а–д** без разделения использовали в последующих превращениях. Интересно поведение соединений **3а–д**, **4а–д**, **5а–д**, **6а–д** в процессе получения вердазильных радикалов. Поскольку в смеси перхлоратов **3а–д** и **5а–д** преобладают соединения **5а–д**, можно пренебречь соединениями **3а–д**. Так, при обработке суспензии перхлоратов **5а–д** в ацетонитриле водными растворами D-глюкозы и NH₄OH, реакционная смесь вначале приобретает желтоватую

Таблица 1. Состав продуктов реакции формазанов **2а–е** с формальдегидом.

Соединение (содержание, %)			
перхлораты		трифлаты	
3а (10)	5а (90)	4а (90)	6а (10)
3б (12)	5б (88)	4б (95)	6б (5)
3в (15)	5в (85)	4в (96)	6в (4)
3г (6)	5г (94)	4г (60)	6г (40)
3д (8)	5д (92)	4д (85)	6д (15)

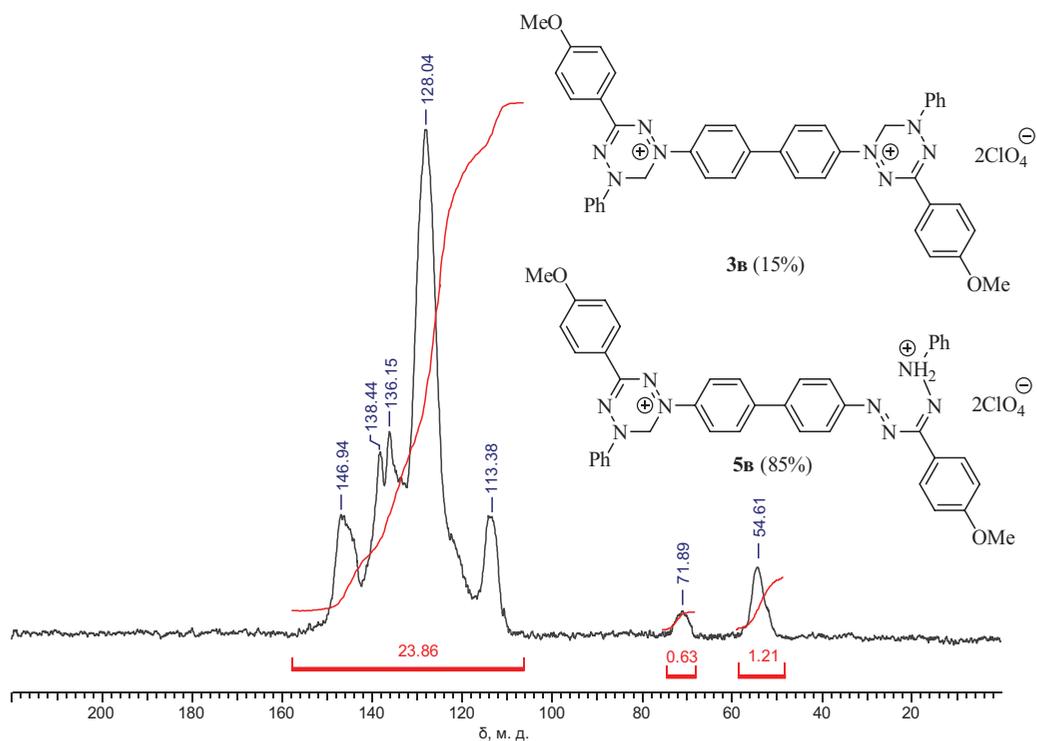


Рис. 1. Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C смеси соединений **3b** и **5b**.

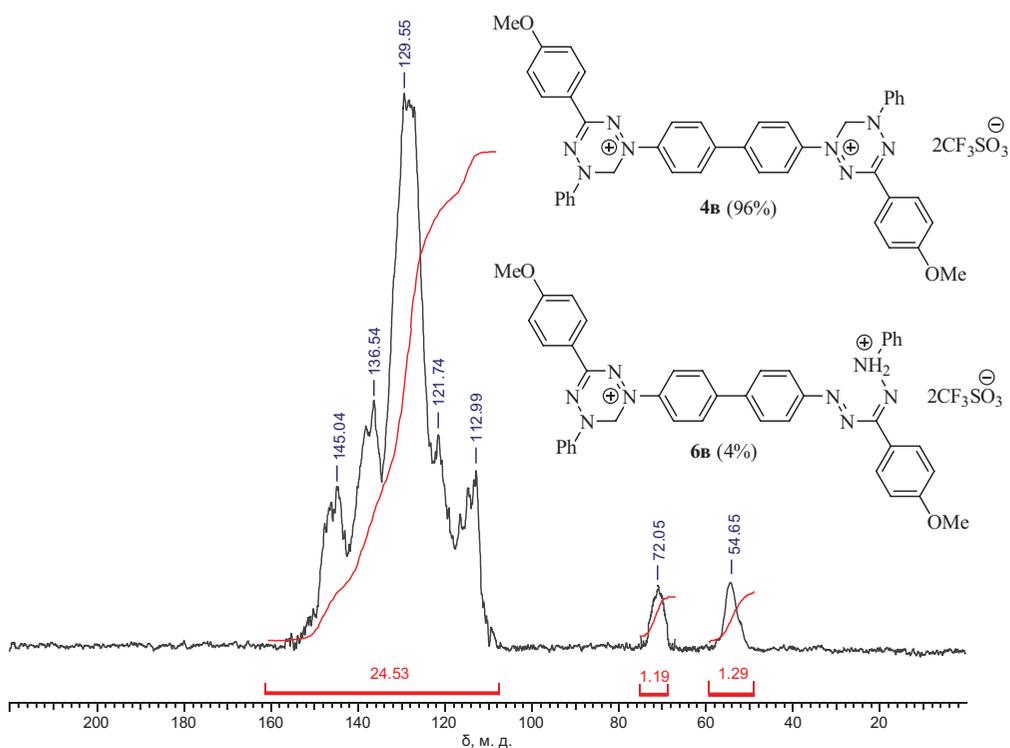
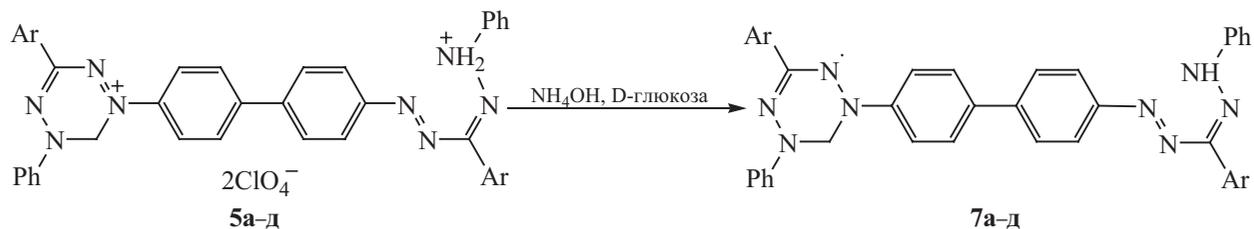


Рис. 2. Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C смеси соединений **4b** и **6b**.

Схема 6.



окраску, а затем окрашивается вишнево-красный цвет. При этом все образующиеся продукты реакции **7a-d** дают сигнал ЭПР. Предположительно происходящие превращения обусловлены следующими процессами: при восстановительной обработке D-глюкозой и NH_4OH , происходит восстановление тетразиниевого катиона в радикал, при этом фрагмент формазана сохраняется, на это указывает соответствующая окраска продуктов реакции (схема 6).

При обработке перхлоратов **5a-d** только водой происходит окисление формазанового фрагмента тетразиниевым до тетразолиевого катиона, а тетразиниевый фрагмент восстанавливается до радикалов **8a-d** (схема 7). Причем соединения **8a-d** в отличие от соединений **7a-d** имеют характерную для вердазильных радикалов зеленую окраску.

Радикальная природа соединений **7a-d** и **8a-d** подтверждается данными спектроскопии ЭПР (бензол,

Схема 7.

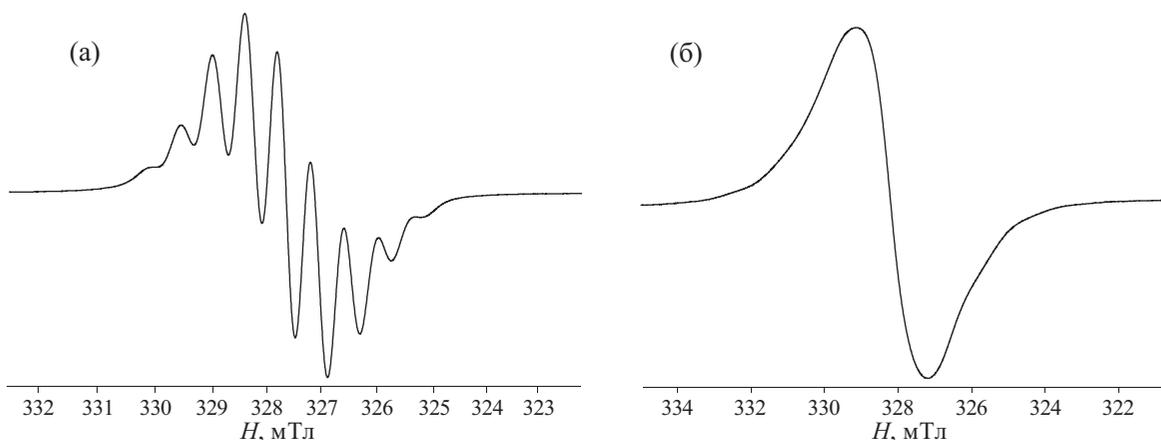
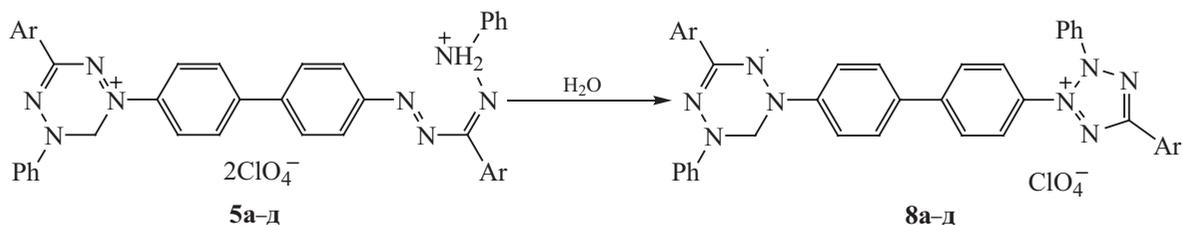


Рис. 3. Спектры ЭПР соединения **7b** в бензоле (а) и твердом состоянии (б) при комнатной температуре.

комнатная температура): в спектрах присутствуют девять широких линий вследствие взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя атомами азота тетразинового кольца. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры ЭПР для формазанового радикала **7в**. Спектры ЭПР радикалов с фрагментом тетразолия **8а–д** имеют аналогичный вид.

При обработке трифлатов **6а–д** в ацетонитриле водными растворами D-глюкозы и NH_4OH реакционные смеси приобретают темно-зеленую окраску, а образующиеся продукты реакции **1а–д** (схема 8) дают интенсивные сигналы ЭПР в виде неразрешенных нонетов, а в твердом состоянии – в виде уширенных синглетов с дополнительными линиями в спектрах. В качестве примера на рис. 4 приведены спектры ЭПР для соединения **1в**.

Неразрешенный сигнал ЭПР в растворе для соединений **1а–д** обусловлен обменными процессами, которые связаны с присутствием в структуре данных соединений двух неспаренных электронов. Наличие

в твердофазных ЭПР спектрах соединений **1а–д** тонкой структуры, также обусловлено присутствием в молекуле двух неспаренных электронов, что является неоспоримым доказательством образования бирадикалов. Кроме того, при повороте твердого образца в ячейке ЭПР спектрометра наблюдается изменения тонкой структуры спектра, обусловленные магнитной анизотропией кристаллического поля (рис. 5).

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что успех в синтезе тетразинильных бирадикалов с 4,4'-бифениленовым фрагментом зависит от решения проблемы получения соответствующих биядерных солей тетразиния. Наиболее оптимальным является получение трифлатов тетразиния, так как в этом случае бистетразиниевые соли образуются с хорошим выходом. В случае использования хлорной кислоты основными продуктами являются монотетразиниевые соли, что

Схема 8.

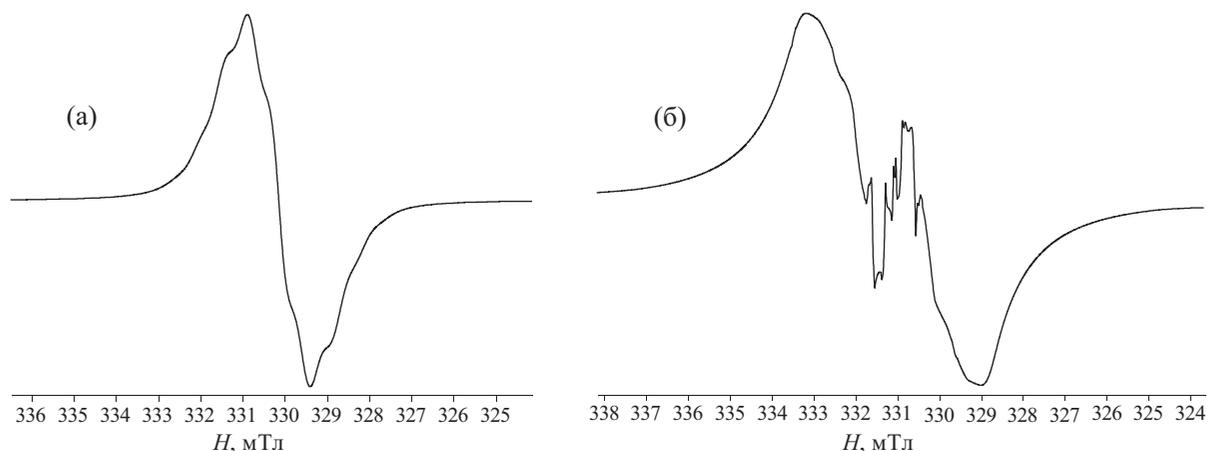
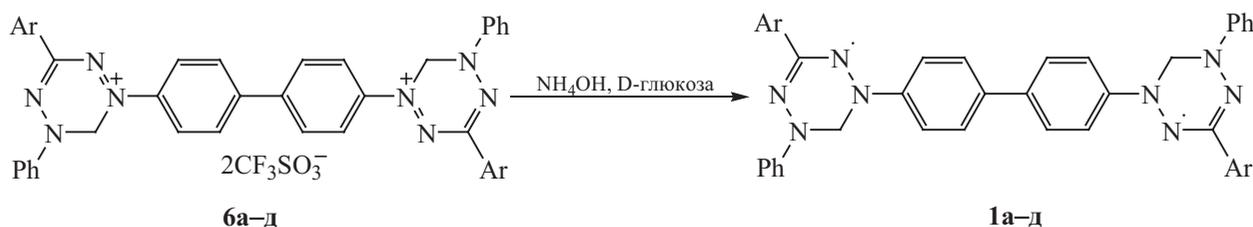


Рис. 4. Спектр ЭПР соединения **1в** в бензоле (а) и твердой фазе (б) при комнатной температуре.

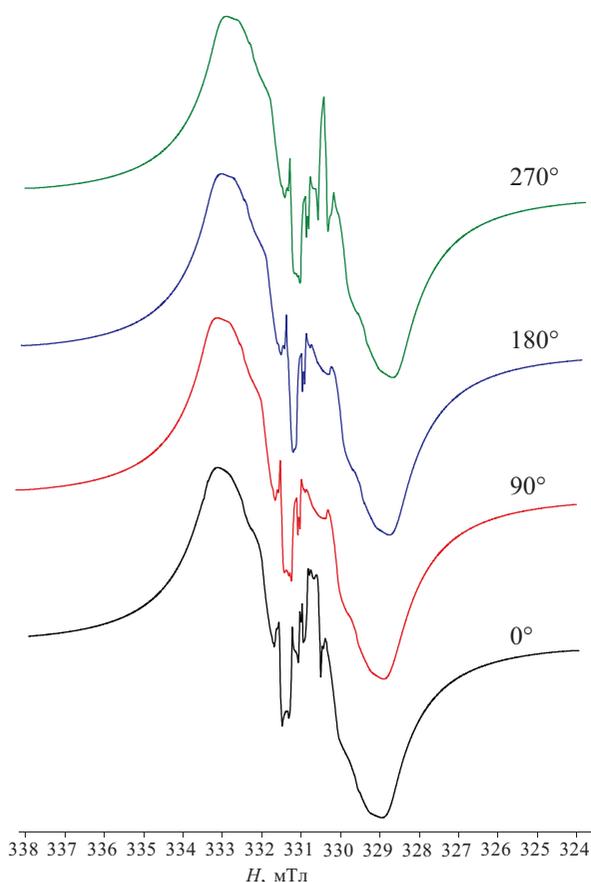


Рис. 5. Спектры ЭПР соединения **1b** в твердой фазе при различных углах поворота.

видимо, связано с ее меньшей кислотностью по сравнению с трифторметансульфоновой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: фенилгидразин солянокислый ($\geq 98\%$, CAS 59-88-1), бензальдегид ($\geq 98\%$, CAS 100-52-7), *n*-толуиловый альдегид ($\geq 97\%$, CAS 104-87-0), анисовый альдегид ($\geq 97.5\%$, CAS 123-11-5), 4-нитробензальдегид ($\geq 97\%$, CAS 555-16-8), 4-хлорбензальдегид ($\geq 97\%$, CAS 104-88-1), бензидин ($\geq 98\%$, CAS 92-87-5), трифторметансульфоновая кислота ($\geq 98\%$, CAS 1493-13-6), хлорная кислота (70%, CAS 7601-90-3) производства «Sigma-Aldrich», а также водные растворы формальдегида (35%) и гидроксида аммония (25%) и тетрафторборной кислоты (50%) (АО «Вектон»). Диоксан, метанол, бензол предварительно очищали перегонкой.

Спектры ЯМР ^{13}C CP MAS получены на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9.39 Тл, 100.5 МГц) при комнатной температуре при вращении с частотой 10 кГц в 4 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 6 кГц с использованием стандартного образца KBr. Использовали метод развязки CW (Continuous Wave, непрерывное облучение радиочастотным полем) и метод RAMP-CP (кросс-поляризацию с переменной амплитудой VACP). В качестве реперного образца использовали адамантан (29.5 м. д.), настройку разрешения проводили также по нему. Протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляции фазы (TRPM). Длительность 90° -ного импульса для ядер ^{13}C составила 2.93 мкс и определялась с использованием образца гексаметилбензола. Общее количество сканов – 4096. Спектры записывали с использованием программы Delta 4.3.6 и обрабатывали с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01.

ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс», Россия). ЭПР спектры регистрировали для бензольных растворов радикалов с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М и твердом состоянии на ЭПР-спектрометре PS 100.X (Advanced analytical instruments) при комнатной температуре в кварцевых ампулах на частоте 9.3 ГГц. Настройки ЭПР спектрометра: мощность СВЧ – 2.0–2.6 мВт, частота модуляции – 100 кГц, амплитуда модуляции – 0.1 мТл, время развертки – 20 с, количество точек – 4096, количество сканируемых – 1. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–этилацетат (3:1), проявление в иодной камере или УФ светом.

Хроматографический анализ выполняли на ВЭЖХ-МС системе, состоящей из изократического насоса Dionex 3000 (ThermoScientific, США) и масс-селективного детектора MSQPlus (ThermoScientific, США). Для хроматографического разделения использовали колонку Kromasil 100 C18 (150×2 мм, 5 мкм), температура колонки – 25°C , элюент – ацетонитрил–0.1% HCOOH (60:40), режим работы насоса – изократический, скорость потока – 0.2 мл/мин. Режим регистрации масс-спектров: ионизация ESI, детектирование по катиону, температура источника – 350°C , газ-небулайзер – азот, поток газа – 50 л/мин,

напряжение на игле – 3 кВ, напряжение на линзе префильтра – 75 В. Ручная инъекция, объем вводимой пробы – 5 мкл. Управление хроматографической системы и обработку полученных хроматограмм осуществляли при помощи программы Xcalibur 2.1.

Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(арил)формазаны) 2а–д получали по методике, аналогичной приведенной в работе [19]. Температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

Общая методика синтеза перхлоратов тетразиния 3а–д и 5а–д. К раствору 0.001 моля формазана 2а–д в 10 мл диоксана при перемешивании добавляли 2 мл 37%-ного раствора формальдегида. Полученную смесь нагревали до 50°C до полного растворения формазана, затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли по каплям 1 мл 70%-ной HClO₄. Реакционную смесь перемешивали до полного расходования исходного формазана (контроль по ТСХ; примерно от 2 до 4 ч), при этом раствор изменял цвет с темно-вишневого до темно-синего. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 5 мл диэтилового эфира, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром (3×5 мл).

Из 0.60 г формазана 2а получена смесь соединений 3а (10%) и 5а (90%). Выход 0.48 г (65%).

Бис(перхлорат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис(3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (3а). Масс-спектр, *m/z*: 312.14. *R*_t = 18.1 мин.

Бис(перхлорат) 3,5-дифенил-1-{[4'-фенил-(2-фенилгидразинилидений)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (5а). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1598 (C=N), 1499 (N=N), 1256, 1100 о. с (ClO₄), 623. Спектр ЯМР СР MAS ¹³С, δ_C , м. д.: 69.9 (CH₂), 118.8–152.1 (C_{Ar}, N–C=N). Масс-спектр, *m/z*: 306.14. *R*_t = 19.5 мин.

Из 0.63 г формазана 2б получена смесь соединений 3б (12%) и 5б (88%). Выход 0.52 г (62%).

Бис(перхлорат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (3б). Масс-спектр, *m/z*: 326.15. *R*_t = 18,9 мин.

Бис(перхлорат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(*n*-толил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(*n*-толил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (5б). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2967, 1597 (C=N), 1493 (N=N), 1252, 1098 о. с (ClO₄), 620. Спектр ЯМР СР MAS ¹³С, δ_C , м. д.: 26.1 (2C, CH₃), 70.1 (CH₂), 115.4–152.5 (C_{Ar}, N–C=N). Масс-спектр, *m/z*: 320.14. *R*_t = 19.6 мин.

Из 0.66 г формазана 2в получена смесь соединений 3в (15%) и 5в (85%). Выход 0.57 г (65%).

Бис(перхлорат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (3в). Масс-спектр, *m/z*: 342.15. *R*_t = 21.3 мин.

Бис(перхлорат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(4-метоксифенил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(4-метоксифенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (5в). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2965, 1601 (C=N), 1500 (N=N), 1252, 1104 о. с (ClO₄), 1033, 840. Спектр ЯМР СР MAS ¹³С, δ_C , м. д.: 54.6 (2C, CH₃), 71.9 (CH₂), 115.5–151.9 (C_{Ar}, N–C=N). Масс-спектр, *m/z*: 336.15. *R*_t = 23.4 мин.

Из 0.69 г формазана 2г получена смесь соединений 3г (6%) и 5г (94%). Выход 0.64 г (71%).

Бис(перхлорат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (3г). Масс-спектр, *m/z*: 357.12. *R*_t = 32.1 мин.

Бис(перхлорат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(4-нитрофенил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(4-нитрофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (5г). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1604 (C=N), 1547 с [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1506 (N=N), 1355 с [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1248, 1112 о. с (ClO₄), 853. Спектр ЯМР СР MAS ¹³С, δ_C , м. д.: 75.1 (CH₂), 121.1–154.4 (C_{Ar}, N–C=N). Масс-спектр, *m/z*: 351.12. *R*_t = 37.3 мин.

Из 0.67 г формазана 2д получена смесь соединений 3д (8%) и 5д (92%). Выход 0.61 г (69%).

Бис(перхлорат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(4-хлорфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (3д). Масс-спектр, *m/z*: 357.12. *R*_t = 35.1 мин.

Бис(перхлорат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(4-хлорфенил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(4-хлорфенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (5д). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1598 (C=N), 1496 (N=N), 1099 о. с (ClO₄), 781, 495. Спектр

ЯМР CP MAS ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 75.1 (CH_2), 120.2–152.1 (C_{Ar} , $\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z : 351.12. $R_t = 37.3$ мин.

Общая методика синтеза трифлатов тетразиния 4а–д и 6а–д. К раствору 0.001 моля формазана **2а–д** в 10 мл диоксана при перемешивании добавляли 2 мл 37%-ного раствора формальдегида. Полученную смесь нагревали до 50°C до полного растворения формазана, затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли по каплям 0.5 мл 100%-ной $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Реакционную смесь перемешивали до полного расходования исходного формазана (контроль по ТСХ; примерно от 2 до 4 ч), при этом раствор изменял цвет с темно-вишневого до темно-синего. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 5 мл диэтилового эфира, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром (3×5 мл).

Из 0.60 г формазана **2а** получена смесь соединений **4а** (90%) и **6а** (10%). Выход 0.55 г (60%).

Бис(трифлат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис(3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (4а). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1632 ($\text{C}=\text{N}$), 1513 ($\text{N}=\text{N}$), 1257, 1244 ($\text{S}=\text{O}$), 1036 ($\text{S}=\text{O}$), 766 (CF_3), 642 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 67.1 (CH_2), 108.2–152.4 (CF_3 , C_{Ar} , $\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z : 312.14. $R_t = 18.1$ мин.

Бис(трифлат) 3,5-дифенил-1-{[4'-фенил-(2-фенилгидразинилидений)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (6а). Масс-спектр, m/z : 306.14. $R_t = 19.5$ мин.

Из 0.63 г формазана **2б** получена смесь соединений **4б** (95%) и **6б** (5%). Выход 0.62 г (65%).

Бис(трифлат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (4б). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2941 (CH_3), 1631 ($\text{C}=\text{N}$), 1512 ($\text{N}=\text{N}$), 1259, 1245 ($\text{S}=\text{O}$), 1033 ($\text{S}=\text{O}$), 765 (CF_3), 644 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 25.7 (2С, CH_3), 69.0 (CH_2), 107.9–153.1 (CF_3 , C_{Ar} , $\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z : 326.15. $R_t = 18.9$ мин.

Бис(трифлат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(*n*-толил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(*n*-толил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (6б). Масс-спектр, m/z : 320.14. $R_t = 19.6$ мин.

Из 0.66 г формазана **2в** получена смесь соединений **4в** (96%) и **6в** (4%). Выход 0.67 г (68%).

Бис(трифлат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-

1,2,4,5-тетразиния-1] (4в). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2965 (OCH_3), 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1503 ($\text{N}=\text{N}$), 1254, 1248 ($\text{S}=\text{O}$), 1037 ($\text{S}=\text{O}$), 765 (CF_3), 643 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 54.6 (2С, CH_3), 71.9 (CH_2), 108.2–155.3 (CF_3 , C_{Ar} , $\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z : 342.15. $R_t = 21.3$ мин.

Бис(трифлат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(4-метоксифенил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(4-метоксифенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (6в). Масс-спектр, m/z : 336.15. $R_t = 23.4$ мин.

Из 0.69 г формазана **2г** получена смесь соединений **4г** (60%) и **6г** (40%). Выход 0.76 г (75%).

Бис(трифлат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (4г). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1619 ($\text{C}=\text{N}$), 1575 о. с [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$], 1523 ($\text{N}=\text{N}$), 1356 с [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$], 1236, 1247 ($\text{S}=\text{O}$), 1038 ($\text{S}=\text{O}$), 767 (CF_3), 648 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 72.5 (CH_2), 108.2–155.3 (CF_3 , C_{Ar} , $\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z : 357.12. $R_t = 32.1$ мин.

Бис(трифлат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(4-нитрофенил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(4-нитрофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (6г). Масс-спектр, m/z : 351.12. $R_t = 37.3$ мин.

Из 0.67 г формазана **2д** получена смесь соединений **4д** (85%) и **6д** (15%). Выход 0.64 г (64%).

Бис(трифлат) 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис[3-(4-хлорфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1] (4д). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1612 ($\text{C}=\text{N}$), 1519 ($\text{N}=\text{N}$), 1231, 1247 ($\text{S}=\text{O}$), 1035 ($\text{S}=\text{O}$), 766 (CF_3), 678 ($\text{C}-\text{Br}$), 640 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР CP MAS ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 69.7 (CH_2), 120.1–152.5 (CF_3 , C_{Ar} , $\text{N}-\text{C}=\text{N}$). Масс-спектр, m/z : 357.12. $R_t = 35.1$ мин.

Бис(трифлат) 5-фенил-1-{[4'-(2-фенилгидразинилидений)-(4-хлорфенил)метил]дiazенил-[1,1'-бифенил]-4-ил}-3-(4-хлорфенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 (6д). Масс-спектр, m/z : 351.12. $R_t = 37.3$ мин.

Общая методика синтеза тетразинилов 1а–д. К перемешиваемому раствору 0.2 ммоль тетразиниевой соли **4а–д** в смеси 20 мл диоксана и 5 мл воды при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 0.4 г (0.01 моль) D-глюкозы в 40 мл H_2O и сразу после этого 3 мл 25%-ного раствора аммиака. Постепенно ре-

акционная смесь изменяла цвет на темно-зеленый. Перемешивание продолжали 30 мин, после чего реакционную смесь экстрагировали бензолом (3×20 мл), объединенные органические вытяжки промывали ледяной водой (3×10 мл) и сушили безводным Na₂SO₄, растворитель удаляли в вакууме.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1а). Выход 64 мг (51%), т. пл. 193–194°C (разл.), вещество зеленого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1599 (C=N), 1496 (N=N), 1251, 1171, 623. Спектр ЭПР (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, неразрешенный нонет. Найдено, %: C 76.82; H 5.19; N 17.87. C₃₆H₃₂N₈. Вычислено, %: C 76.90; H 5.16; N 17.94.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(*n*-толил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1б). Выход 72 мг (55%), т. пл. 201–202°C (разл.), вещество зеленого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2956 (CH₃), 1601 (C=N), 1495 (N=N), 1277, 1175, 799. Спектр ЭПР (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, неразрешенный нонет. Найдено, %: C 76.04; H 5.39; N 19.52. C₃₆H₃₂N₈. Вычислено, %: C 74.98; H 5.59; N 19.43.

4,4'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[6-(4-метокси-фенил)-2-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1в). Выход 80 мг (58%), т. пл. 199–200°C (разл.), вещество зеленого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2978 (OCH₃), 1595 (C=N), 1485 (N=N), 1267, 1045, 847. Спектр ЭПР (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, неразрешенный нонет. Найдено, %: C 73.58; H 5.41; N 16.28. C₄₂H₃₆N₈O₂. Вычислено, %: C 73.67; H 5.30; N 16.36.

4,4'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[6-(4-нитро-фенил)-2-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1г). Выход 64 мг (45%), т. пл. 210–212°C (разл.), вещество зеленого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1615 (C=N), 1549 (NO₂), 1496 (N=N), 1355 (NO₂), 1248, 853. Спектр ЭПР (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, неразрешенный нонет. Найдено, %: C 67.33; H 4.19; N 19.64. C₄₀H₃₀N₁₀O₄. Вычислено, %: C 67.22; H 4.23; N 19.60.

4,4'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис[6-(4-хлор-фенил)-2-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1д). Выход 84 мг (61%), т. пл. 212–213°C (разл.), вещество зеленого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1601 (C=N), 1488 (N=N), 1089, 781, 495 (C-Cl). Спектр ЭПР (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, неразрешенный нонет. Найдено, %: C 69.09; H 4.52; N 16.29. C₄₀H₃₀Cl₂N₈. Вычислено, %: C 69.26; H 4.36; N 16.15.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кострюков Сергей Геннадьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1774-0836>

Буртасов Алексей Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2889-7369>

Долганов Александр Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7120-1908>

Козлов Артур Шамилевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6245-2414>

Конушкин Иван Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0440-3400>

Малов Никита Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8334-7963>

Стульников Даниил Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8334-7963>

Янцен Никита Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1443-8295>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 12111164-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им. Н. П. Огарёва (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hicks R.G., in: Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. R.G. Hicks. New York: Wiley, 2010. p. 245. doi 10.1002/9780470666975
2. Kuhn R., Trischman H. // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. N 2. P. 457. doi 10.1007/BF00901311
3. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 8. С. 701; Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 8. P. 701. doi 10.1070/RC2013v-082n08ABEH004341
4. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Цмокалюк А.Н., Чупахин О.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 7. С. 1203; Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Tsmokalyuk

- A.N., Chupakhin O.N.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1203. doi 10.1007/s11172-020-2892-6
5. *Brook D.J.R.* // Comments Inorg. Chem. 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
6. *Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н.* // Коорд. хим. 2022. Т. 48. № 7. С. 389; *Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N.* // Russ. J. Coord. Chem. Vol. 48. N 7. P. 397. doi 10.1134/S1070328422070065
7. *Votkina D.E., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Bagryanskaya I.Yu., Uvarov M.N., Kazantsev M.S., Trusova M.E., Tretyakov E.V., Postnikov P.S.* // Eur. J. Org. Chem. 2020. N 13. P. 1996. doi: 10.1002/ejoc.202000044
8. *Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilova R.I., Bagryanskaya I.Yu., Shundrina I.K., Bogomyakov A.S., Kazantsev M.S., Postnikov P.S., Trusova M.E., Ovcharenko V.I.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 21. P. 8164. doi 10.1021/jacs.1c02938
9. *Abe M.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 9. P. 7011. doi 10.1021/cr400056a
10. *Sanvito S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 3336. doi 10.1039/C1CS15047B
11. *Hu G., Xie S., Wang C., Timm C.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. Vol. 8. P. 1919. doi 10.3762/bjnano.8.192
12. *Sugisaki K., Nakazawa S., Toyota K., Sato K., Shiomi D., Takui T.* // ACS Cent. Sci. 2019. Vol. 5. N 1. P. 167. doi 10.1021/acscentsci.8b00788
13. *Kuhn R., Neugebauer F.A., Trischmann H.* // Monatsh. Chem. 1966. Vol. 97. P. 525. doi 10.1007/BF00905273
14. *Chung G., Lee D.* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 350. N 3–4. P. 339. doi 10.1016/S0009-2614(01)01296-9
15. *Azuma N., Ishizu K., Mukai K.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 2294. doi 10.1063/1.1682306
16. *Meier P., Blume A., Ohmes E., Neugebauer F.A., Kothe G.* // Biochemistry. 1982. Vol. 21. N 3. P. 526. doi 10.1021/bi00532a018
17. *Кострюков С.Г., Буртасов А.А., Долганов А.В., Козлов А.Ш., Конушкин И.А., Малов Н.А., Краснов А.Д., Асфандеев А.Ю.* // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 4. С. 507; *Kostryukov S.G., Burtasov A.A., Dolganov A.V., Kozlov A.Sh., Konushkin I.A., Malov N.A., Krasnov D.A., Asfandeev A.Yu.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 4. P. 779. doi 10.1134/S1070363223040023
18. *Кострюков С.Г., Козлов А.Ш., Конушкин И.А., Краснов Д.А., Янцен Н.В.* // ЖОрХ. 2022. Т. 58. № 10. С. 1080; *Kostryukov S.G., Kozlov A.S., Konushkin I.A., Krasnov D.A., Yantsen N.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2022. Vol. 58. N 10. P. 1416. doi 10.1134/S1070428022100050
19. *Кострюков С.Г., Тезикова В.С., Козлов А.Ш., Мастерова Ю.Ю., Идрис Т.Д.И., Алалван Д.Х.К.* // ЖОрХ. 2021. Т. 57. № 10. С. 1403; *Kostryukov S.G., Tezikova V.S., Kozlov A.S., Masterova Y.Y., Jassim T., Alalwan D.H.K.* // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. N 10. P. 1600. doi 10.1134/S1070428021100055

Synthesis of Tetrazinyl Biradicals Containing 1,1'-Biphenyl Fragment

S. G. Kostryukov^{a,*}, A. A. Burtasov^a, A. V. Dolganov^a, A. Sh. Kozlov^a, I. A. Konushkin^a, N. A. Malov^a, D. V. Stulnikov^a, and N. V. Yantsen^a

^a National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Received December 19, 2023; revised January 15, 2024; accepted January 22, 2024

4,4'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl)bis(6-aryl-2-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1-2H-yls) were obtained from bis(triflates) 1,1'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(3-aryl-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium-1) synthesized from the corresponding 1,1'-([1,1'-biphenyl]diyl-4,4')bis(3-aryl-5-phenylformazan). It was found that binuclear tetrazinium salts are formed by the action of formaldehyde and CF₃SO₃H on formazans, while mononuclear salts are formed by the action of HClO₄. Tetrazinyl diradicals were isolated in the individual state and characterized by elemental analysis, IR and ESR spectroscopy.

Keywords: bis-formazans, diazo-coupling, 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium, perchlorate, triflate, 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazinyl, radical, ESR spectroscopy