

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ Н.П. ОГАРЁВА»

На правах рукописи



Козлов Артур Шамилович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ВЕРДАЗИЛИЯ И РАДИКАЛОВ НА ИХ
ОСНОВЕ**

1.4.3. – Органическая химия (Химические науки)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент
Кострюков Сергей Геннадьевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ВЕРДАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	10
1.1 Методы синтеза вердазильных радикалов Куна.....	10
1.2 Электрохимические свойства и влияние заместителей на окислительно-восстановительный потенциал вердазильных радикалов	29
1.3 Реакции с переносом электрона.....	34
1.4 Реакции с металлоорганическими соединениями.....	38
1.5 Реакции с другими радикалами. Устойчивость вердазильных радикалов к действию кислорода.....	40
1.6 Применение вердазильных радикалов.....	43
1.7 Вердазили в мультиспиновых системах.....	50
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНО- И БИЯДЕРНЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ВЕРДАЗИЛИЯ И РАДИКАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	54
2.1 Синтез солей триарилвердазилия и радикалов на их основе	54
2.2 Электрохимические свойства вердазильных радикалов	66
2.3 Синтез симметричных биядерных перхлоратов вердазилия и вердазильных радикалов на их основе	69
2.4 Электрохимические свойства симметричных биядерных вердазильных радикалов	75
2.5 Синтез перхлоратов 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5- фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) и вердазильных радикалов на их основе.....	78
2.6 Механизм образования вердазильных радикалов при действии на соли вердазилия <i>D</i> -глюкозы в присутствии NH ₄ OH	82
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	84
ВЫВОДЫ.....	155
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время вердазильные радикалы занимают достойное место среди стабильных радикалов и с каждым днём находят новое применение при решении многих научно-технических и практических задач. В последние годы в нашей стране и за рубежом интерес к химии вердазилов продолжает оставаться на достаточно высоком уровне. Высокая химическая устойчивость, большой синтетический потенциал, способность как окисляться, так и восстанавливаться делают вердазилы одним из наиболее привлекательных классов стабильных радикалов. За время, прошедшее с момента их открытия в 1964 г. [1,2], появилось множество публикаций, посвященных синтезу, исследованию свойств и применению новых представителей вердазилов. Поэтому, разработка новых и усовершенствование уже известных методов синтеза вердазильных радикалов является весьма актуальной задачей.

В настоящее время в химии стабильных радикалов произошло смещение интересов исследователей от изучения индивидуальных монаорадикалов к получению мультиспиновых платформ, имеющих два и более неспаренных электрона, а также к поиску возможностей их практического применения. Так, наличие неспаренного электрона придает молекулам стабильных радикалов свойства, необходимые для создания функциональных материалов, которые могли бы использоваться в качестве рабочих элементов спинтронных устройств, редокс-активных компонентов органических аккумуляторов, многофункциональных магнитных материалов и т.д.

Достижение заданных характеристик материала возможно путём подбора структуры веществ, что требует развитой методологии синтеза. Например, использование вердазилов Куна в качестве редокс-активных компонентов для органических аккумуляторов (ОА) является актуальной проблемой [3]. «Молекулярную платформу» на основе стабильных радикалов вердазильного типа можно «настраивать» путем введения в состав радикалов заместителей

различной природы или разнообразных сопряженных фрагментов, что позволит, например, подобрать замещенные триарилвердазильные радикалы с рекордными показателями значения «электрохимической щели».

Степень разработанности темы. К настоящему времени описано значительное количество вердазильных радикалов, которые можно разделить на три типа: первый тип представляют радикалы с насыщенным атомом углерода (вердазилы Куна), второй тип включают соединения, содержащие карбонильную или тиокарбонильную группу и третий тип, представляет соединения, содержащие в положении 6 (3) атом фосфора или бора.

Из всех типов вердазилов, вердазилы Куна наиболее доступны, так как исходные формазаны известны еще с 1875 г. Из всех типов вердазилов, вердазилы [2]. В тоже время соли вердазилия, которые являются непосредственными предшественниками вердазилов, описаны в литературе крайне мало, поскольку в большинстве методов синтеза вердазилов Куна их не выделяют, а сразу превращают в радикалы. До сих пор все известные способы получения вердазилов Куна не позволяли получать триарилвердазильные радикалы, имеющие в своем составе две и более электроноакцепторные группы, что связано с трудностью циклизации соответствующих формазанов в соли вердазилия.

Цель диссертационной работы состояла в разработке методов синтеза моно- и биядерных солей вердазилия и радикалов Куна на их основе, содержащих различные заместители в ароматических кольцах, с последующем изучением их редокс-свойств, а также синтез новых вердазильных радикалов, содержащих в своем составе пиридиновый, акридиновый фрагменты и фенильные кольца с электроноакцепторными заместителями.

Для осуществления поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Определены и синтезированы исходные формазаны. В ряде случаев для повышения выхода и чистоты формазанов была осуществлена модификация синтеза, заключающаяся в использовании тозилатов арендиазония.

2. Проведены реакции циклизации формазанов в соли вердазилия. Были подобраны оптимальные условия циклизации: растворитель, кислота и температура проведения процесса.

3. Разработан новый способ превращения солей вердазилия в вердазильные радикалы и изучены их электрохимические свойства.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

– впервые получены и охарактеризованы соли триарилвердазилия с широким и разнообразным набором заместителей в ароматических кольцах, в том числе биядерные соли, содержащих в своем составе фрагменты *n*-фенилена и бифенила;

– разработан новый способ превращения солей вердазилия в радикалы Куна при действии NH_4OH и *D*-глюкозы;

– получена и охарактеризована серия новых вердазильных моно- и бирадикалов, в том числе, содержащих в своем составе фрагменты *n*-фенилена и бифенила;

– методом цикловольтамперометрии изучены электрохимические свойства ряда синтезированных вердазильных радикалов и установлена корреляция «структура–значение потенциала» для катодного и анодного процессов, что позволяет осуществлять направленный дизайн триарилвердазильных радикалов с рекордными значениями «электрохимической щели»;

– в процессе выполнения диссертационной работы получено, выделено и охарактеризовано более 95 новых соединений.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационного исследования были использованы и модифицированы описанные в литературе: метод синтеза формазанов реакцией солей арендиазония с фенилгидразонами ароматических альдегидов, циклизация 1,3,5-триарилформазанов в соли вердазилия при действии формальдегида в кислой среде и их последующее превращение в вердазилилы. Модификация

проводилась с целью повышения выхода и чистоты конечных продуктов и расширения их применимости реакции на производные с электроноакцепторными заместителями. Выделение и очистку продуктов проводили методами осаждения, экстракции, флеш-хроматографии, перекристаллизации. Для установления структуры впервые синтезированных соединений использовали физические методы анализа: УФ, ИК, ЭПР, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия, циклическая вольтамперометрия и элементный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Возможность получения моноядерных солей триарилвердазилия, содержащих электроноакцепторные группы в бензольных кольцах.
2. Возможность получения двух типов биядерных солей вердазилия: первый тип – производные, полученные на основе фенилгидразона терефталевого альдегида и солей арендиазония, содержащих в своем составе различные по электронному влиянию группы и имеющие в качестве спейсера *n*-фениленовый фрагмент; второй тип – производные, полученные на основе диазониевой соли бензидина и фенилгидразонов *n*-замещенных бензальдегидов, содержащих в качестве спейсера 4,4'-бифенильный фрагмент.
3. Новый способ превращения солей вердазилия в вердазильные радикалы при действии на них водного раствора аммиака и *D*-глюкозы. Получение с использованием данного способа моно- и бирадикалов, содержащих в своем составе различные заместители.
4. Результаты исследования электрохимических свойств, полученных вердазильных радикалов с выходом на практический результат – возможность использования вердазильных радикалов в качестве электроактивных компонентов для органических аккумуляторов (ОА).
5. Корреляция типа «структура–значение потенциала» для катодного и анодного процесса, изучение которой дает возможность целенаправленно предложить замещенные триарилвердазильные радикалы с рекордными показателями значения «электрохимической щели».

Личный вклад. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Регистрация и интерпретация спектров ЭПР проводилась совместно с к.ф.-м.н. Янценом Н.В. (кафедра экспериментальной и теоретической физики МГУ им. Н.П. Огарёва).

ЯМР спектры регистрировались к.х.н. Петровым П.С. и ведущим инженером Калязиным В.А. (кафедра органической химии МГУ им. Н.П. Огарёва).

ИК спектры записаны ведущим инженером Хлучиной Н.А. (кафедра органической химии МГУ им. Н.П. Огарёва).

УФ спектры регистрировались лично автором.

Регистрация данных циклической вольтамперометрии и их интерпретация проводилась к.х.н. Долгановым А.В. (кафедра неорганической и аналитической химии МГУ им. Н.П. Огарёва).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных физико-химических методов установления строения синтезированных продуктов, их согласованностью с имеющимися литературными данными.

Основное содержание работы опубликовано в 9 статьях и 6 сборниках тезисов. Результаты исследований были представлены на следующих конференциях:

- VI Международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения» (2020 г., Уфа);
- XLVIII и L Огарёвские чтения (2020 г., 2021 г., Саранск);
- V и VII Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (2020 г., 2022 г., Уфа);

- Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF-2022) (2022 г., Нижний Новгород).

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, которые входят в перечень ВАК РФ:

1. Кострюков С.Г. Триарилвердазильные радикалы как перспективные редокс-активные компоненты органических аккумуляторов / С.Г. Кострюков, О.Ю. Черняева, **А.Ш. Козлов**, Б.С. Танасейчук, М.К. Прянишникова, А.А. Буртасов // Изв. АН Сер. Хим. – 2019. – Т. 2019, № 7. – Р. 1321–1329.

2. Кострюков С.Г. Синтез и электрохимические свойства 2-(4-R1-фенил)-6-(4-R2-фенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-илов / С.Г. Кострюков, М.К. Прянишникова, **А.Ш. Козлов**, Е.В. Крайнов, О.Ю. Черняева, Ахматова, Ю.И. Люкшина // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90, № 3. – Р. 353–364.

3. Кострюков С.Г. 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 // Известия Высших Учебных Заведений. Серия «Химия и Химическая технология». – 2021. – Т. 65, № 5. – С 4–11.

4. Кострюков С.Г. Синтез симметричных биядерных перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния / С.Г. Кострюков, **А.Ш. Козлов**, Д.А. Краснов, А.А. Буртасов, П.С. Петров, В.С. Тезикова, А.Ю. Асфандеев, Т.Д. Идрис // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, № 4. – Р. 531–538.

5. Кострюков С.Г. Синтез 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенилформазапов) и перхлоратов 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) / С.Г. Кострюков, В.С. Тезикова, **А.Ш. Козлов**, Ю.Ю. Мастерова, Т.Д.И. Идрис, Д.Х.К. Алалван // Журнал органической химии. – 2021. – Т. 57, № 10. – С. 1403–1412.

6. Кострюков С.Г. Синтез трифлатов 3-арил(пиридин-4-ил)5-фенил-1-(4-R-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния и 6-арил(пиридин-4-ил)-4-фенил-2-(4-R-фенил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинилов / С.Г. Кострюков, **А.Ш.**

Козлов, И.А. Конушкин, А.Ю. Асфандеев, К.В. Саврасов, Н.В. Янцен // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92, № 5. – С. 724–734.

7. Кострюков С. Г. Модифицированный метод синтеза 1-(4-R1-фенил)-3-(4-R2-фенил)-5-фенилвердазилов / С.Г. Кострюков, **А.Ш. Козлов**, И.А. Конушкин, Д.А. Краснов, Н.В. Янцен // Журнал органической химии. – 2022. – Т. 58, № 10. – С. 1080-1087.

Структура и объём работы. Диссертационная работа содержит 175 страниц, включая 8 рисунков и 5 таблиц, и состоит из трёх глав. В первой главе представлен аналитический обзор по методам синтеза, химическим свойствам и областям применения вердазильных радикалов. Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов. В третьей главе приведены описания экспериментальных методик и характеристики полученных веществ. Рукопись завершается выводами и библиографией, содержащей 143 источника.

Соответствие диссертации паспорту специальностей. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.3 – «Органическая химия» в п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», в п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», в п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»».

Работа выполнена в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) «Создание новых молодежных лабораторий», а также при поддержке гранта РФФИ 18-43-130002 р_а.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

ВЕРДАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Вердазильные радикалы представляют собой многочисленную группу стабильных азотцентрированных радикалов, которые как было сказано во введении можно разделить на три типа: вердазины Куна (I), оксOVERдазины (II) и гетерOVERдазины (III), содержащие атомы фосфора или бора (схема 1.1).

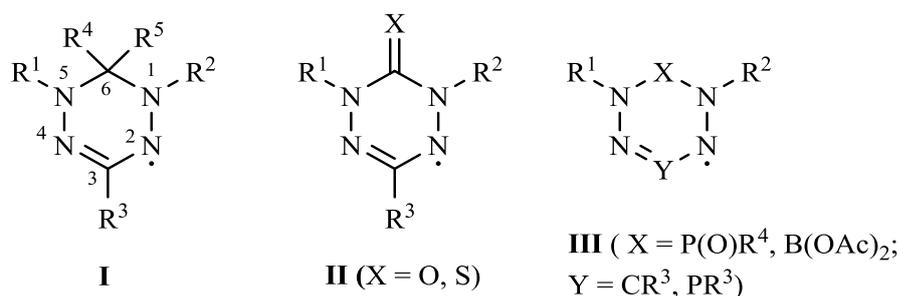


Схема 1.1

Данный литературный обзор в основном посвящен вердазилам Куна, при этом основное внимание уделено методам получения, химическим свойствам и прикладным аспектам практического применения данных соединений.

1.1 Методы синтеза вердазильных радикалов Куна

Впервые вердазильные радикалы были получены Куном и Тришманом [1] реакцией соответствующих формазанов с различными алкилирующими реагентами (схема 1.2):

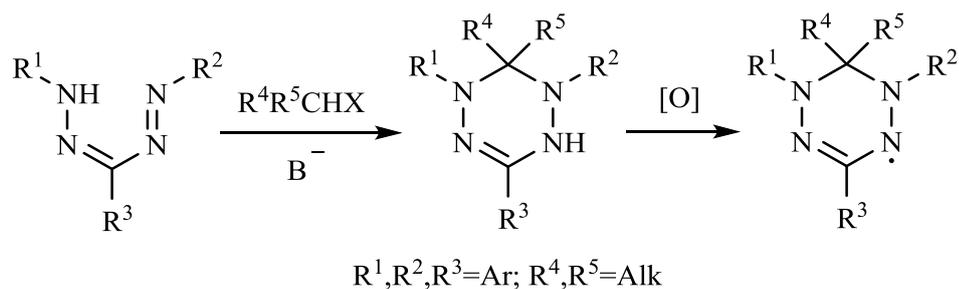


Схема 1.2

Интересно, что эти радикалы не упоминались до 1964 года, несмотря на то, что исходные формазаны были известны уже более 70 лет назад и даже производились в промышленных масштабах, как один из прекурсоров восстановительных индикаторов [2].

Классическим способом получения вердазилов является алкилирование 1,3,5-трифенилформазана диметилсульфатом в диметилформамиде в присутствии оксида бария [1] (схема 1.3):

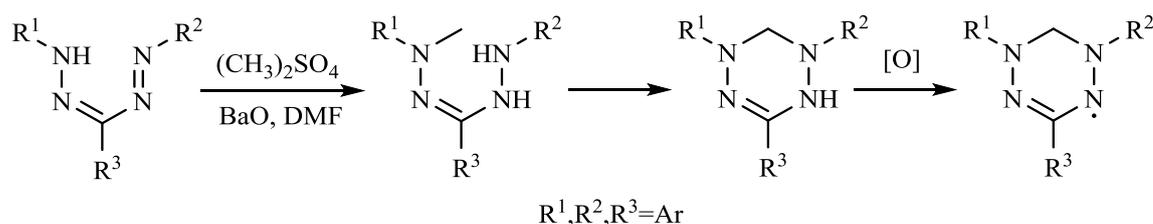


Схема 1.3

Образовавшийся N-метилформазан самопроизвольно циклизуется в лейковердазил, который может окисляться в радикал в присутствии кислорода воздуха, соответственно радикал можно получать в одну стадию без выделения промежуточных продуктов. В дальнейшем стали использоваться различные окислители, например: диоксид свинца или гексацианоферрат калия [1,2].

Однако N-метилформазан все же был получен в этих условиях с количественным выходом при пропускании через реакционную смесь инертного газа, например, азота. Однако, если прекратить пропускание азота и обеспечить доступ кислорода к реакционной смеси, то лейковердазид очень быстро превращается в радикал.

Кун не остановился на использовании диметилсульфата и применил ряд других алкилирующих реагентов, таких как, этилийодид, бензилбромид, *n*-бромбензилбромид. Получение из них соответствующих радикалов не представляло проблем. Использование в этой роли *трет*-бутилбромида приводило к образованию N-алкильного производного, из которого радикал не был получен.

Реакцией трифенилформаза с бромдифенилметаном был получен пентафенилзамещенный вердазильный радикал [4] (схема 1.4):

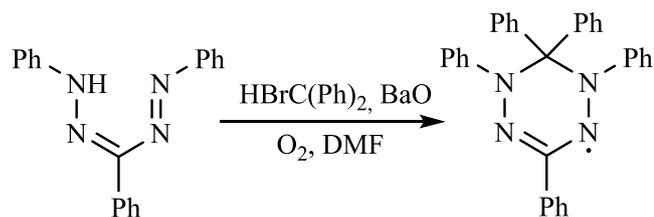


Схема 1.4

Более подробное изучение циклизации формазапов, которая формально является реакцией алкилирования $-N=N-$ связи показало, что N-алкилформаза с объемной группой (фенил, *трет*-бутил) у C³ практически моментально превращаются в лейковердазины [5-7], а формаза с небольшими заместителями у центрального углеродного атома циклизуются только при 100 °С [5]. Это связано с пространственными затруднениями и *транс-анти-син*-изомеризацией формазапов (схема 1.5):

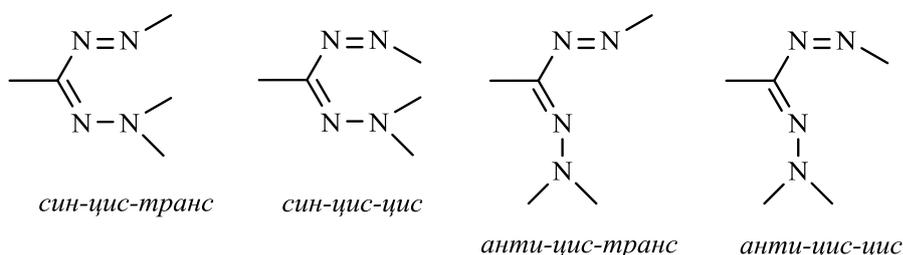


Схема 1.5

При объемном заместителе формаза находится преимущественно в *транс-син*-конфигурации, с образованием сильной внутримолекулярной водородной связи, что способствует его циклизации до лейковердазила. При небольшом заместителе формаза находится в *транс-анти*-конфигурации и для дальнейшей циклизации он должен в начале изомеризоваться в *транс-син*-изомер.

Модифицированный способ аклилирования формазапов предложил Катрицкий [8]. В первом случае для превращения формаза в соответствующий анион использовалась смесь BaO/Ba(OH)₂ · H₂O в ДМФА.

Образование аниона проходила на поверхности катализатора, что сильно тормозило процесс и требовало использования большого избытка катализатора. Для перевода смеси гидроксида и оксида бария в реакционную смесь использовали дициклогексано-18-краун-6-эфир. После этого к реакционной смеси добавляли алкилгалогенид и при последующем нагревании быстро образовывался лейковердазил, который окисляли током кислорода воздуха в соответствующий радикал (схема 1.6):

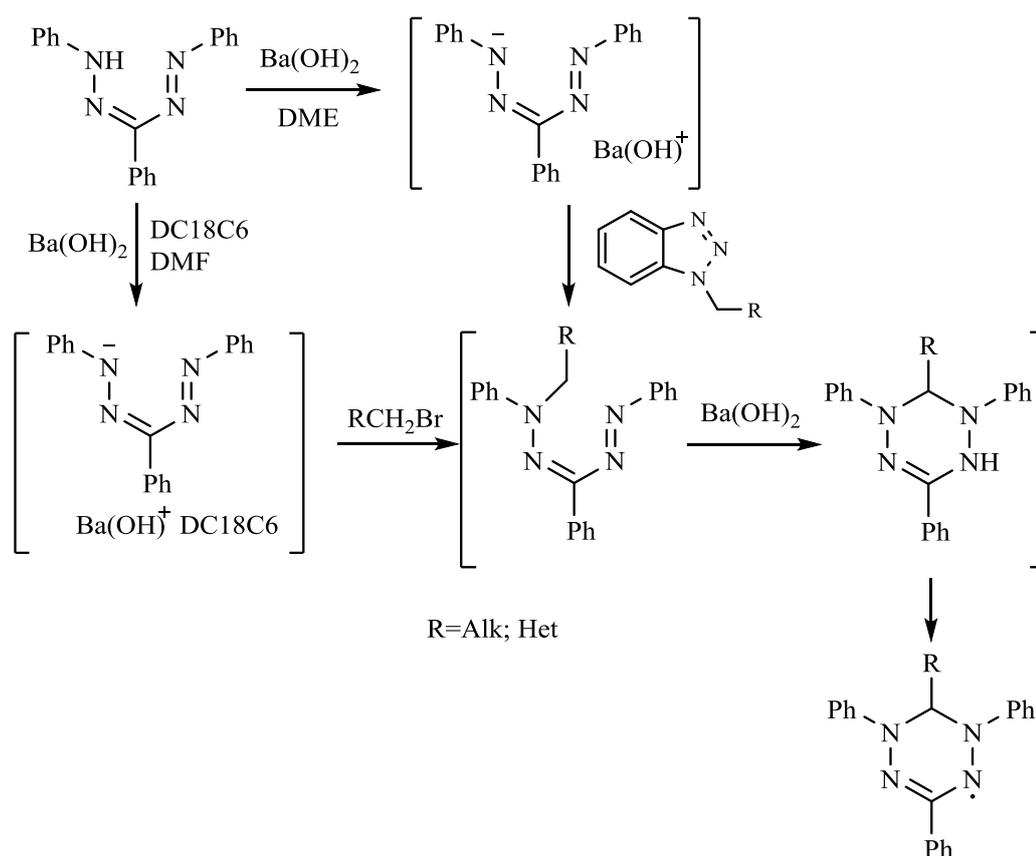


Схема 1.6

Предложенный способ получения вердазильных радикалов позволяет также ввести в положение 6 вердазильного цикла различные гетероциклические заместители.

Циклизация N-алкилформазанов может протекать и в сильнощелочной среде [3] (схема 1.7):

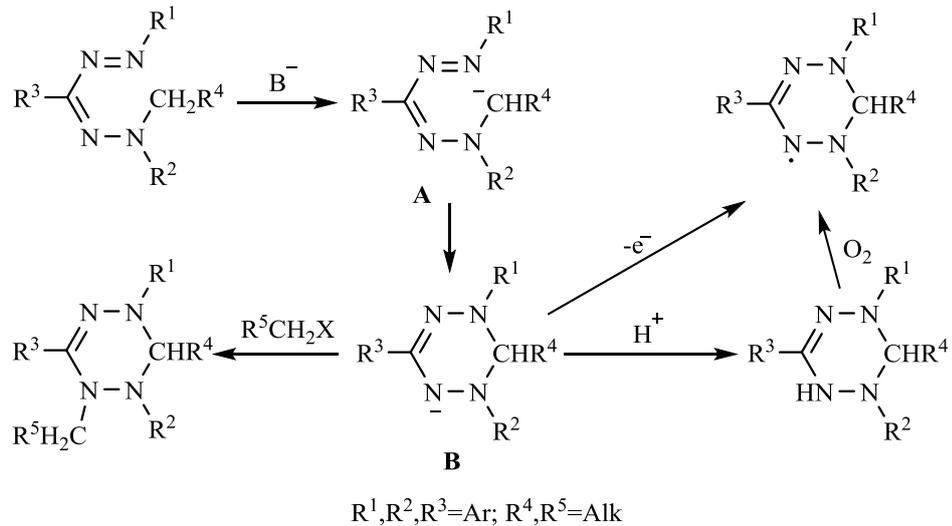


Схема 1.7

При действии основания на формазан образуется карбанион **A**, который циклизуется и образует вердазилат-анион **B**, который в свою очередь окисляется в вердазильный радикал.

Одним из наиболее распространенных способов получения вердазилов является взаимодействие формазанов с алифатическими альдегидами в кислой или щелочной среде [3,8] (схема 1.8):

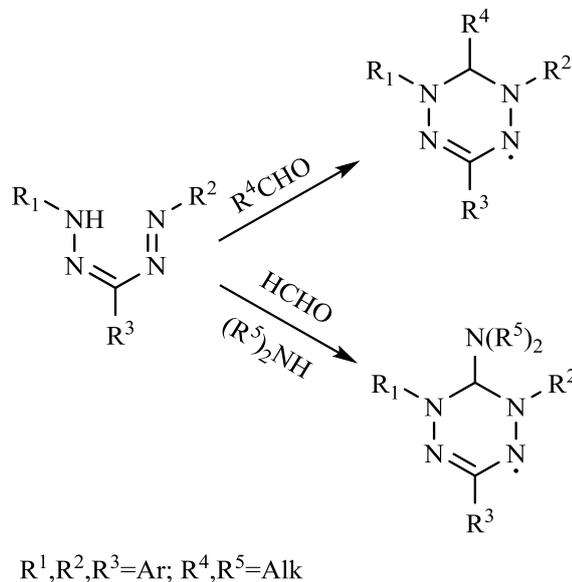


Схема 1.8

Использование ароматических альдегидов не приводит к получению желаемых радикалов. Это связывают с механизмом реакции, в котором

формальдегид играет роль восстановителя окситетразинового производного (схема 1.9):

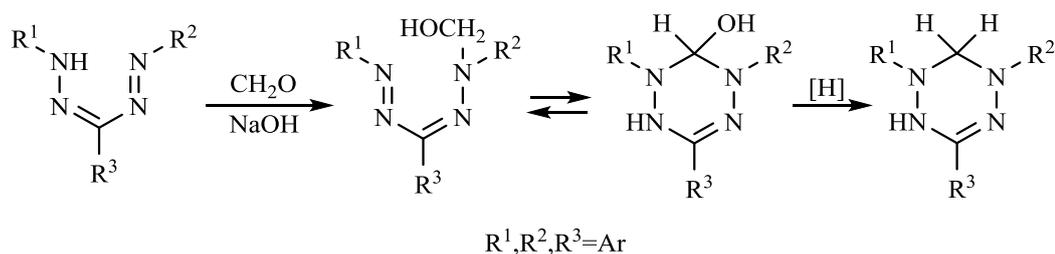


Схема 1.9

Также на восстановительную роль формальдегида указывает его расход в реакции: на 1 моль формазана требуется 2 моля альдегида [9].

Например, этим способом был получен тетразолилсодержащий вердазил [10] (схема 1.10):

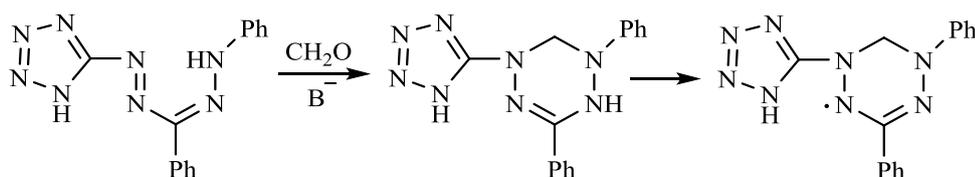


Схема 1.10

В данном превращении формазан реагирует в щелочной среде в формальдегидом с образованием лейкооснования, которое окисляется в вердазил диоксидом свинца. Однако, если диоксид свинца будет взят в избытке или при излишней выдержке реакционной смеси радикал легко окисляется до бетаина, при этом наблюдается переход окраски от зеленой в темно-фиолетовую [11] (схема 1.11):

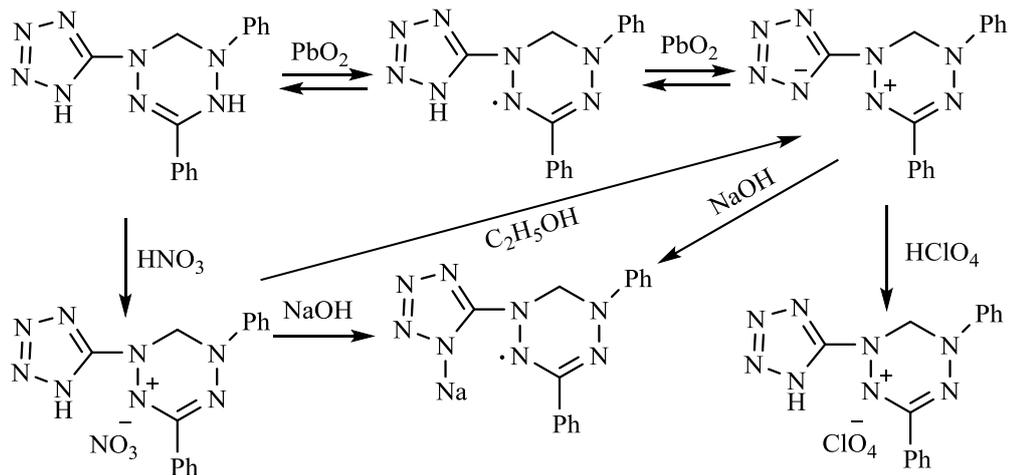


Схема 1.11

Добавлением щелочи к бетаину можно легко добиться его перехода в натриевую соль вердазила, а реакцией с хлорной кислотой можно получить тетразиниевую соль. Чтобы предотвратить переход радикала в бетаин был получен формазан, содержащий остаток тетразола с метильной группой у первого атома азота, который аналогично вышеприведенному примеру при окислении диоксидом свинца превращался в вердазильный радикал [12]. Получившийся тетразинильный радикал уже не переходит в бетаин, однако при нагревании в растворе разрушается с сопутствующим разрывом N-N связи, последующей рециклизацией и образованием триазольного производного [13] (схема 1.12):

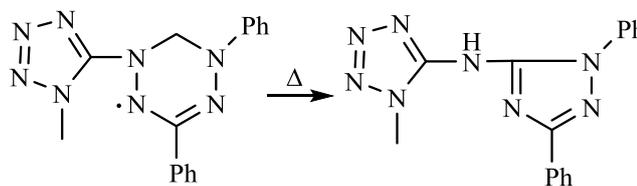


Схема 1.12

Примечательно, что как раз наличие метильного фрагмента и является причиной неустойчивости вердазила, которая обусловлена стерическим эффектом метильной группы деформирующим тетразиниевое кольцо.

По мнению Полумбрика [3] циклизация формазанов альдегидами в кислой среде является наиболее общим и удобным способом получения

вердазилов. На первой стадии реакцией формазанов с альдегидом образуется тетразиниевая соль, которая восстанавливается в щелочной среде в радикал (схема 1.13):

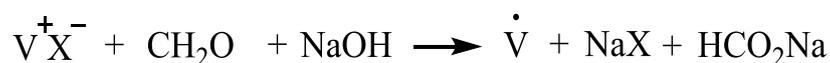


Схема 1.13

Механизм образования вердазильных солей до конца не доказан, но предполагается, что протонированный формальдегид вступает в реакцию с формазаном с образованием N-гидроксиметилтетразапентаденилиевого катиона, который при дегидратации дает катион **A** [14] (схема 1.14):

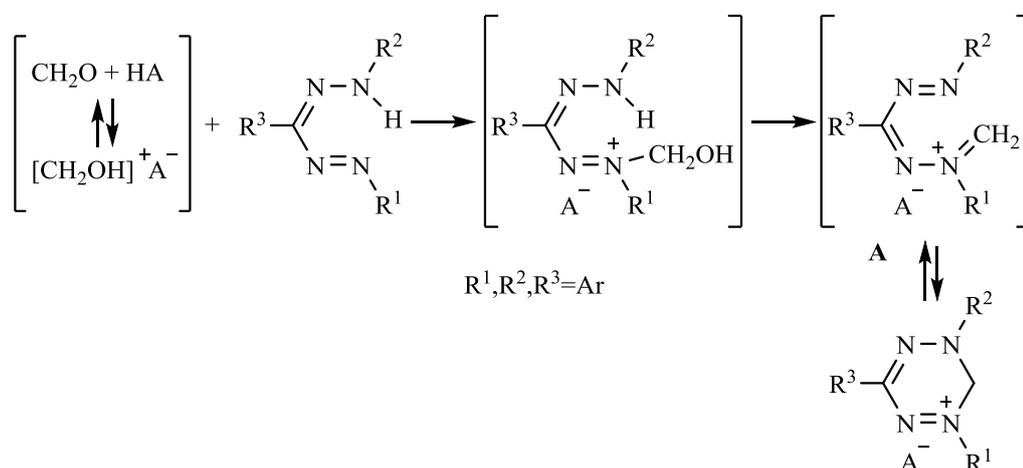


Схема 1.14

Равновесие между циклической и ациклической формой объясняет высокую реакционную способность катионов вердазилия и последующее образование соединений с открытой структурой.

Одной из модификаций этого метода является получение тетразиниевой соли в двухфазной среде вода/хлороформ, при последующей обработке которой смесью аммиака с L-аскорбиновой кислотой образуется вердазильный радикал [14] (аскорбиновая кислота выступает в этой реакции в роли восстановителя) (схема 1.15):

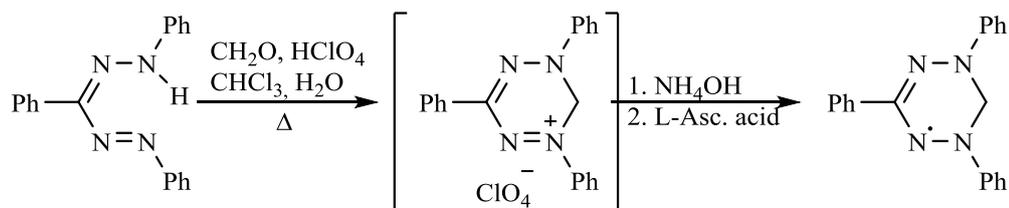


Схема 1.15

По этой же методике Катрицким были синтезированы поданды с вердазильными концевыми группами [15] (схема 1.16):

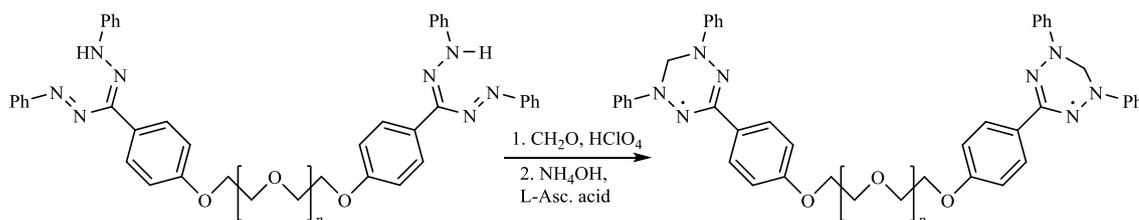


Схема 1.16

При использовании в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора были получены и другие интересные бис-вердазилы [16] (схема 1.17):

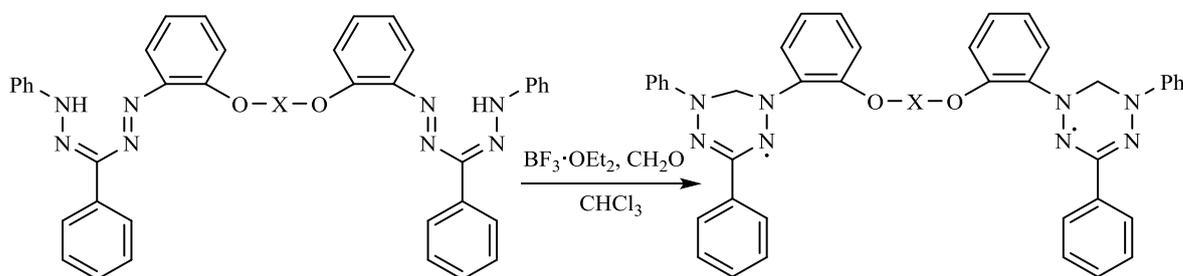


Схема 1.17

Из формазана, содержащего формамидный фрагмент, был получен соответствующий вердазил, который по реакции с дифосгеном был превращен в изонитрильное производное, которое способно полимеризоваться под действием хлорида никеля в радикальный полимера [17] (схема 1.18).

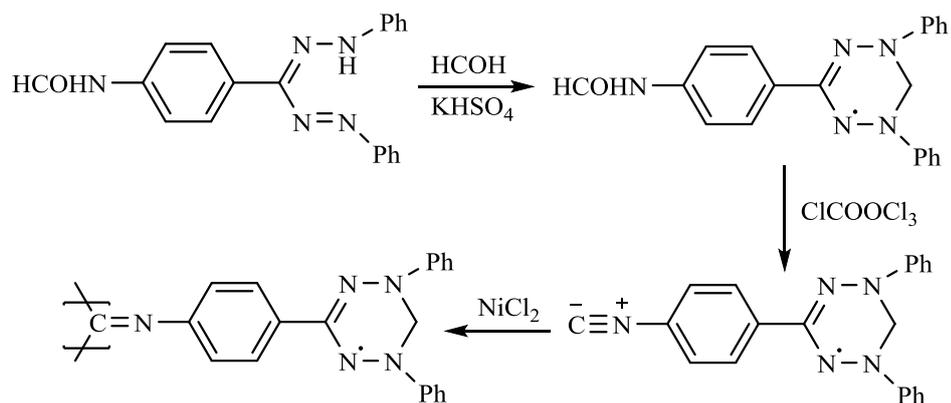


Схема 1.18

Термическая циклизация N-алкилформазапов является многостадийным процессом и, что интересно, нерадикальным процессом [18] (схема 1.19):

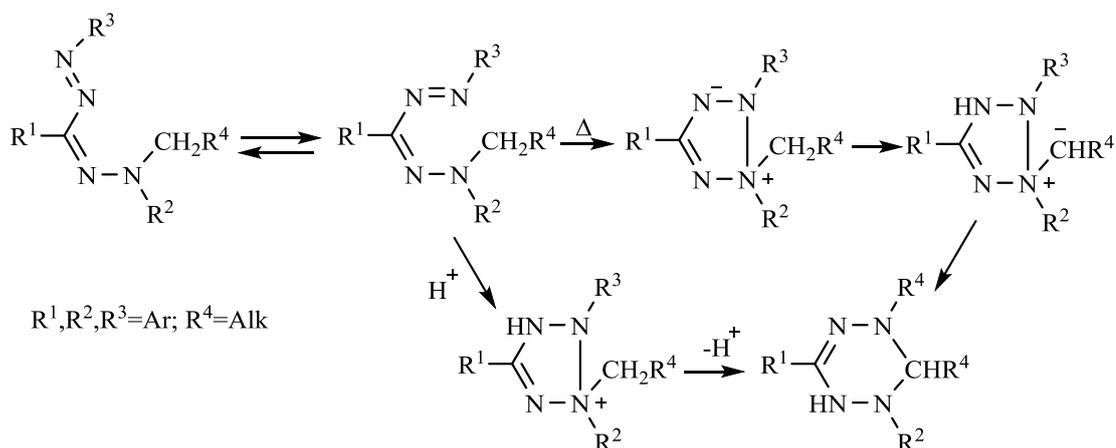


Схема 1.19

Из *транс-син*-формазапов образуется цвиттер-ион, который превращается в изомерный илид и далее посредством перегруппировки Стивенса в лейковердазил.

Также в качестве катализатора подобных процессов можно использовать различные минеральные кислоты и кислоты Льюиса. В этом случае наблюдаются схожие закономерности, как и с циклизацией в щелочной среде [19].

Трифенилвердазил, кроме того, может быть получен обработкой тетразолиевых солей диазометаном [20] (схема 1.20):

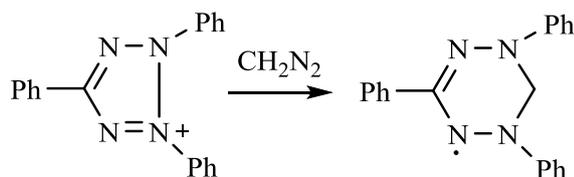


Схема 1.20

При использовании диазометана в качестве алкилирующего реагента для формазана с бензотиазольной группой был получен соответствующий вердазильный радикал (схема 1.21):

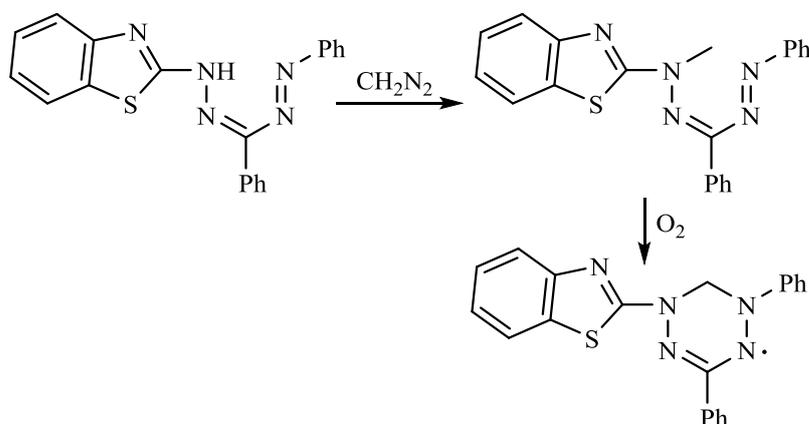


Схема 1.21

Весьма интересным способом китайскими учеными был получен лейковердазил **1** [21] (схема 1.22):

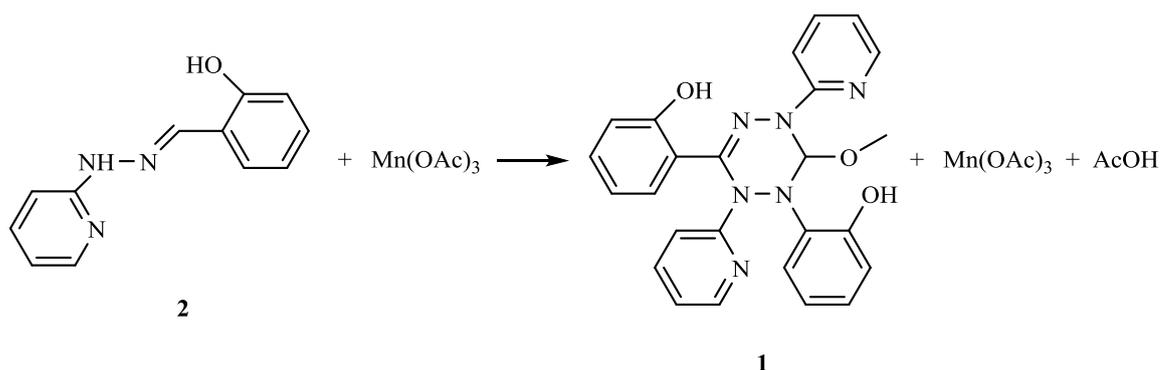
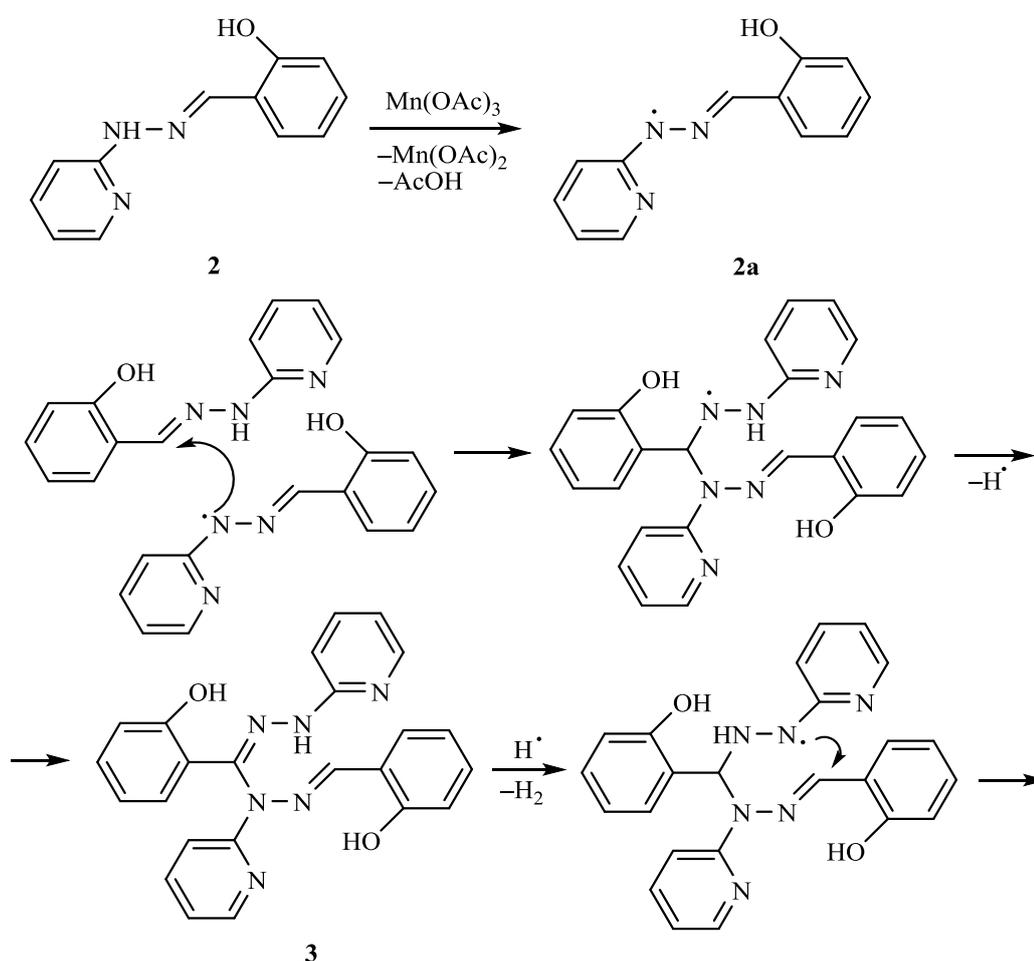


Схема 1.22

Механизм данного превращения предполагает окисление исходного гидразона **2** в радикал **1**, который атакует вторую молекулу гидразона по C=N связи с образованием нового радикала **2a**. Данный интермедиат теряет

атом водорода с образованием нейтральной молекулы **3**, а затем и циклического радикала **3a**, который подвергается 1,2-радикальной миграции арила с образованием углеродцентрированного радикала **3b**. Радикал **3b** подвергается метоксилированию с образованием соответствующего лейковердазила **52**. Этот способ представляет лишь научный интерес, из-за узкой применимости окислительной циклизации в присутствии солей марганца (III) и отсутствии выбора исходных соединений (схема 1.23).



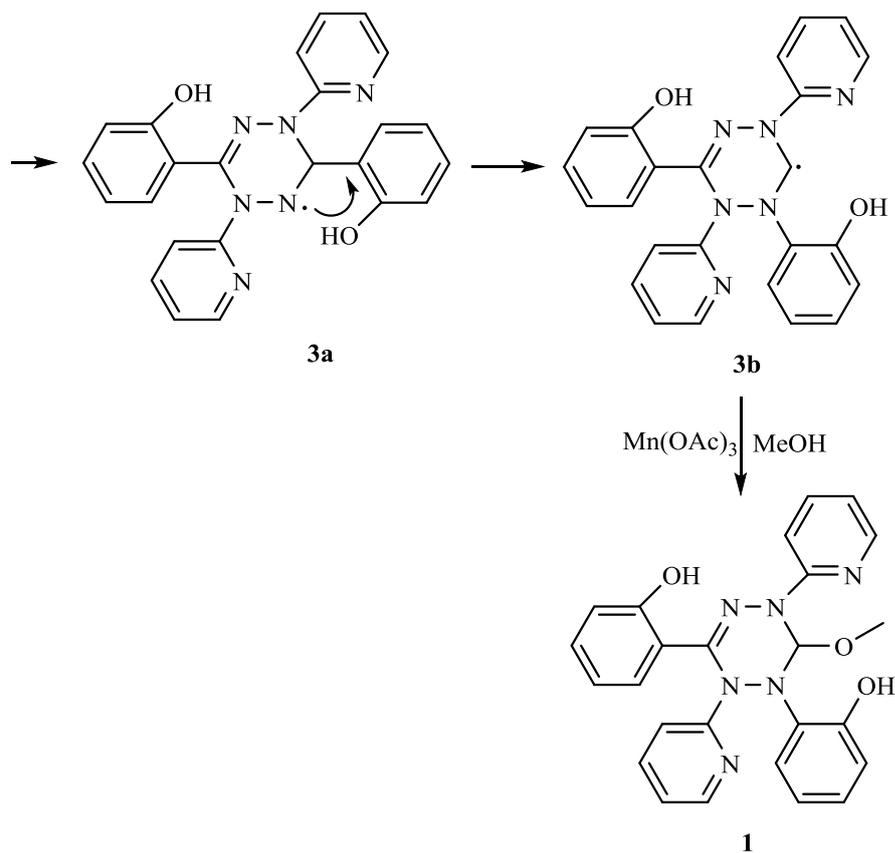


Схема 1.23

Если говорить про радикалы второго типа, то первый 6-оксовердазил был синтезирован Нойгебауэром и сотр. [22] на несколько десятилетий позже вердазила Куна. В качестве исходных соединений в синтезе 6-оксовердазилов используют алкилгидразины, которые по реакции с бензальдегидом превращают в соответствующие гидразоны, которые затем реакцией с фосгеном превращают в карбогидразиды. После удаления бензилиденной группы получают 2,4-дизамещенные бис-карбогидразиды, конденсация которых с альдегидами различной природы приводит к лейкооснованиям. Лейкооснования легко окисляются действием различных окислителей (диоксид свинца, перйодат натрия, гексацианоферрат калия) в 6-оксовердазилы (схема 1.24):

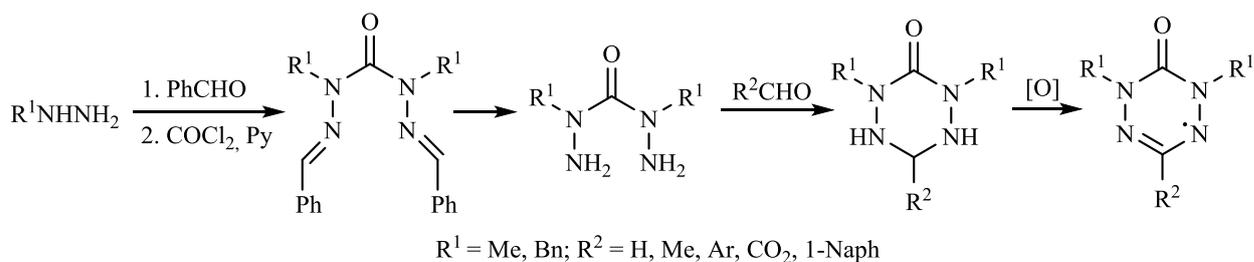


Схема 1.24

Этим же способом были получены бис-оксовердазилы (схема 1.25):

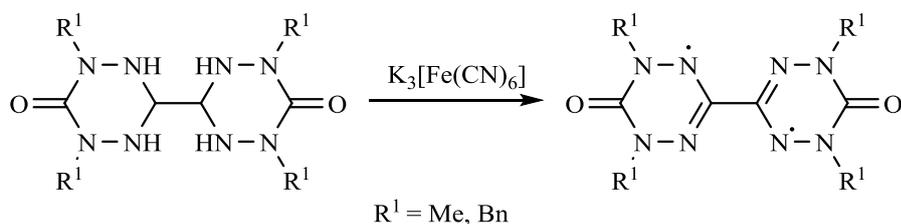


Схема 1.25

Модификация этого метода подразумевает замену фосгена на «трифосген» (бис-(трихлорметил)карбонат), который более прост в использовании и дает возможность получать бис-гидразиды из моноалкилгидразидов с отличными выходами [23].

Именно этим способом были получены 1,5-диметил-6-оксовердазильные радикалы, содержащие в качестве заместителей 2-пиридиновое и 4,6-диметил-2-пиримидиновое кольца (схема 1.26) [23]:

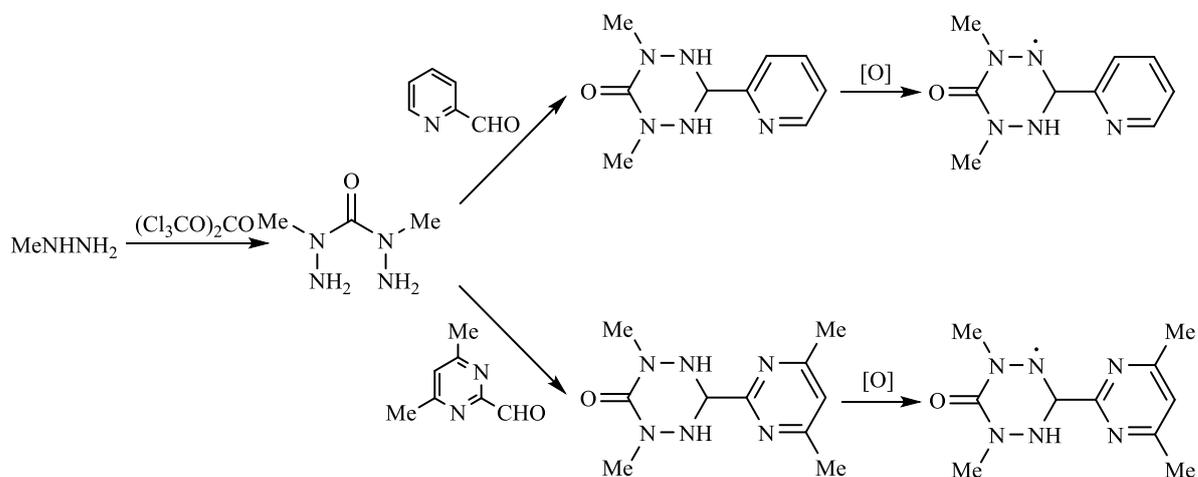


Схема 1.26

Однако использование для окисления лейкооснований, содержащих гетероциклические фрагменты, стандартных реагентов, таких как диоксид свинца или гексацианоферрат калия, не приводили к получению радикалов, так как вместо них образовывались координационные соединения металлов с тетразиновой системой. Именно это обстоятельство побудило использовать в качестве окислителя периодат натрия, что позволило получить пиримидиновый оксовердазил, который был выделен в индивидуальном состоянии и охарактеризован. Однако пиридиновый оксовердазил получить в индивидуальном виде не удалось, так как все попытки очистить этот радикал кристаллизацией или хроматографией неизбежно приводили к его превращению в соответствующий тетрагидротетразин (лейковердазил). Как известно, радикалы вердазильного ряда очень устойчивы: их можно очищать, обрабатывать и хранить неограниченное время без разложения. В этом контексте наблюдаемая нестабильность пиридинзамещенного радикала удивительна и недостаточно понятна.

Главной проблемой методов синтеза 6-оксовердазилов является весьма ограниченный ряд получаемых бис-гидразидов (на тот момент времени были получены только производные с метильной и бензильной группами) [22].

Брук [24,25] несколько расширил ряд 6-оксовердазилов, получив 2,4-бис(изопропилгидразид). Наиболее важной отличительной особенностью данной методики от уже известных являлось использование защитной *трет*-бутоксикарбонильной группы (схема 1.27). Полученный «защищенный» гидразин реагировал с ацетоном, с последующим восстановлением *трет*-бутилоксикарбонилгидразона ацетона цианоборгидридом натрия по синтезу Каллабаретты [26] с получением Вос-защищенного изопропилгидразина в качестве основного продукта. После снятия защиты уже по известным методикам бис(изопропилгидразид) был превращен в N,N-ди(изопропил)-6-оксовердазил.

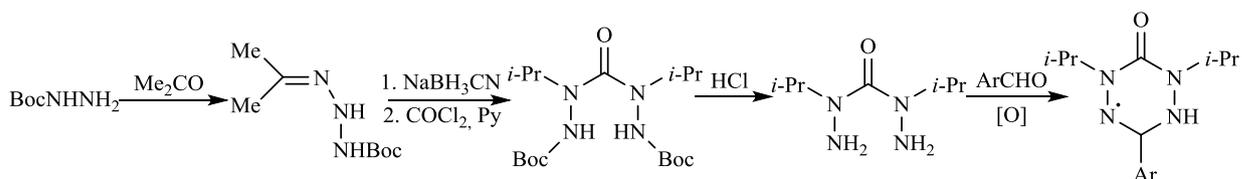


Схема 1.27

Уже в следующей модификации этих же авторов диизопропилкарбонигидразид реагировал с альдегидом, образующимся *in situ* из бисульфитного производного или ацеталя пропандиала. Так, например, был синтезирован следующий бис-вердазил (схема 1.28) [27]:

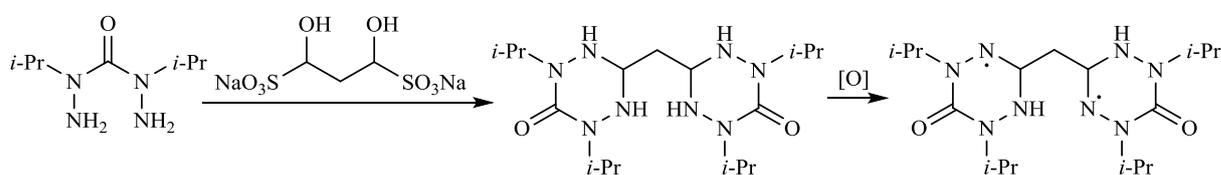


Схема 1.28

По-настоящему расширить ряд несимметричных оксовердазидов, содержащих различные заместители не только в положение 3, но и в положение 1 и 5 тетразинового кольца удалось в работах [28,29]. Гидразон, полученный в результате реакции конденсации между альдегидом и арилгидразином, вводят в реакцию с эквивалентом фосгена или трифосгена в присутствии триэтиламина. Промежуточный ион ациламмония, образующийся *in situ*, затем подвергают взаимодействию с Boc-защищенным алкилгидразином. Boc-группу удаляют кислотным гидролизом, и последующая реакция замыкания цикла дает желаемый тетразинанон (схема 1.29):

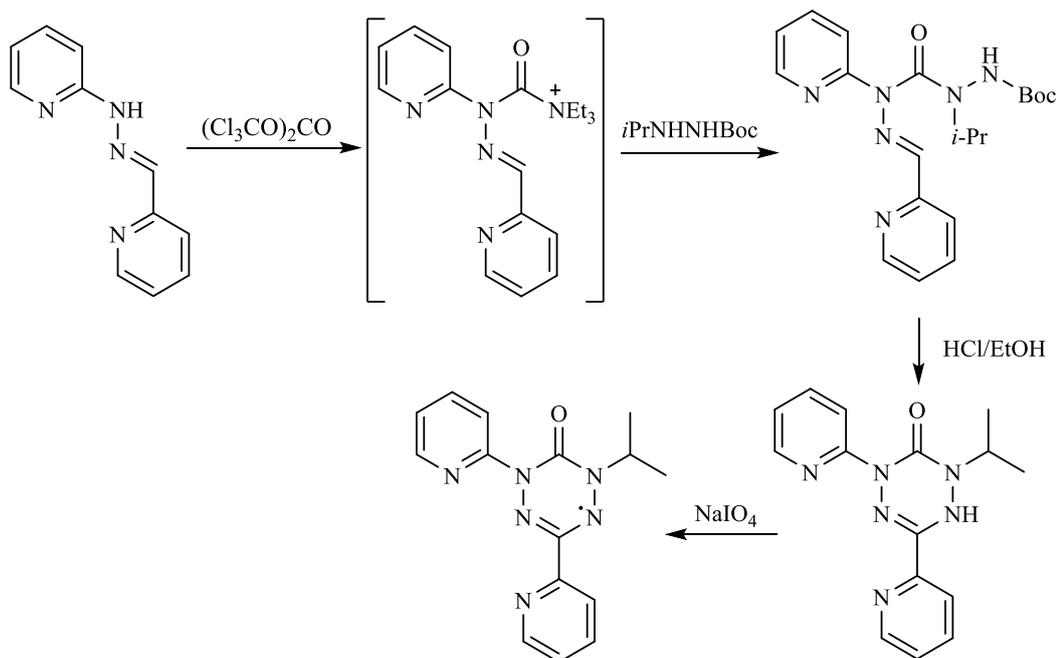


Схема 1.29

И все же лучшим способом получения несимметричных оксовердазидов можно считать метод, разработанный Джорджесом и сотр. [30,31]. В этом методе используется коммерчески доступный карбогидразид, аминогруппа в котором защищается конденсацией с арилальдегидом, на последующей реакции алкилирования одновременно вводится необходимый арильный заместитель в положение 3 тетразинового кольца. Затем проводится N-алкилирование полученного продукта соответствующим диалкилсульфатом (использования алкилиодидов не исключается) в присутствии гидрида натрия. Для получения несимметричных производных, алкилирование проводят поэтапно. Моноалкилированный карбогидразид менее реакционноспособен, чем сам карбогидразид, что позволяет получать моноалкилированные производные с высокой степенью чистоты. Затем получают диалкилпроизводное, метанолиз и замыкание тетразинового кольца которого приводят к лейкооснованию, при окислении которого получают оксовердазид (схема 1.30):

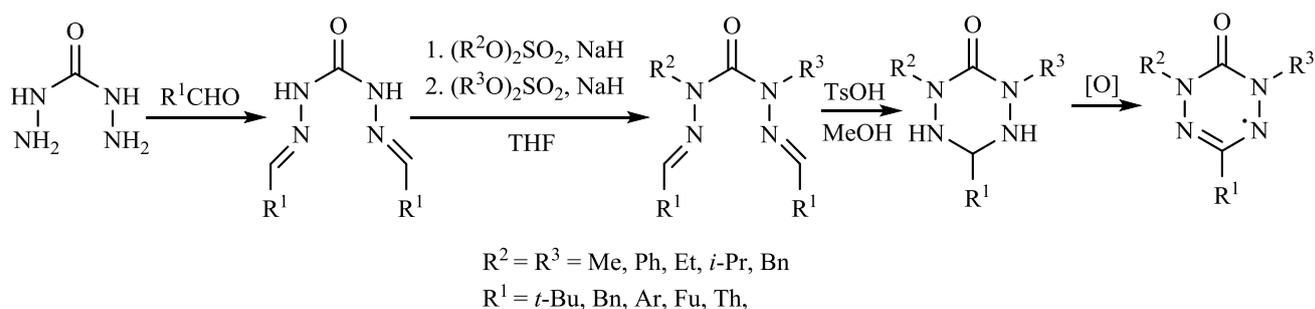


Схема 1.30

Описан синтез двух новых производных тетрагидрофульвалена (ТТФ), содержащих в качестве заместителя 1,5-диметил-6-оксовердазильный радикал [32,33] (схема 1.31). ТТФ-пиридиновый и бипиридиновый альдегиды получали катализируемой палладием реакцией кросс-сочетания между моно(трибутилстаннил)тетрагидрофульваленом и соответствующими формилпиридилгалогенидами. Полученные карбонильные соединения конденсацией с бис(1-метилгидразидом) угольной кислоты переводили в соответствующие 1,2,4,5-тетразаны. Окисление тетразанов 1,4-бензохиноном приводит к образованию донорных радикалов в виде комплексов 1 : 1 с гидрохиноном.

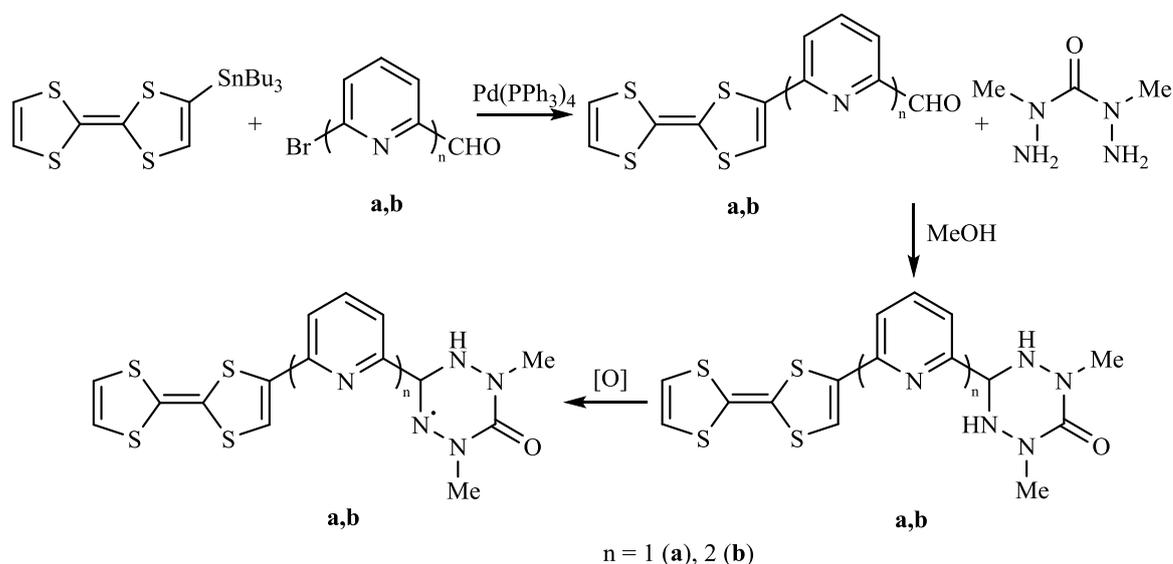


Схема 1.31

Полученные соединения интересны, прежде всего, как молекулы, которые могут обладать сразу несколькими полезными свойствами, такими

как электропроводность и магнетизм. Синтез таких соединений является крайне непростой задачей, причем комбинация полезных свойств обязательно приведет к их синергии, в большинстве случаев они будут конкурировать друг другом с преобладающим влиянием одного из них [34,35].

Группа японских ученых [36-40] получали и исследовали магнитные свойства 6-оксовердазильных радикалов, в котором в качестве функциональной группы присутствуют различные сопряженные фрагменты (схема 1.32):

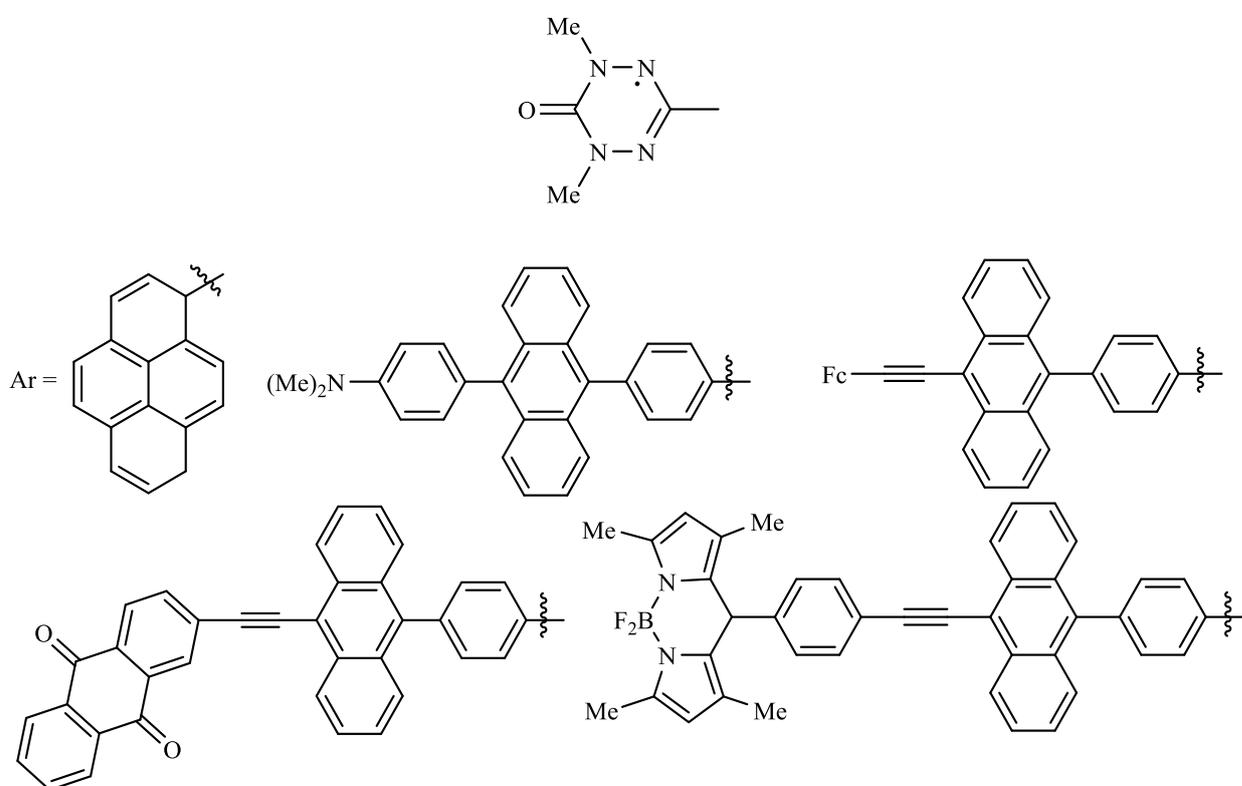


Схема 1.32

Полученные сопряженные системы использовались для фотоиндуцированного выравнивания спинов и фотоконтроля магнетизма.

Продолжая тему молекул, содержащих помимо тетразинового дополнительный гетероциклический фрагмент, стоит упомянуть о синтезе 6-оксовердазилов, сопряженных с N-замещенным сидноном [41] (схема 1.33):

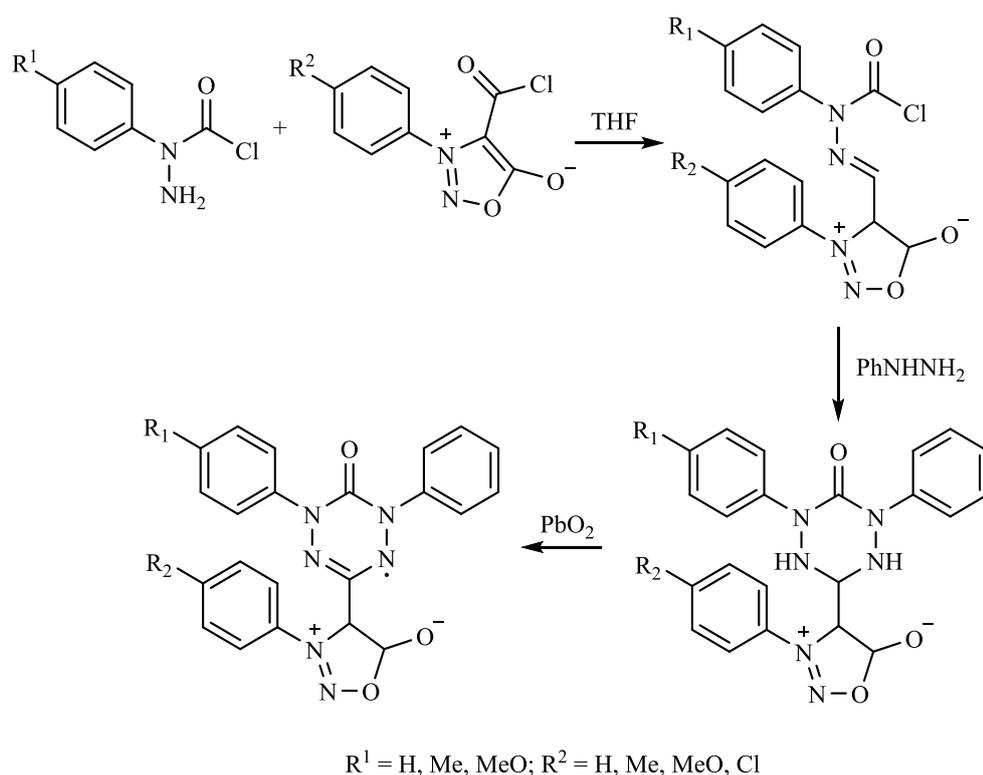


Схема 1.33

Таким образом, анализ литературы показывает, что в настоящее время существует несколько подходов к синтезу вердазильных радикалов, содержащих в своем составе различные фрагменты.

1.2 Электрохимические свойства и влияние заместителей на окислительно-восстановительные потенциалы вердазильных радикалов

Изучение реакций одноэлектронного переноса очень важно с точки зрения фундаментальной органической и биологической химии, так как огромное количество биохимических реакций включает в себя стадию одноэлектронного переноса. Для вердазильных радикалов и их катионов данные реакции наиболее характерны, вследствие их низкого окислительно-восстановительного потенциала.

Вердазильные радикалы способны как присоединять, так и отдавать электрон, переходя в анион или катион соответственно (схема 1.34):

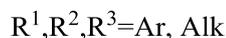
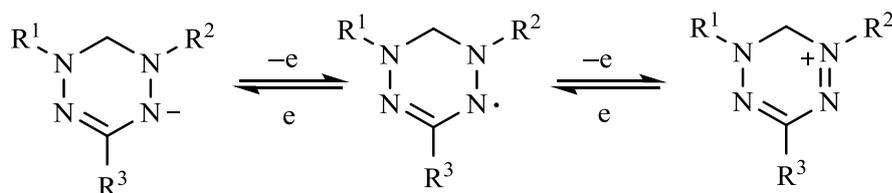
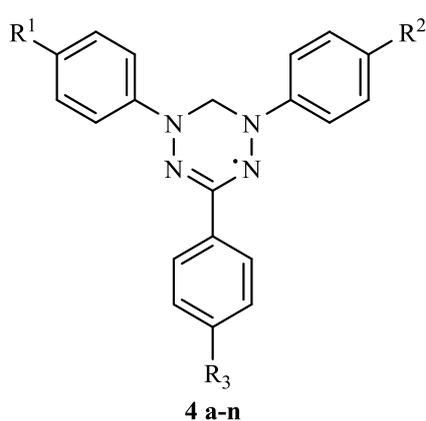


Схема 1.34

При использовании циклической вольтамперометрии были получены данные об окислительно-восстановительных потенциалах вердазильных радикалов [9].

Потенциалы окисления вердазилов Куна находятся в диапазоне от $-0,39$ до $-0,15$ В, что делает их хорошими донорами электронов (фактически некоторые вердазилы являются донорами электронов в комплексах с переносом заряда [42]) (схема 1.35).



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
a	H	H	H	h	Me	Me	H
b	OMe	OMe	Me	i	Me	Me	Cl
c	Me	Me	Me	j	Me	Me	CN
d	H	H	Me	k	Me	Me	NO ₂
e	Cl	Cl	Me	l	Me	Me	CF ₃
f	CN	CN	Me	m	CF ₃	CF ₃	Me
g	Me	Me	OMe	n	NO ₂	NO ₂	Me

Схема 1.35

Восстановление этих радикалов происходит при достаточно высоких потенциалах (от $-1,14$ до $-1,33$ В). Эффекты заместителей качественно предсказуемы. Например, ряд **4b-4c-4d-4e** состоит из вердазилов с одной и той же метильной группой R³ и все более электроноакцепторными заместителями R² (OMe, Me, H, Cl). Потенциалы окисления в этом ряду возрастают от $-0,39$ В для R¹, R² = OMe и R³ = Me до $-0,15$ В для R¹, R² = Cl и R³ = Me, в диапазоне почти 250 мВ (таблица 1.1). Для сравнения, электрохимические исследования 4-(*n*-фенилзамещенных)-1,2,3,5-

дитиадиазолильных радикалов показали диапазон менее 100 мВ для более широкого диапазона донорно-акцепторных заместителей, хотя в этих соединениях заместители имеют меньшее влияние на окислительно-восстановительную способность, поскольку атомы углерода радикального кольца лежит в узловой плоскости [44,45].

Таблица 1.1 – Электрохимические потенциалы вердазилов **4 a-n**

	E_{ox}	E_{red}	E_{cell}		E_{ox}	E_{red}	E_{cell}
4a	-0.22	-1.23	1.01	4h	-0.26	-1.26	1.00
4b	-0.39	-1.33	0.94	4i	0.44	-0.94	1.38
4c	-0.31	-1.29	0.99	4j	0.27	-1.28	1.55
4d	-0.24	-1.26	1.02	4k	0.18	-1.38	1.56
4e	-0.15	-1.14	0.98	4l	0.20	-1.36	1.55
4f	-0.30	-1.26	–	4m	0.24	-1.25	–
4g	-0.29	-1.27	0.98	4n	0.23	-1.13	1.54

Потенциалы восстановления также следуют ожидаемой тенденции и варьируются от низкого значения $-1,33$ В для **4b** до высокого значения $-1,14$ В для **4e**. Эффекты заместителей R^3 имеют меньшее влияние на потенциал, чем эффекты R^1 и R^2 : в серии при $R^1, R^2 = Me$, а $R^3 = OMe, Me, H, Cl$ потенциалы окисления меняются незначительно (от $-0,30$ В до $-0,26$ В). Необратимый характер восстановления **4g** исключает включение соединения в выборку, но тенденция восстановительных потенциалов для остальных членов аналогична той, что обсуждалось выше для R^1 и R^2 , но только меньше по величине.

В некоторой степени это может отражать тот факт, что эффекты R^1 и R^2 рассматриваются в совокупности. Об этом можно судить по данным для ряда вердазилов, в которых каждый последующий член имеет на одну n -метильную группу больше, чем предыдущая. Проверка потенциалов окисления и восстановления для этих соединений показывает, что каждая

метильная группа снижает потенциалы окисления примерно на 0,02 В и также снижает потенциалы восстановления примерно на 0,02 В.

В целом, наиболее значимое влияние на потенциалы окисления и восстановления оказывают индуктивные эффекты заместителей. Это вывод можно сделать, исследуя однократно занятую молекулярную орбиталь вердазила (SOMO), которая участвует как в процессах окисления, так и в процессах восстановления. Как известно, данная орбиталь представляет собой π^* -орбиталь, охватывающую четыре атома азота. Здесь же имеются две узловые плоскости, одна из которых проходит через связь, соединяющую фенильную группу R^3 с самим вердазильным кольцом. Таким образом, эта узловая плоскость должна исключать прямое конъюгативное действие этого заместителя. Пара-заместители R^1 и R^2 , в принципе, также могут напрямую влиять на однократно занятую молекулярную, поскольку фенильные группы соединяют эти заместители с центральным вердазильным кольцом, внося существенный вклад в SOMO. Это подтверждается следующим сравнением: для вердазила $R^1, R^2, R^3 = OMe$, которые обладают отрицательным индуктивным эффектом, но положительным мезомерным; более низкий потенциал окисления для этого вердазила предполагает, что резонансный эффект тоже имеет некоторое влияние на окислительно-восстановительную способность радикала.

В таблице 1.1 также представлены потенциалы электрохимической «щели» E_{cell} для вердазильных радикалов (где $E_{cell} = |E_{ox} - E_{red}|$). Считается, что этот параметр коррелирует с энергиями диспропорционирования и является важным фактором при разработке редокс-активных материалов для органических или гибридных аккумуляторов на основе нейтральных радикалов. Все значения E_{cell} для вердазилов с метиленовым мостиком очень близки к 1,0 В и, по-видимому, не подвержены значительному или систематическому влиянию какого-либо из *пара*-заместителей. В тоже время N,N-диалкил-6-оксовердазилы имеют еще более высокие значения $E_{cell} \sim 1.5$

В, в то время как триарил-6-оксовердазил имеет потенциал ячейки 1.38 В, промежуточный между двумя другими классами вердазилов [9].

Кашинский отметил, что «более крупные» (более делокализованные) радикалы, как правило, имеют более низкие энергии диспропорционирования и меньшие значения электрохимической щели [24]. В этом отношении неудивительно, что N,N-диалкил-6-оксовердазилов имеют более высокие E_{cell} , так как триарилвердазилов имеют N-арильные группы, на которых спин может делокализоваться. Потенциалы ячейки для вердазилов с метиленовым мостиком намного больше, чем у оксовердазилов несмотря на то, что два радикала имеют, по существу, один и тот же скелет. Карбонильная группа не вносит вклад в SOMO и поэтому не должна добавляться к сопряжению.

Распределения спинов в оксовердазилах и вердазилах Куна отличаются друг от друга: например, в ЭПР спектрах константы сверхтонкого взаимодействия (a_N) с двумя разными атомами азота почти одинаковы в вердазилах Куна [46], тогда как для оксовердазилов значения a_N для N^1 и N^3 атомов азота существенно ниже, чем a_N для двухкоординированных атомов азота [47]. Таким образом, амидоподобные атомы азота имеют сравнительно большую спиновую плотность в вердазилах Куна по сравнению с таковой для оксовердазилов. Одним из следствий этого является то, что делокализация спина на N-арильные группы происходит в большей степени для вердазилов с метиленовым мостиком. Различные исследования ЭПР и ЯМР подтверждают, что величина констант сверхтонкого взаимодействия с фенильными протонами на N-ароматических группах значительно больше (до 2 раз) для вердазилов с метиленовыми мостиками по сравнению с таковой для оксовердазилов [45]. Это говорит о том, что существует корреляция между распределением спинов внутри вердазильного гетероцикла и окислительно-восстановительными свойствами (в частности, потенциалом ячейки): вердазилов с метиленовым мостиком имеют несколько большую спиновую плотность на амидоподобных атомах азота, что способствует более эффективной делокализации спинов на N-арильные

группы и приводит к меньшим потенциалам ячейки по сравнению с оксовердазилами.

В заключение можно сделать вывод, что радикалы могут быть обратимо окислены и восстановлены, а эффекты заместителей в кольце, а также распределение спинов вносят вклад в общий окислительно-восстановительный потенциал и потенциал ячейки. Радикалы с метиленовым мостиком окисляются при довольно низких потенциалах, что указывает на их потенциальное использование в качестве доноров электронов или в качестве альтернативы нитроксильным радикалам как катализаторов окисления [9].

На основании электрохимических потенциалов окисления и восстановления можно сделать вывод, что трифенилвердазил обладает одной из наилучшей нуклеофильной способностью из всех известных нуклеофильных радикалов.

1.3 Реакции с переносом электрона

Вследствие низкого потенциала ОВР процессы одноэлектронного переноса характерны для вердазильных радикалов. Примером таких реакций являются, например, реакции с галогенами. При действии на раствор трифенилвердазила хлором или бромом зеленая окраска радикала меняется на фиолетовую и выпадает осадок соли вердазилия [48] (схема 1.36):

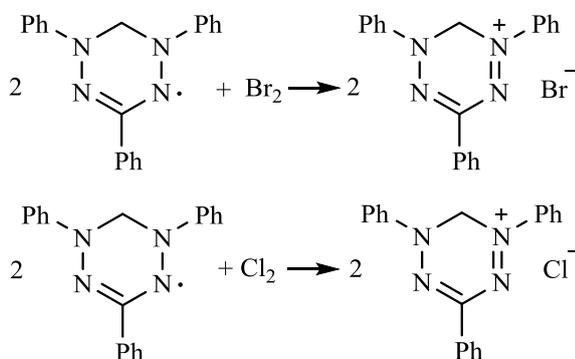


Схема 1.36

С йодом реакция идет медленнее с образованием равновесной системы, при чем образовавшийся иодид трифенилвердазилия реагирует далее с иодом с образованием трииодида [49] (схема 1.37):

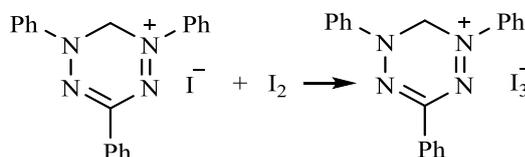


Схема 1.37

Трифенилвердазил реагирует с хлоридом железа (III) и другими галогенидами металлов с образованием солей [50] (схема 1.38):

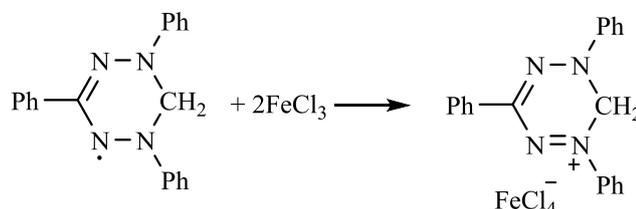


Схема 1.38

Аналогичную реакцию дают и бис-вердазили. Кроме того, получены соли вердазилия с хлоридами золота, палладия и платины [51]. Трифенилвердазил образует с кислотами Льюиса диамагнитные соли [51] (схема 1.39):

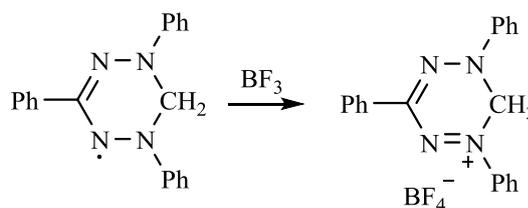


Схема 1.39

Другие свободные радикалы, например, нитроксильные или феноксильные, крайне неохотно вступают в реакции с кислотами Льюиса, в отличие от тетразинильных. Это связывают с сильными электронодонорными свойствами вердазильных радикалов.

Трифенилвердазил легко взаимодействует с таким мягким окислителем, как HgCl_2 , образуя хлорид вердазилия, Hg_2Cl_2 и металлическую ртуть [52] (схема 1.40):

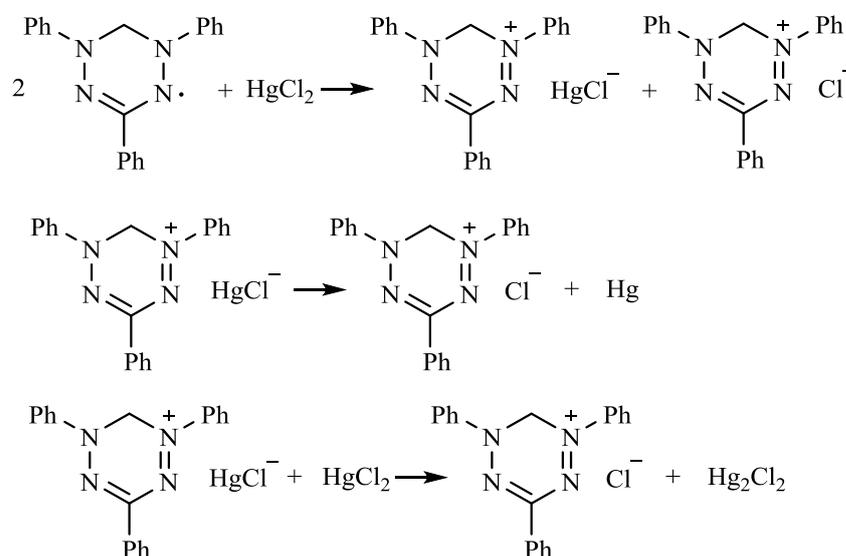


Схема 1.40

Тимоленко и сотр. исследовали реакцию вердазильных радикалов с цианоэтоксикарбонилбромметанами. Установлено, что в реакции образуются 1,3,5-тризамещенные 1,2,4-триазолы, а также 2,4,6-триарилвердазилий бромиды и 2,4,6-триариллейковердазилы [53] (схема 1.41):

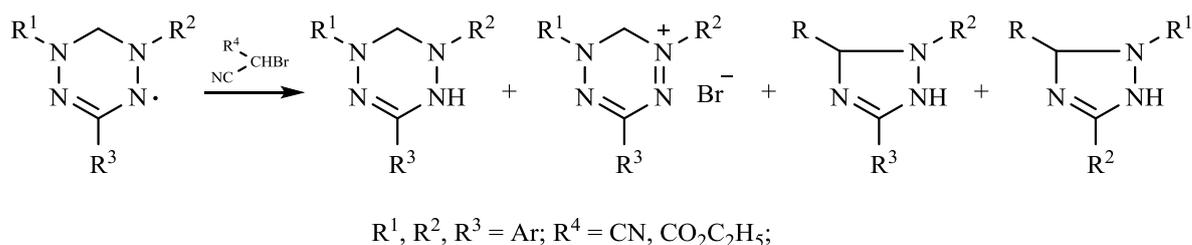


Схема 1.41

Процесс фрагментации 2,4,6-триарилвердазила до триазолов включает реакцию исходного радикала с электрофильным карбеном, который, возможно, образуется как промежуточная частица под действием второй молекулы вердазила. Вердазила можно расценивать как сильные основания в реакциях с кислотами, поэтому соли вердазилия можно рассматривать как

продукты диспропорционирования радикалов под действием кислоты. Обычно диспропорционирование вердазильных радикалов минеральными кислотами приводит к получению лейкооснования и вердазилиевой соли в соотношении 1 : 1. В этом же случае неодинаковый выход продуктов обусловлен природой заместителя в триарилвердазиле и объясняется вторичной реакцией образующегося электрофильного карбена с солью.

В 1972 г. Neugebauer и др. [54] сообщили о термическом диспропорционировании 1,3,5-трифенилвердазила с образованием соответствующего лейковердазила и 1,2,4-триазола. Исходя из этих соображений было предположено [55], что промежуточное соединение может иметь строение аналогичное азометиниминам, приводящее к внутримолекулярной перегруппировке с образованием описанного триазола. Попытки уловить гипотетический 1,3-диполь с помощью обычных диполярфилов, таких как метилакрилат и стирол, не увенчались успехом. Однако при использовании, диметилацетилендикарбоксилата (ДМАД), в качестве диполярфила, после 24 ч нагревания 1,3,5-трифенилвердазильного радикала с ДМАД при 60°C было обнаружено образование диметил-1-(фенилдиазенил)изохинолин-3,4-дикарбоксилата (схема 1.42):

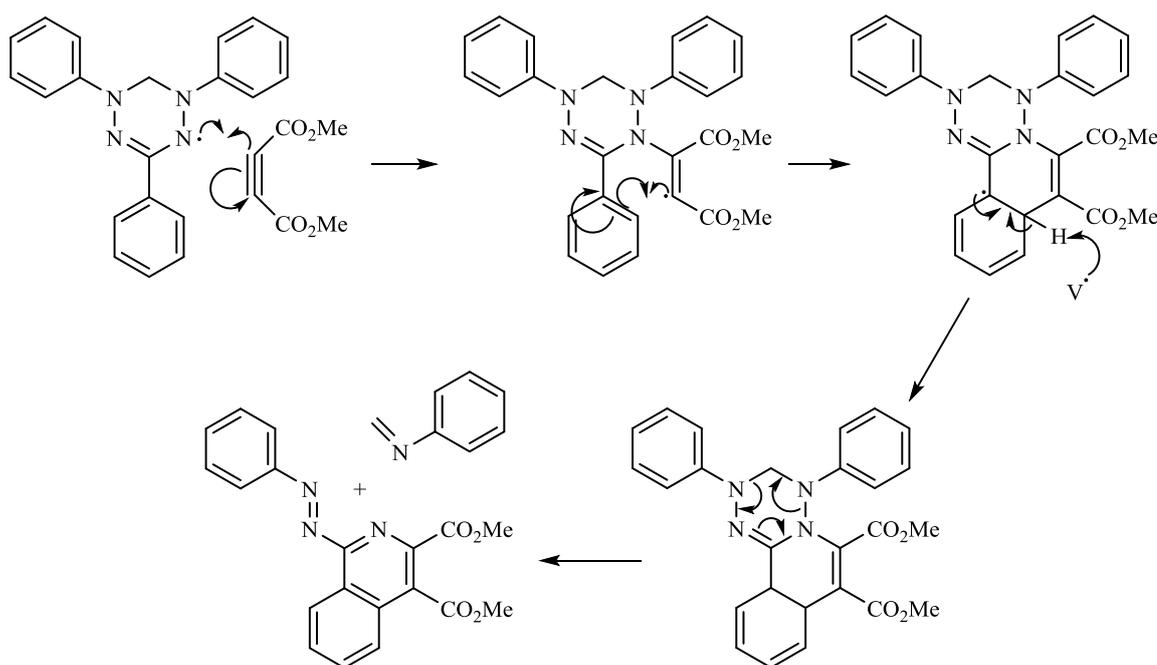


Схема 1.42

В соответствии с этим механизмом вердазильный радикал атакует низкорасположенную НСМО дизамещенного алкина с образованием винильного радикала. Винильный радикал реагирует внутримолекулярно с соседним фенильным кольцом с образованием делокализованного радикала. Затем другой эквивалент радикала вердазила отщепляет атом водорода, и полученная система с конденсированными кольцами претерпевает ретро-реакцию Дильса-Альдера образованием конечного продукта. В ходе реакции эквивалент вердазильного радикала восстанавливается до лейковердазила. Однако, когда лейковердазил выделяют и оставляют его на воздухе, наблюдается его обратное окисление до вердазильного радикала в течение нескольких минут.

Таким образом, вердазильные радикалы реагируют с электронодефицитными алкинкарбоксилатами с образованием ряда уникальных изохинолинов в мягких условиях.

1.4 Реакции с металлорганическими соединениями

В отличие от реакций кислородсодержащих свободных радикалов с металлорганическими соединениями [56], которые хорошо изучены и рассматриваются как свободнорадикальное замещение у металлических центров, реакции азотсодержащих радикалов с металлорганическими соединениями мало известны. Вердазины сравнительно легко взаимодействуют с различными металлорганическими соединениями, проявляя при этом электрофильные свойства [56] (схема 1.43):

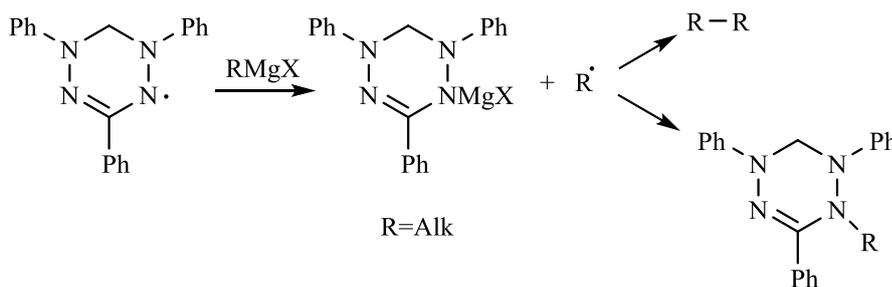


Схема 1.33

В результате одноэлектронного переноса образуется анион трифенилвердазила и соответствующий алкильный радикал, который быстро димеризуется или реагирует с трифенилвердазильным радикалом. Но в реакции с арилмагнийбромидами, получающиеся арильные радикалы не реагируют с вердазилом, а димеризуются до биариллов.

Аналогично протекает реакция трифенилвердазила с литийорганическими соединениями. Литиевая соль вердазила устойчива в отсутствие влаги. Образовавшийся алкильный радикал может либо димеризоваться, либо взаимодействовать с вердазилом, либо реагировать с растворителем с образованием нового радикала, который, как и в предыдущем случае, будет реагировать с вердазилом [57] (схема 1.44):

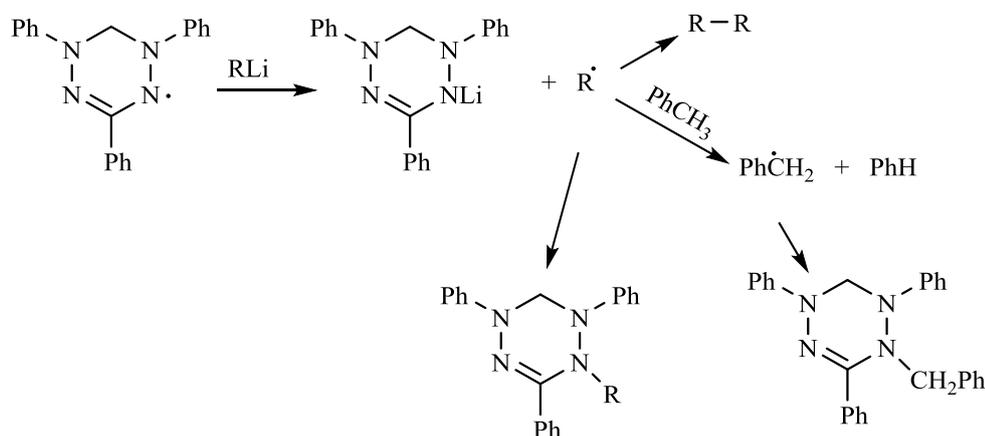


Схема 1.44

Взаимодействие трифенилвердазила с алюминийорганическими соединениями также протекает через промежуточное образование вердазилат-аниона [58] (схема 1.45):

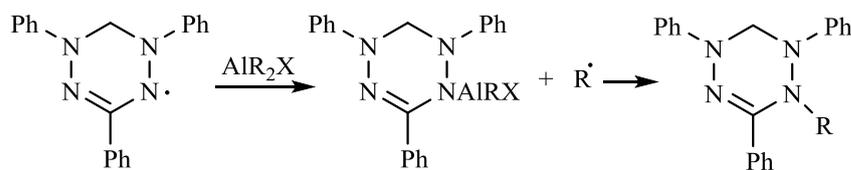


Схема 1.45

Таким образом, реакции трифенилвердазильного радикала с металлоорганическими соединениями можно использовать для генерирования алкильных или арильных радикалов и получения 1-алкил-2,4,6-трифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов.

1.5 Реакции с другими радикалами. Устойчивость вердазильных радикалов к действию кислорода

Трифенилвердазил рекомбинирует с такими радикалами как метильный, этильный, бензильный, изопропильный, *n*-, *изо*- и *трет*-бутильный [59,60].

Взаимодействие трифенилвердазила с *трет*-бутильным радикалом протекает в соответствии со схемой 1.46 [61], но при температуре около 150°C продукт алкилирования диссоциирует на исходные радикалы:

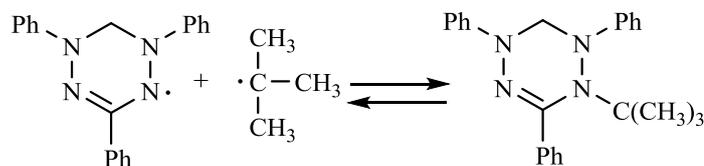


Схема 1.46

В реакции трифенилвердазила с тетранитрометаном образуется нитрит трифенилвердазилия, который затем переходит в нитрат [50] (схема 1.47):

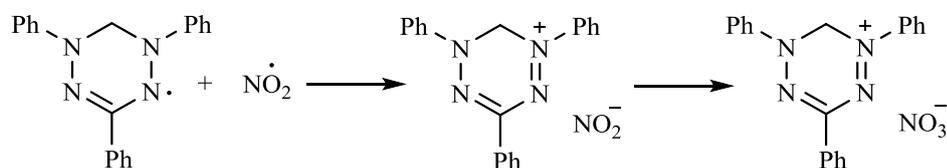


Схема 1.47

При достаточном различии в донорно-акцепторных свойствах два стабильных радикала могут взаимодействовать и путём одноэлектронного переноса. Так, трифенилвердазил взаимодействует с феноксильными радикалами с образованием соответствующих солей [62] (схема 1.48):

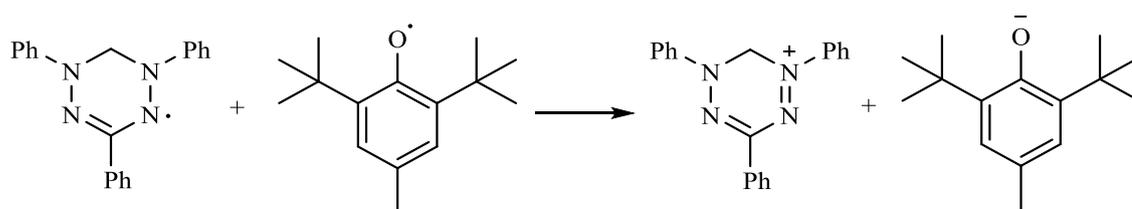


Схема 1.48

При рассмотрении вопроса о стабильности радикалов обычно оперируют такими терминами как стерическая защита и способность к делокализации неспаренного электрона. Объемные заместители препятствуют реакциям диспропорционирования и димеризации, а делокализация понижает спиновую плотность на реакционном атоме и препятствует протеканию большинства радикальных реакций.

В трифенилвердазиде реакционные центры сильно экранированы фенильными кольцами, причем спектрометрические данные указывают на спектральную эквивалентность всех четырех атомов азота центрального кольца [3].

Устойчивость вердазидов в значительной степени определяется способностью заместителя в положении 6 стерически стабилизировать тетразиновое кольцо и изменяется в ряду $RS < H < CH_3 < COOR < C(CH_3)_3 < C_6H_6$. Именно вердазиды, содержащие в положении 6 фенильную или *трет*-бутильную группу являются самыми устойчивыми и хранятся в течение длительного времени [3].

Интересно, что в насыщенных растворах вердазидов их концентрация постепенно снижается. Объясняется это диспропорционированием радикала на лейковердазил и триазол [54] (схема 1.49):

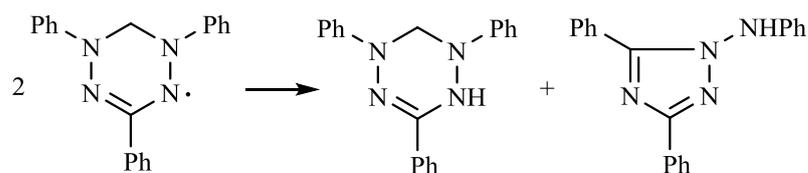


Схема 1.49

Одним из наиболее важных критериев стабильности свободных радикальных является их устойчивость к воздействию кислорода. Вердазильные радикалы реагируют с кислородом воздуха с образованием перекисных соединений, кроме того кислород может окислять радикалы путем одноэлектронного переноса в соль тетразиния, что конкурирует с образованием перекисного радикала [63] (схема 1.50):

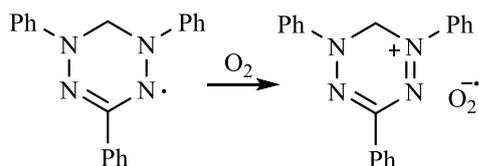


Схема 1.50

Так, при повышенном давлении кислорода над измельченным вердазилом, образуется комплекс радикала с кислородом, понижение же давления до первоначального значения приводит к разложению комплекса и образованию свободного радикала [64].

Поскольку молекулярный кислород является акцептором электрона, а трифенилвердазил сильный электронодонор, в образовании комплекса между ними может вносить вклад структура с разделением заряда [64] (схема 1.51):

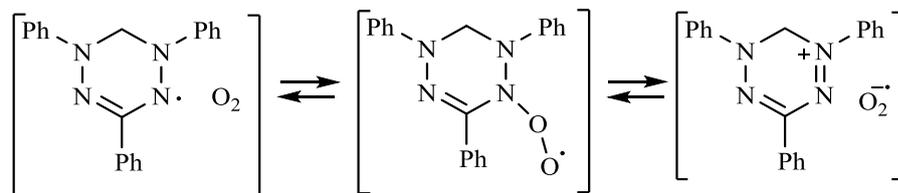


Схема 1.51

В качестве главного продукта при взаимодействии трифенилвердазила с молекулярным кислородом в присутствии активированного угля образуется N-формилформаза. Вероятно, раскрытие тетразинового кольца вердазилов при действии активированного угля на растворы этих радикалов связано с высокой пористостью угля и абсорбцией на нем кислорода [65] (схема 1.52):

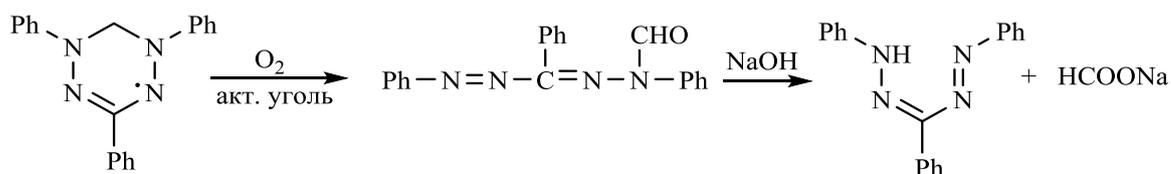


Схема 1.52

Вердазильные радикалы относятся к наиболее устойчивым к воздействию кислорода свободным радикалам. Для некоторых вердазилов период полупревращения составляет целые годы. Высокая стабильность вердазилов обусловлена значительной делокализацией неспаренного электрона и эффектом экранирования радикального центра фенильными кольцами.

1.6 Применение вердазильных радикалов

Развитие технического прогресса порождает растущий спрос на энергоснабжение во всем мире. По мере того, как природные запасы доступного ископаемого топлива неуклонно сокращаются, более привлекательными становятся альтернативные возобновляемые источники энергии, которые как правило менее удобны. Тем не менее, собранная энергия из большинства возобновляемых источников (например, солнца или ветра) по-прежнему с трудом удовлетворяет ключевому требованию стабильного снабжения энергией. Проточные окислительно-восстановительные батареи (RFB) предлагают эффективную меру в масштабе сети для управления и упрощения процедуры подачи энергии. Их высокая адаптивность к частым и нерегулируемым поступлениям и отдам энергии в течение неограниченных периодов времени, а также их безопасность и масштабируемость делают RFB многообещающей технологией для буферизации (или так называемого «сбрасывания пиков») и, следовательно, эффективной передачи энергии, генерируемой из изначально доступных источников к потребителям [66,67].

Несмотря на потенциальные преимущества, широкое применение RFB в реальных условиях наталкивается на ограничения, связанные, например, с чрезмерно высокой стоимостью основных элементов ячейки (например, сепараторов, насосов) или коммерческих электролитов (в частности, на основе ванадия) по сравнению с конкурентоспособной стоимостью единиц энергоносителя (100 долл/кВт·ч) [68]. Поэтому неудивительно, что окислительно-восстановительные органические молекулы (ROM) часто рассматриваются как многообещающая и устойчивая основа для современных электролитов RFB [69-71].

Несмотря на то, что в настоящее время проточные водные окислительно-восстановительные батареи являются основными, а ванадиевая проточная окислительно-восстановительная батарея выделяется среди них «бесспорный лидер» [72,73], появился растущий интерес к неводным системам [74-76]. Проблема современных неводных RFB заключается в селективном разделении двух отсеков полуэлемента для предотвращения необратимого совместного смешивания компонентов электролита. Даже самые современные сепараторы для NARFB предлагают лишь компромисс между ионной и молекулярной селективностью и высокой проводимостью, необходимой для замыкания электрической цепи ячейки и работы при высоких плотностях тока.

Несмотря на технические проблемы, переход от водных окислительно-восстановительных электролитов к неводным открывает широкие возможности для выбора электролитов для создания батарей с более высокой ёмкостью и более высокими напряжениями. В то же время широкий диапазон электрохимической стабильности органических растворителей, их совместимость с современными элементами элементов RFB, широкий диапазон рабочих температур и благоприятные гидродинамические свойства объясняют современную тенденцию использования органических растворителей в проточных батареях.

Давно предполагалось, что вердазилы станут многообещающими материалами для применения в батареях благодаря их биполярной окислительно-восстановительной активности [57,58]. Вердазилы могут быть сконструированы так, чтобы нести заместители, благотворно влияющие на электрохимические потенциалы и обратимость окислительно-восстановительных процессов, нацеленные на более высокую энергоемкость конечного электролитного продукта.

Дайкер и его коллеги продемонстрировали эффективность 3-фенил-1,5-ди(*n*-толил)вердазила (схема 1.53) в качестве окислительно-восстановительного электролита для RFB, используя статическую батарею типа «таблетка» [79].

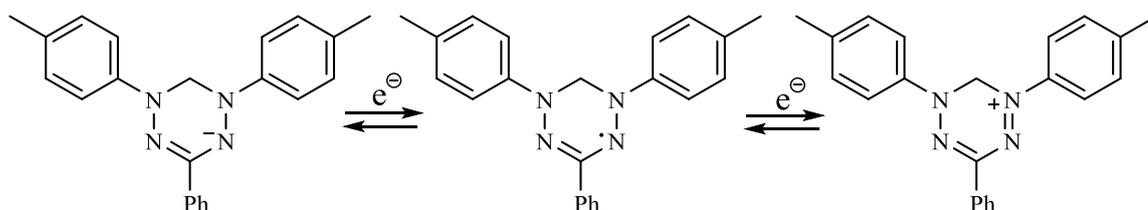


Схема 1.53

При зарядно-разрядных испытаниях симметричная ячейка показала напряжение ячейки 0.97 В и очень высокий уровень использования активных материалов для начального заряда (98 %) и разряда (93 %), но доступная емкость ухудшилась до ~ 30 % к 50-му циклу. Анализ циркулирующего электролита показал, что разложение анионных частиц, вероятно, является основной причиной потери характеристик при циклировании. Тем не менее многообещающие результаты первого цикла требуют дальнейшего изучения подобных систем для накопления энергии.

По-видимому, более эффективным и пригодным в качестве окислительно-восстановительного активного вещества является 1,5-дифенил-3-изопропил-6-оксовердазил, с двумя обратимыми окислительными состояниями для симметричной неводной проточной окислительно-восстановительной батареи на 1.42 В (схема 1.54).

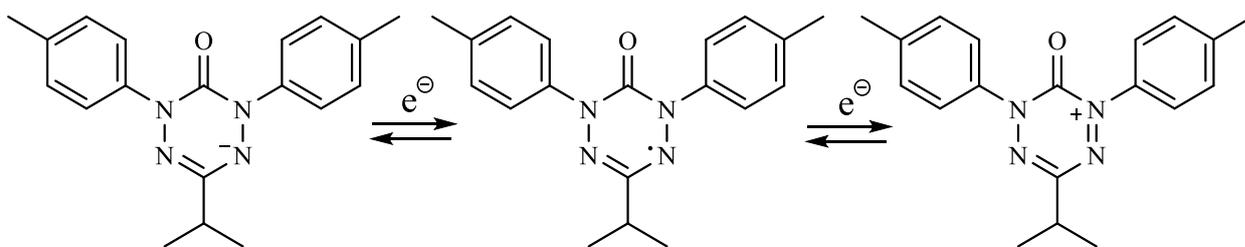


Схема 1.54

Состав неводного окислительно-восстановительного электролита с этим веществом является первым примером оксовердазильного RFB и демонстрирует приемлемое сохранение емкости на уровне 36% от теоретической емкости после более чем 80 циклов заряда/разряда с соответствующей средней кулоновской эффективностью 97%. Эти результаты весьма обнадеживающие и, возможно, что оптимизация вердазильной структуры для достижения лучшей совместимости с выбранным типом сепаратора, например, путем введения постоянного молекулярного заряда, дополнительных стерических затруднений позволит увеличить ёмкость батареи.

Кроме того, вердазины постепенно находят свою нишу среди молекулярных магнетиков. Например, квантово-химическое исследование бирадикалов, построенных из монадикалов вердазила и либо иминонитроксила, либо нитронилнитроксила, провели Пал и Датта [80] (схема 1.55):

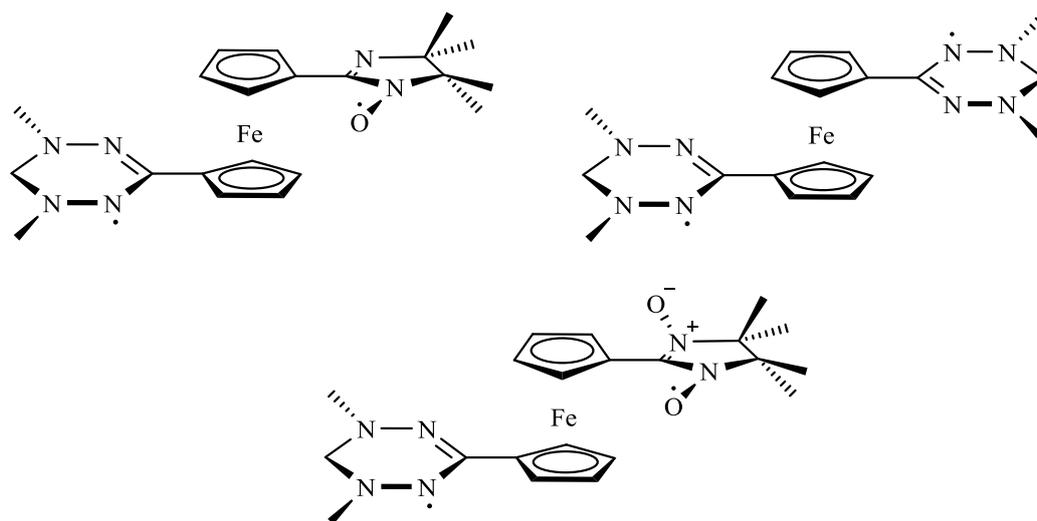


Схема 1.55

Было показано, что все бирадикалы очень слабо и антиферромагнитно связаны, а коэффициент обменного параметра J , знак которого и определяет силу антиферромагнитно взаимодействия, отрицателен. Эти выводы согласуются с экспериментальными результатами. В отличие от бирадикалов, соответствующие трирадикальные системы сильно антиферромагнитно связаны. Авторы считали, что природа и степень магнитного взаимодействия могут быть объяснены распределением заселенности заряда и спина, характером чередования спинов и непересекающимися SOMO (непересекающиеся SOMO не имеют общих атомов, чтобы разделить заселенность спинов). Рассчитанные характеристики ЭПР идентифицируют бирадикалы и родственные им трирадикалы как возможные молекулярные магниты.

Миямото и др. [81] успешно синтезировали соли на основе пиридиевого вердазила ряд комплексов: $(m\text{-MePy-V})_2\text{Fe}_2\text{OCl}_6$ и $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-Cl)}_2]_2\text{Fe}_2\text{OCl}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ с различной структурой $(\text{Fe}_2\text{OCl}_6)^{2-}$ (схема 1.56).

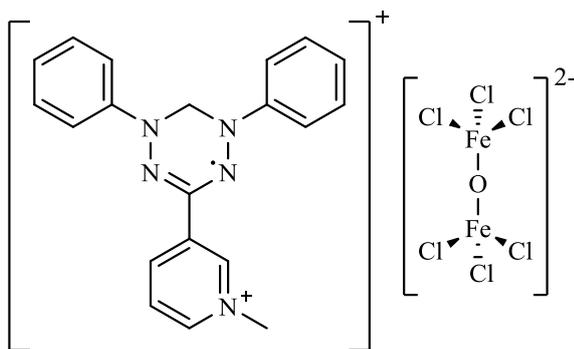


Схема 1.56

Обменные взаимодействия между ионами Fe^{3+} в анионах $(\text{Fe}_2\text{OCl}_6)^{2-}$ были оценены как почти эквивалентные и с образованием антиферромагнитного (AF) димера $S = 5/2$ в каждой соли. Магнитная восприимчивость спинов на радикале оценена как $S = 1/2$, вычитая вклад $S = 5/2$ спинов в анионе из наблюдаемой магнитной восприимчивости. Для $(m\text{-MePy-V})_2\text{Fe}_2\text{OCl}_6$ расчеты *ab initio* молекулярных орбиталей (МО) показали, что антиферромагнитные димеры $S = 1/2$ слабо связаны ферромагнитными взаимодействиями, тем самым образуя сотовую решетку. Экспериментально измеренные магнитная восприимчивость и удельная теплоемкость указывают на соответствующее поведение немагнитной щели. Для $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-Cl)}_2]_2\text{Fe}_2\text{OCl} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ расчеты МО показали, что четыре типа доминирующих взаимодействий образуют нетрадиционную трехмерную спиновую модель на основе сот $S = 1/2$.

Оценена перспектива использования вердазилов для генерирования углеродцентрированных радикалов [82]. Посредством окислительного расщепления продемонстрировано, что аддукты, включающие высокостабилизированные вердазильные фрагменты, являются очень многообещающими кандидатами благодаря их хорошо настраиваемой способности стабилизировать положительный заряд (схема 1.57).

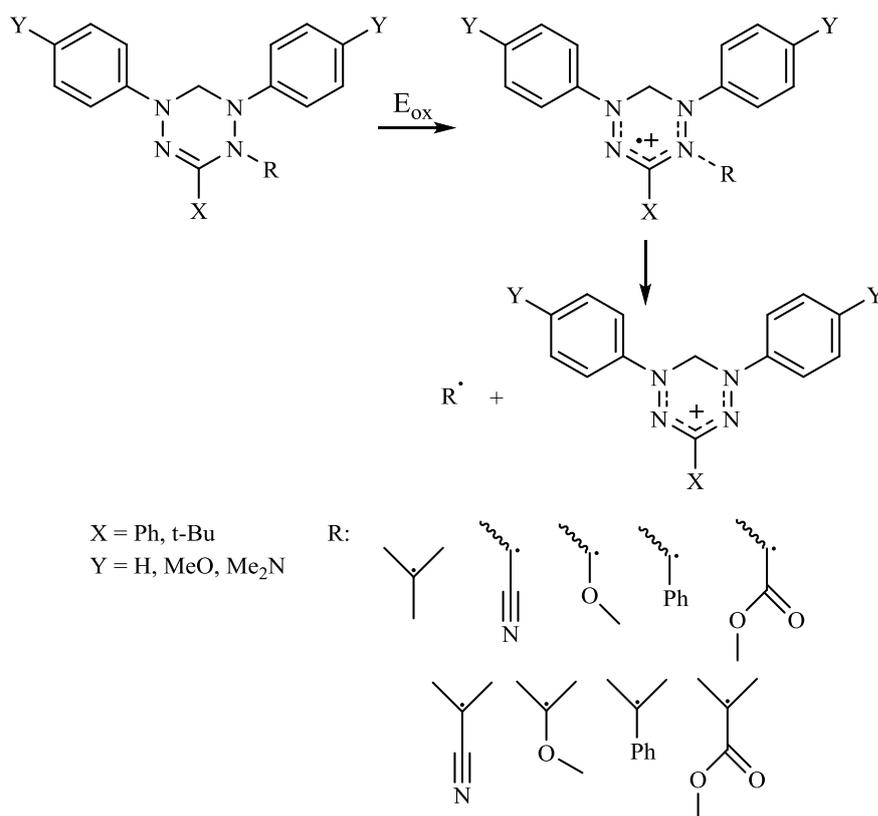


Схема 1.57

Подобно триазилам, аддукты простых производных вердазила, функционализированных электронодонорными заместителями, расщепляются с образованием радикалов при низком электрохимическом потенциале. Так, электронодонорные группы способствуют расщеплению промежуточного катион-радикала до углеродоцентрированного радикала, а не до карбокатиона. В результате наилучшие общие результаты образования углерод-центрированных радикалов достигаются для $Y = \text{H}$, $X = t\text{-Bu}$, а не для $Y = \text{NMe}_2$, $X = t\text{-Bu}$, хотя даже в этом случае, возможно образование карбокатиона, например, для $R = \text{CMe}_2\text{OMe}_2$, $X = t\text{-Bu}$ и $Y = \text{MeO}$. В целом, производные вердазила демонстрируют эффективность, аналогичную триазилам, и, учитывая простоту их синтеза, могут быть многообещающими кандидатами для дальнейших экспериментальных исследований.

Отдельного упоминания заслуживает использование вердазильных радикалов в координационной химии, как слабоосновных лигандов.

Сообщается о получении координационных соединений с Cu^{2+} [83,84], Co^{2+} [85,86], Ni^{2+} [87,88], Mn^{2+} [89,90], Ru^{2+} [91,92], Zn^{2+} [93,94].

Это только некоторые области применения вердазильных радикалов. Так же они используются для обеспечения контроля полимеризации [95-97], как активные элементы в солнечных батареях [96-98], электрохимических красителях [99] и даже изучается их применение в качестве онкопрепаратов [100].

1.7 Вердазины в мультиспиновых системах

В последнее время акцент исследований свободных радикалов постепенно смещается в сторону полирадикальных систем, которые содержат в своем составе сразу несколько спиновых центров. Например, органические высокоспиновые системы на основе нитроксидов, вердазинов, тритилов и феноксидов широко применяются в качестве меток для структурных исследований биологических объектов методом ЭПР [101], как агенты динамической поляризации ядер [102-104] и как потенциальные компоненты квантового компьютера [105]. Кроме того, высокоспиновые парамагнетики использовались для настройки магнитооптических свойств хирального полимера [106] и изготовления электронных устройств, например, в качестве электрохимических переключателей и устройств памяти, [107-109] и спиновые фильтры [110]. Хотя спектр применения мультиспиновых систем в различных областях химии и физики весьма широк, разработка эффективного пути синтеза мультиспиновых молекул по-прежнему остается сложной задачей. Так, например, синтез высокоспиновых систем на основе нитронилнитроксила отличается сложным экспериментом и низкими выходами реакций. Не стоит забывать про ограничения, связанные с низкой стабильностью радикальных фрагментов в условиях химических реакций.

Несмотря на большое количество разработанных недавно способов функционализации радикалов, таких как ацилирование [111], амидирования

[112-114], этерификации [115,116] и алкилирования [117-121], все эти они непригодны для синтезов π -сопряженных систем.

Использование реакции кросс-сочетания позволяют получать функционализированные π -сопряженные системы широкого спектра [121,123] Вердазильные радикалы, содержащие этинильный фрагмент, были получены реакцией кросс-сочетания Соногаширы вердазильного радикала с фенилацетиленом в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ в качестве катализатора, трифенилфосфина в качестве лиганда и CuI в качестве сокатализатора в ДМФА и триэтиламина, как основания при комнатной температуре [124] (схема 1.58):

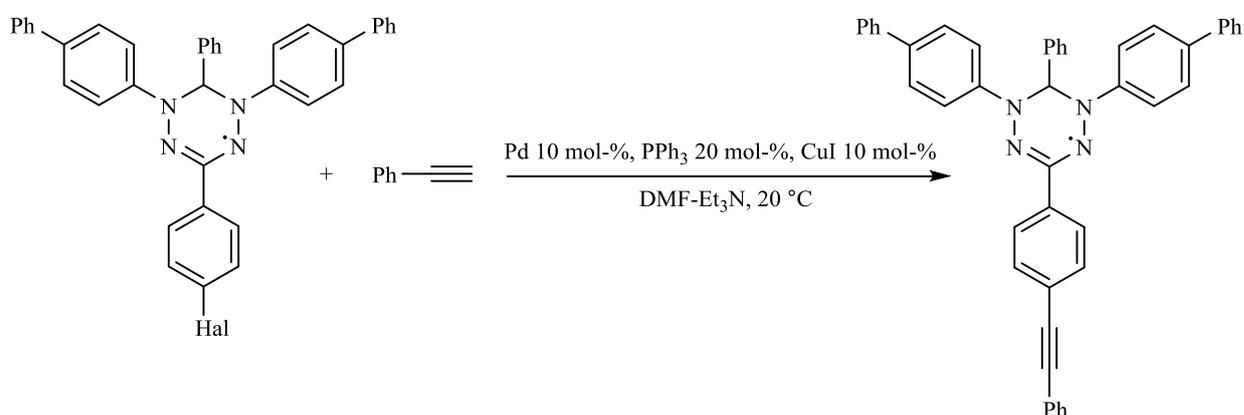


Схема 1.58

Реакция Соногаширы дает соответствующие этинилпроизводные с довольно высокими выходами, однако вердазины, содержащие атом иода в *m*-положении, реагируют хуже.

По аналогичной реакции был синтезирован антиферромагнитный (АФМ) бирадикал на основе оксовердазила и нитронилнитроксила, содержащий в качестве спейсера этинильный фрагмент [125,126] (схема 1.59):

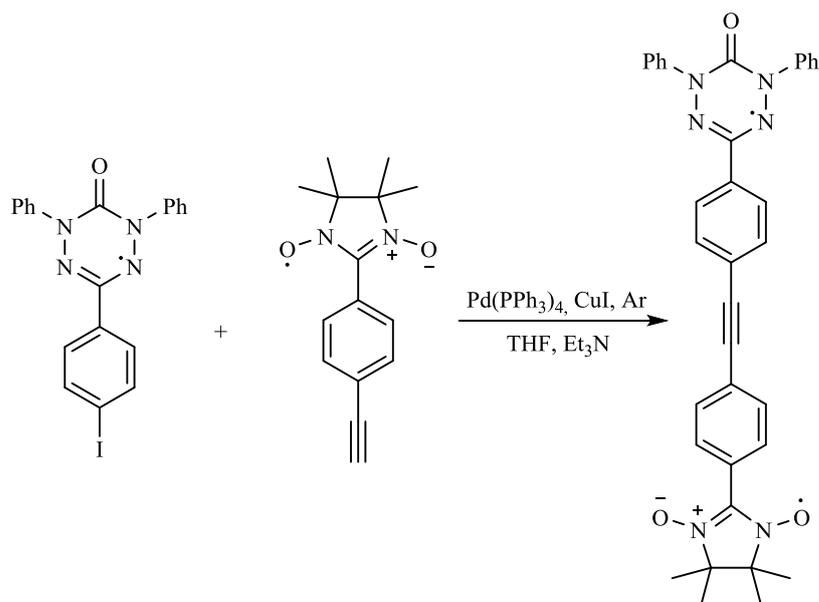


Схема 1.59

В работе [127] был получен высокостабильный трирадикал, содержащий фрагменты оксовердазильного и нитроксильного радикала. Трирадикал и его бирадикальный предшественник были синтезированы с помощью катализируемой палладием реакции перекрестного сочетания диодовердазила с комплексом золота (I) (схема 1.60):

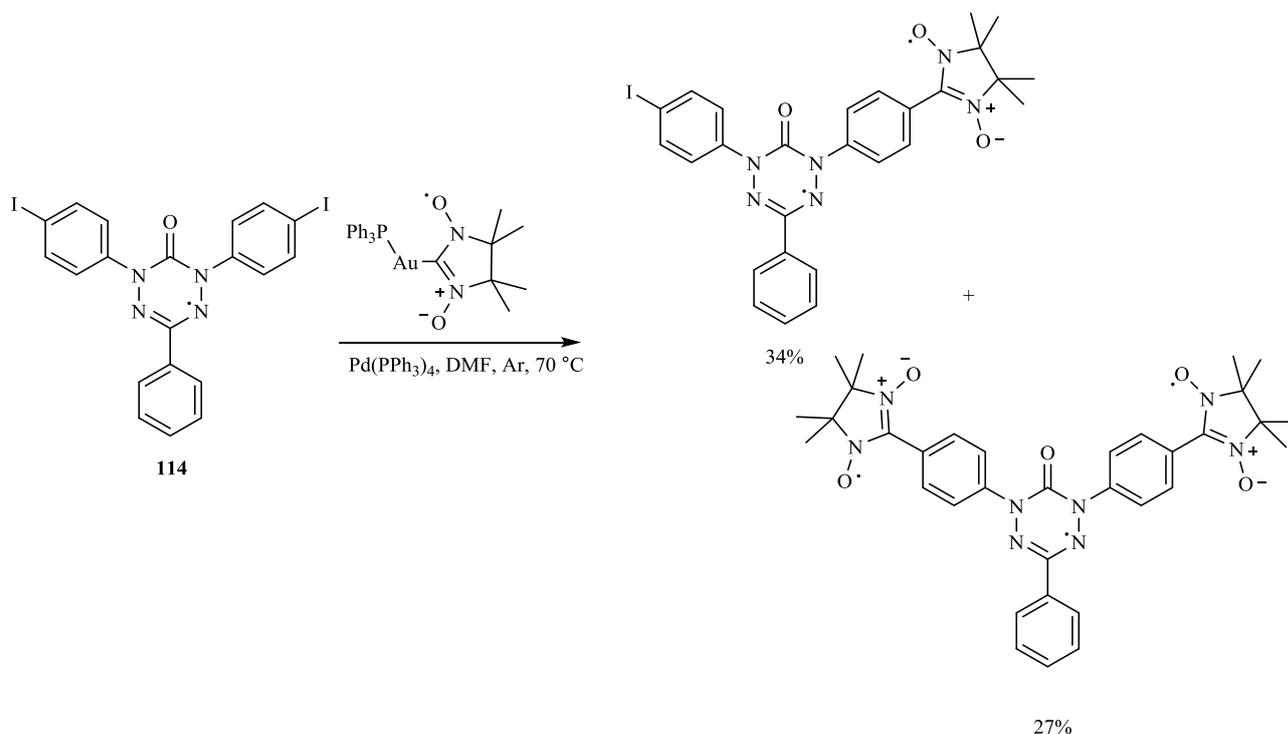


Схема 1.60

Смеси моно- и бизамещенных продуктов образовывались во всех опытах, причем наилучший результат был достигнут при нагревании дейодовердазила (1 экв.) и комплекса золота (1.5 экв.) с 10 мол. % $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в диметилформамиде (ДМФА) в инертной атмосфере. Оба парамагнитных соединения были полностью охарактеризованы методами монокристаллического рентгеноструктурного анализа, сверхпроводящей квантовой интерференционной магнитометрии, спектроскопии ЭПР в различных матрицах и циклической вольтамперометрии. В трирадикале электрохимическое восстановление и окисление протекают практически при одинаковых окислительно-восстановительных потенциалах, но становятся квазиобратимыми.

Все приведенные выше данные показывают, насколько сложна и многообразна химия вердазильных радикалов. Синтетические возможности химии вердазилов весьма значительны, например, известны реакции без затрагивания свободной валентности, что позволяет модифицировать вердазилы. Доступность вердазилов, разнообразие реакционных возможностей и потенциального практического применения определяют дальнейший прогресс в этой области химии стабильных радикалов.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

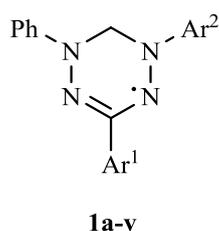
Синтез и свойства моно- и биядерных арилзамещенных солей вердазилия и радикалов на их основе

Известно, что вердазины Куна являются наиболее доступными с точки зрения синтеза, но, несмотря на это, до настоящего времени существует проблема получения триарилвердазильных радикалов, содержащих в своем составе электроноакцепторные заместители. Так, в базе данных Reaxys к настоящему времени не представлено ни одного триарилвердазильного радикала, содержащего в своем составе более одного электроноакцепторного заместителя. В тоже время доступность ароматических альдегидов и анилинов открывает широкие возможности для синтеза вердазинов Куна с разнообразным набором заместителей. Кроме того, использование диальдегидов, например, терефталевого, или диамина, например, бензидина, позволяет получать бикадикалы, для которых также возможна модификация путем введения различных заместителей.

2.1 Синтез солей триарилвердазилия и радикалов на их основе

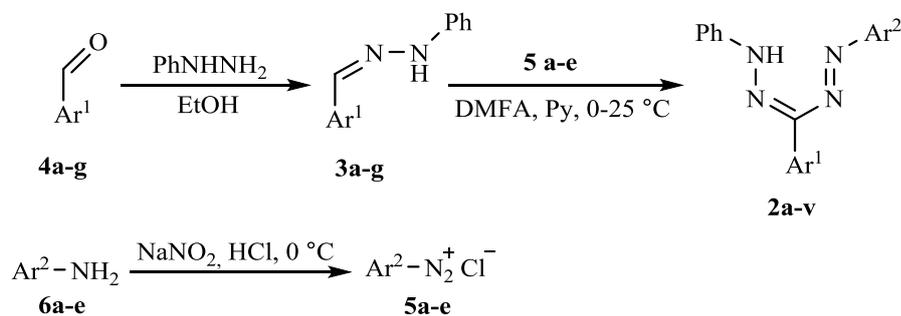
Как уже было сказано в литературном обзоре существует несколько способов получения вердазинов Куна. Первоначально, решено было использовать уже известный метод получения триарилвердазинов, заключающийся в действии на 1,3,5-триарилформазаны формальдегида в среде ДМФА в присутствии KHSO_4 с последующей обработкой водным раствором NaOH на воздухе. Важно отметить, что не смотря на то, что ранее данным способом были получены вердазильные радикалы с широким набором заместителей [9], нужно сказать, что радикалы с комбинацией двух различных заместителей, например, электроноакцепторный и электронодонорный или оба электроноакцепторных заместителя не были известны.

В качестве объектов исследования были выбраны радикалы **1a-v**, имеющие заместители различной природы в *para*-положениях бензольных фрагментов в положениях 1 и 3 вердазильного кольца.



- Ar¹ = Ar² = C₆H₅ (**a**)
 Ar¹ = 4-BrC₆H₄, Ar² = C₆H₅ (**b**)
 Ar¹ = 4-MeOC₆H₄, Ar² = C₆H₅ (**c**)
 Ar¹ = 4-NO₂C₆H₄, Ar² = C₆H₅ (**d**)
 Ar¹ = 4-CNC₆H₄, Ar² = C₆H₅ (**e**)
 Ar¹ = C₆H₅, Ar² = 4-BrC₆H₄ (**f**)
 Ar¹ = C₆H₅, Ar² = 4-MeOC₆H₄ (**g**)
 Ar¹ = C₆H₅, Ar² = 4-NO₂C₆H₄ (**h**)
 Ar¹ = C₆H₅, Ar² = 4-CNC₆H₄ (**i**)
 Ar¹ = 4-MeOC₆H₄, Ar² = 4-NO₂C₆H₄ (**j**)
 Ar¹ = 4-MeOC₆H₄, Ar² = 4-CNC₆H₄ (**k**)
 Ar¹ = 4-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-MeOC₆H₄ (**l**)
 Ar¹ = 4-CNC₆H₄, Ar² = 4-MeOC₆H₄ (**m**)
 Ar¹ = 4-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-MeC₆H₄ (**n**)
 Ar¹ = 4-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-NO₂C₆H₄ (**o**)
 Ar¹ = 4-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-BrC₆H₄ (**p**)
 Ar¹ = 3-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-MeC₆H₄ (**q**)
 Ar¹ = 3-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-NO₂C₆H₄ (**r**)
 Ar¹ = 3-NO₂C₆H₄, Ar² = 4-BrC₆H₄ (**s**)
 Ar¹ = 4-C₅H₄N, Ar² = 4-MeC₆H₄ (**t**)
 Ar¹ = 4-C₅H₄N, Ar² = 4-NO₂C₆H₄ (**u**)
 Ar¹ = 4-C₅H₄N, Ar² = 4-BrC₆H₄ (**v**)

Необходимые для синтеза вердазильных радикалов **1a-v** формазаны **2a-v** были получены по реакции фенилгидразонов **3a-g** замещенных бензальдегидов **4a-g** с солями арилдиазония **5a-e**, синтезированных из *para*-замещенных анилинов **6a-e** (схема 2.1):



- Ar¹ = C₆H₅ (**a**), 4-BrC₆H₄ (**b**), 4-MeOC₆H₄ (**c**), 4-NO₂C₆H₄ (**d**), 4-CNC₆H₄ (**e**), 3-NO₂C₆H₄ (**f**), 4-C₅H₄N (**g**)
 Ar² = C₆H₅ (**a**), 4-BrC₆H₄ (**b**), 4-MeOC₆H₄ (**c**), 4-NO₂C₆H₄ (**d**), 4-CNC₆H₄ (**e**)

Схема 2.1

Выходы формазанов **2a-v** зависят от электронных эффектов заместителей, так при наличии электроноакцепторного заместителя в ароматическом кольце бензальдегида и/или электронодонорного заместителя в соли арендиазония выходы формазанов низкие [128]. Наибольшие выходы формазанов достигаются при наличии в фенилгидразоне ароматического альдегида электронодонорного заместителя и электроноакцепторного заместителя в соли арендиазония.

Из всех известных методов получения триарилвердазилов наиболее технологичным является реакция, в которой на 1,3,5-триарилформазаны действуют формалином в среде ДМФА в присутствии KHSO_4 (метод А). При этом реакционная смесь изменяла окраску с темно-вишневой до темно-фиолетовой, что является результатом образования соответствующего гидросульфата вердазилия, который без выделения обрабатывают водным раствором NaOH и формалином (схема 2.2). Однако этим способом удалось получить только вердазилы **1a-m** [129,130]:

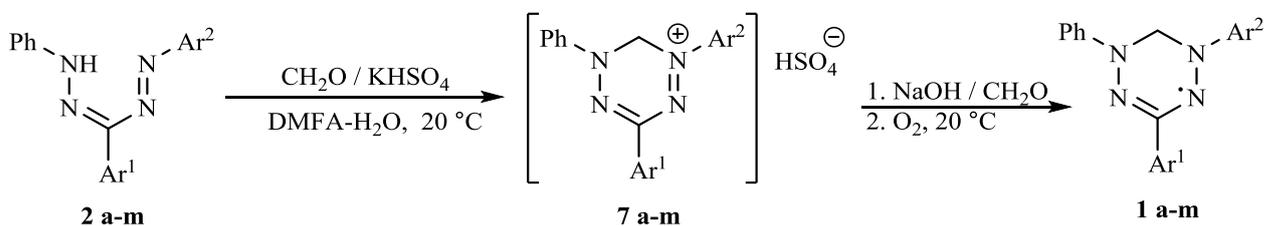


Схема 2.2

Условия проведения реакций и выходы триарилвердазильных радикалов по методу А приведены в таблице 2.1

Все фенилгидразоны **3a-v** получены конденсацией альдегидов **4a-v** с фенилгидразином с выходом 70–90% по литературным методам, их константы соответствуют литературным данным [131, 132].

Формазаны **2a-v** получали по аналогии с известной литературной методикой [133] по реакции фенилгидразонов **3a-v** растворенных в смеси пиридин-ДМФА с хлоридом арендиазония **5a-e**. Строение формазанов **2a-v**

подтверждено ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами. В ИК спектрах соединений **17a-j** присутствуют полосы поглощения, характерные для связей $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец ($1630 - 1600 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{N}$ ($1590 - 1540 \text{ см}^{-1}$), $\text{N}-\text{H}$ ($3400 - 3300 \text{ см}^{-1}$) и $\text{N}=\text{N}$ ($1480 - 1420 \text{ см}^{-1}$) формазанового фрагмента.

Таблица 2.1 – Синтез триарилвердазильных радикалов (метод А)

Ar^1	Ar^2	Продолжительность реакции, ч, 60°C	Радикал	Выход, %
C_6H_5	C_6H_5	2	1a	49
4- BrC_6H_4	C_6H_5	2	1b	43
4- MeOC_6H_4	C_6H_5	2	1c	42
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	3	1d	38
4- NCC_6H_4	C_6H_5	3	1e	41
C_6H_5	4- BrC_6H_4	3	1f	43
C_6H_5	4- MeOC_6H_4	2	1g	42
C_6H_5	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	3	1h	25
C_6H_5	4- NCC_6H_4	3	1i	27
4- MeOC_6H_4	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	3	1j	28
4- MeOC_6H_4	4- NCC_6H_4	3	1k	29
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- MeOC_6H_4	3	1l	32
4- NCC_6H_4	4- MeOC_6H_4	3	1m	34
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- MeC_6H_4	4	1n	-
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4	1o	-
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- BrC_6H_4	4	1p	-
3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- MeC_6H_4	4	1q	-
3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4	1r	-
3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4- BrC_6H_4	4	1s	-
4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	4- MeC_6H_4	4	1t	-
4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	4	1u	-
4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	4- BrC_6H_4	4	1v	-

Неудача с получением ряда вердазилов, содержащих замещенные электроноакцепторные арилы и/или пиридиновый фрагмент, обусловлена низкой реакционной способностью соответствующих формазанов к циклизации в соли вердазилия, поскольку электроноакцепторные заместители в N-фенильных кольцах ослабляют внутримолекулярную водородную связь, и, тем самым, облегчают переход *E,Z*- в *E,E*-изомер,

который уже не может циклизироваться (схема 2.3). Наличие внутримолекулярной водородной связи между атомами водорода N_1 и N_5 подтверждается наличием в ИК спектрах слабой полосы поглощения при $3050 - 3030 \text{ см}^{-1}$ и сдвигом сигнала N–H в спектрах ЯМР ^1H в слабое поле (15 – 16 м.д.).

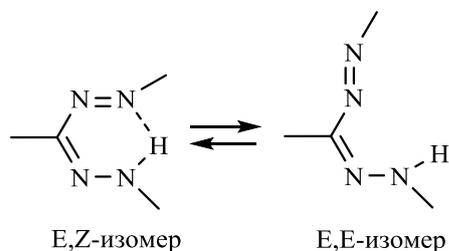
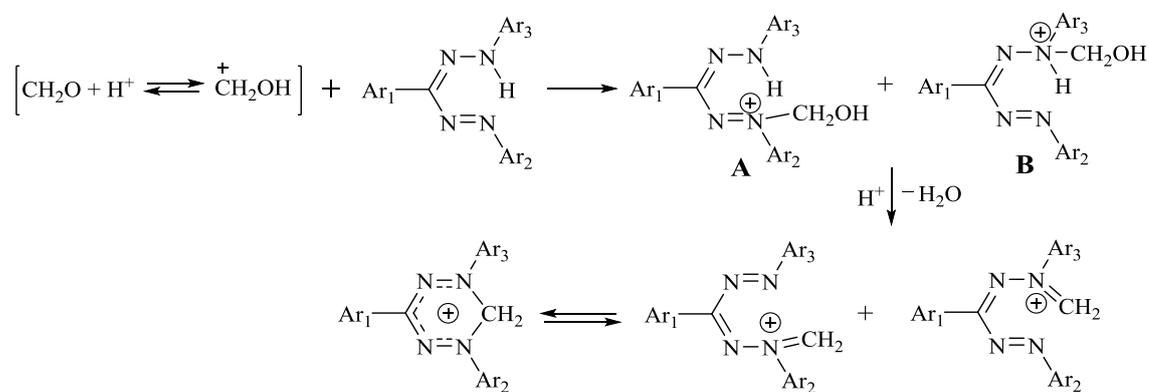


Схема 2.3

Кроме того, происходит уменьшение нуклеофильности атома азота в положении 1 , что снижает его реакционную способность по отношению к гидроксиметильному катиону. Предполагаемый механизм циклизации 1,3,5-триарилформазанов в соли вердазилия при действии формальдегида в кислой среде представлен на схеме 2.4 [3].



В тех случаях, когда в положении 1 триарилформазана имеется ароматическое кольцо с электроноакцепторным заместителем, происходит образование катиона **B**, а в остальных случаях – катиона **A**. Из этого следует, что при наличии электроноакцепторных заместителей одновременно в положениях 1 и 5 циклизация невозможна [3].

Следует ожидать, что более сильная кислота будет облегчать образование гидроксиметильного катиона и дегидратацию аммонийных катионов **A** и **B**.

Основываясь на вышеизложенном, была изменена стратегия синтеза. Решено было первоначально получить соли вердазилия, которые затем перевести в радикалы. Следует отметить, что впервые получение солей вердазилия из формазанов описал Картицкий [14] на примере 1,5-дифенил-3-(4-R-фенил)формазанов (схема 2.5).

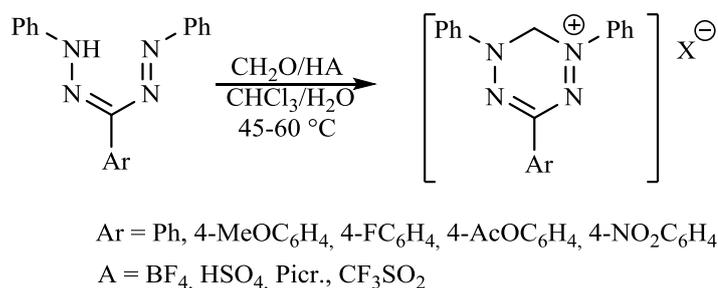


Схема 2.5

Данная методика в модифицированном виде была использована для синтеза солей вердазилия. Перхлораты **7a-v**, тетрафторбораты **8a-v** трифлаты **9a-v** тетразиния были получены при обработке формазанов **2a-v** формалином в присутствии сильных кислот (HClO₄, HBF₄ или CF₃SO₃H) при 50 °C в диоксане (схема 2.6) [134,135]. В большинстве случаев реакция сопровождалась изменением окраски реакционной смеси с красной или фиолетовой до темно-синей или темно-фиолетовой и заканчивалась через 1-2 ч, за исключением формазанов Ar² = 4-NO₂C₆H₄, для которых требовалось более продолжительное нагревание в течение 5-10 ч.

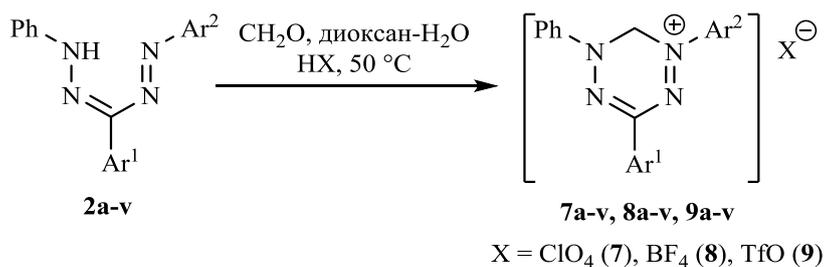


Схема 2.6

Контроль за ходом реакции осуществляли методами ТСХ и УФ спектроскопии. При этом в УФ спектре наблюдали смещение абсорбционного максимума с 290 – 305 нм в область 315 – 330 нм и с 470 – 490 нм в область 540 – 560 нм. На рисунке 2.1 приведены УФ спектры исходной смеси формазана **2a** с формальдегидом в диоксане и спустя 1 и 2 часа после добавления к смеси хлорной кислоты:

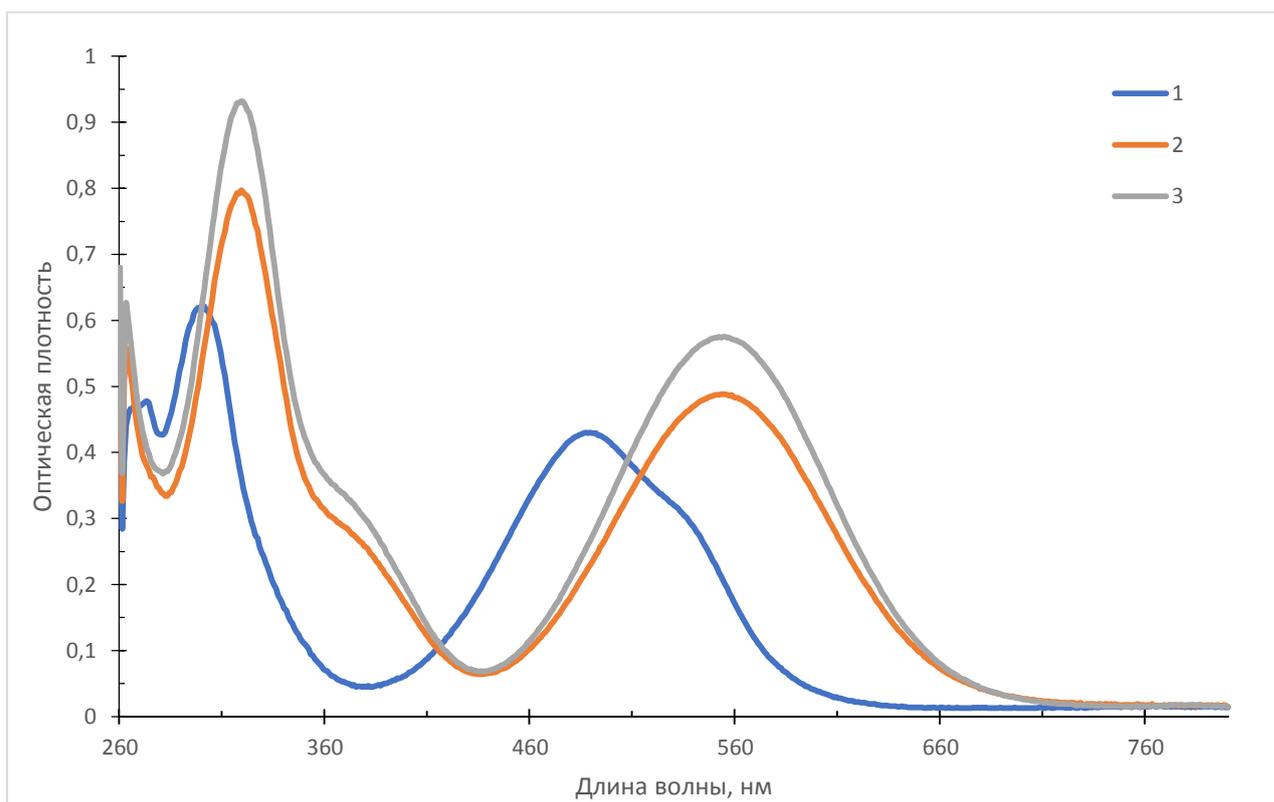


Рисунок 2.1 – Спектр поглощения: 1 – смеси формазана **2a** и формальдегида в диоксане до прибавления хлорной кислоты, 2 – спустя 2 часа после добавления HClO_4 , 3 – спустя 2 ч после добавления HClO_4

Наилучшая выходы солей вердазилия были при использовании хлорной и трифторметансульфоновой кислот. При получении солей **7n-v**, **8n-v** и **9n-v** потребовалось более продолжительное нагревание реакционной смеси. Сведения об условиях, продолжительности реакций и выходах приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Синтез солей вердазилия **7a-v**, **8a-v** и **9a-v** (диоксан, НХ, СН₂О)

Ar ₁	Ar ₂	Продолжи тельность реакции ч, 60°С	Соль вердазилия / выход, %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	7a / 67; 8a / 63; 9a / 74
4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2	7b / 70; 8b / 65; 9b / 76
4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2	7c / 67; 8c / 63; 9c / 71
4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	3	7d / 60; 8d / 56; 9d / 70
4-NCC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	3	7e / 61; 8e / 54; 9e / 68
C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	3	7f / 65; 8f / 60; 9f / 67
C ₆ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄	2	7g / 63; 8g / 59; 9g / 68
C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3	7h / 59; 8h / 53; 9h / 62
C ₆ H ₅	4-NCC ₆ H ₄	3	7i / 63; 8i / 56; 9i / 67
4-MeOC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3	7j / 58; 8j / 53; 9j / 63
4-MeOC ₆ H ₄	4-NCC ₆ H ₄	3	7k / 55; 8k / 48; 9k / 67
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	3	7l / 51; 8l / 46; 9l / 63
4-NCC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	3	7m / 49; 8m / 41; 9m / 65
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	4	7n / 49; 8n / 41; 9n / 55
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4	7o / 37; 8o / 33; 9o / 53
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	4	7p / 42; 8p / 39; 9p / 57
3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	4	7q / 48; 8q / 43; 9q / 55
3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4	7r / 31; 8r / 30; 9r / 60
3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	4	7s / 60; 8s / 51; 9s / 68
4-C ₅ H ₄ N	4-MeC ₆ H ₄	4	7t / 52; 8t / 44; 9t / 58
4-C ₅ H ₄ N	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4	7u / 42; 8u / 35; 9u / 49
4-C ₅ H ₄ N	4-BrC ₆ H ₄	4	7v / 51; 8v / 44; 9v / 59

Перхлораты **7a-v**, тетрафторбораты **8a-v** и трифлаты **9a-v** вердазилия выделены в индивидуальном виде, охарактеризованы УФ, ИК и ЯМР ¹Н и ¹³С спектрами. По внешнему виду соединения **7a-v**, **8a-v** и **9a-v** представляют собой глубоко окрашенные кристаллические вещества от темно-фиолетового или темно-синего до почти черного цвета в зависимости от природы заместителя. В УФ спектрах солей **7a-v**, **8a-v** и **9a-v** имеются два максимума поглощения в интервалах 360 – 410 и 540 – 590 нм. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей С=N 1600 – 1590 и N=N 1490 – 1510 см⁻¹, а также интенсивные полосы поглощения, характерные для соответствующих анионов: перхлорат-аниона (1090 – 1120

см⁻¹), тетрафторборат-аниона (1120 – 1130 и 530 – 540 см⁻¹) и трифлат-аниона (асимметричное колебание связи S=O 1220 – 1240 и колебание CF₃-группы 1160 – 1170 см⁻¹, симметричное колебание связи S=O 1020 – 1050 см⁻¹ и деформационные колебания CF₃-группы 760 – 770 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы ароматических атомов водорода в области 7.34 – 8.17 м.д., а также синглетный сигнал СН₂-группы фрагмента 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 в области 5.65 – 5.83 м.д. В качестве примера на рисунке 2.2 приведен участок ЯМР ¹H спектр соединения **7o**.

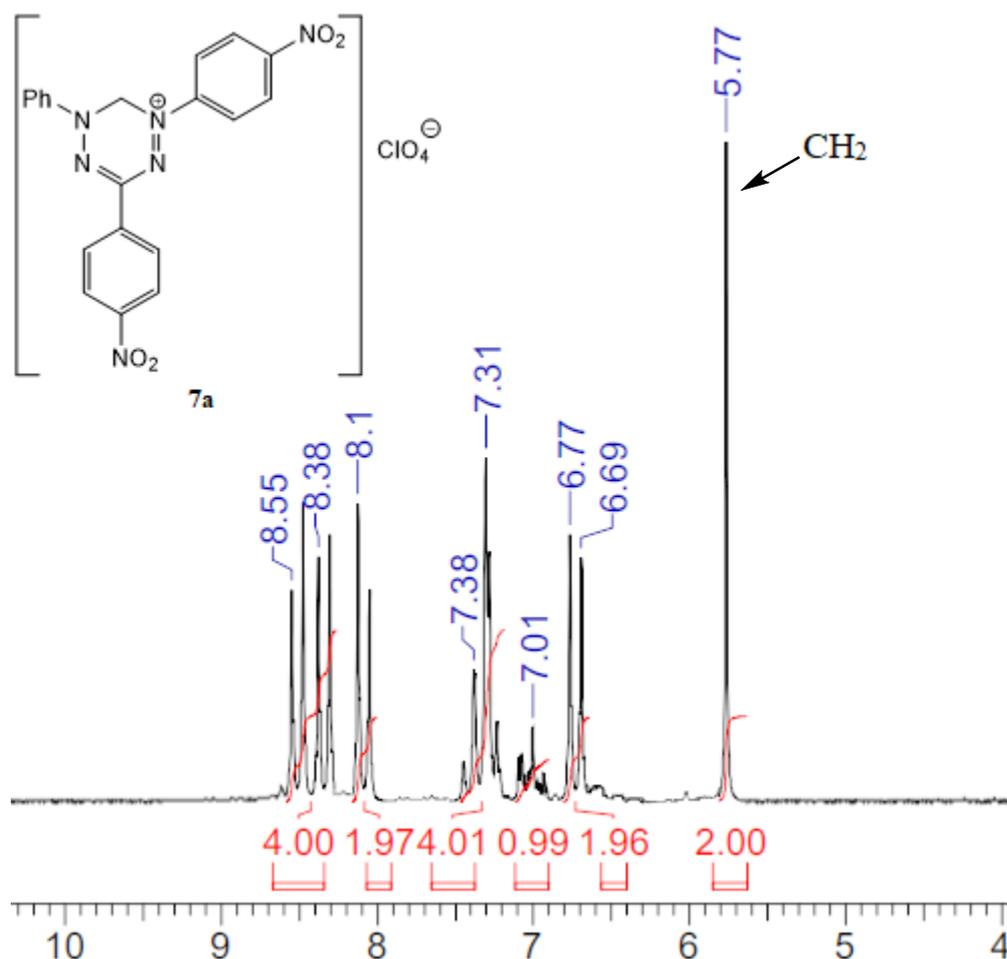


Рисунок 2.2 – Фрагмент спектра ЯМР ¹H соединения **7o**.

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **7a-v**, **8a-v** и **9a-v** присутствуют сигналы ароматических атомов углерода в области 125 – 143 м.д., сигнал углерода СН₂-группы в области 68.1 – 70.2 м.д., а также квадруплетные сигналы трифторметильной группы в области 120 – 125 м.д. ($J \sim 325$ Гц) для

соединений **9a-v**. В качестве примера ниже приведен спектр ЯМР ^{13}C соединения **9o**.

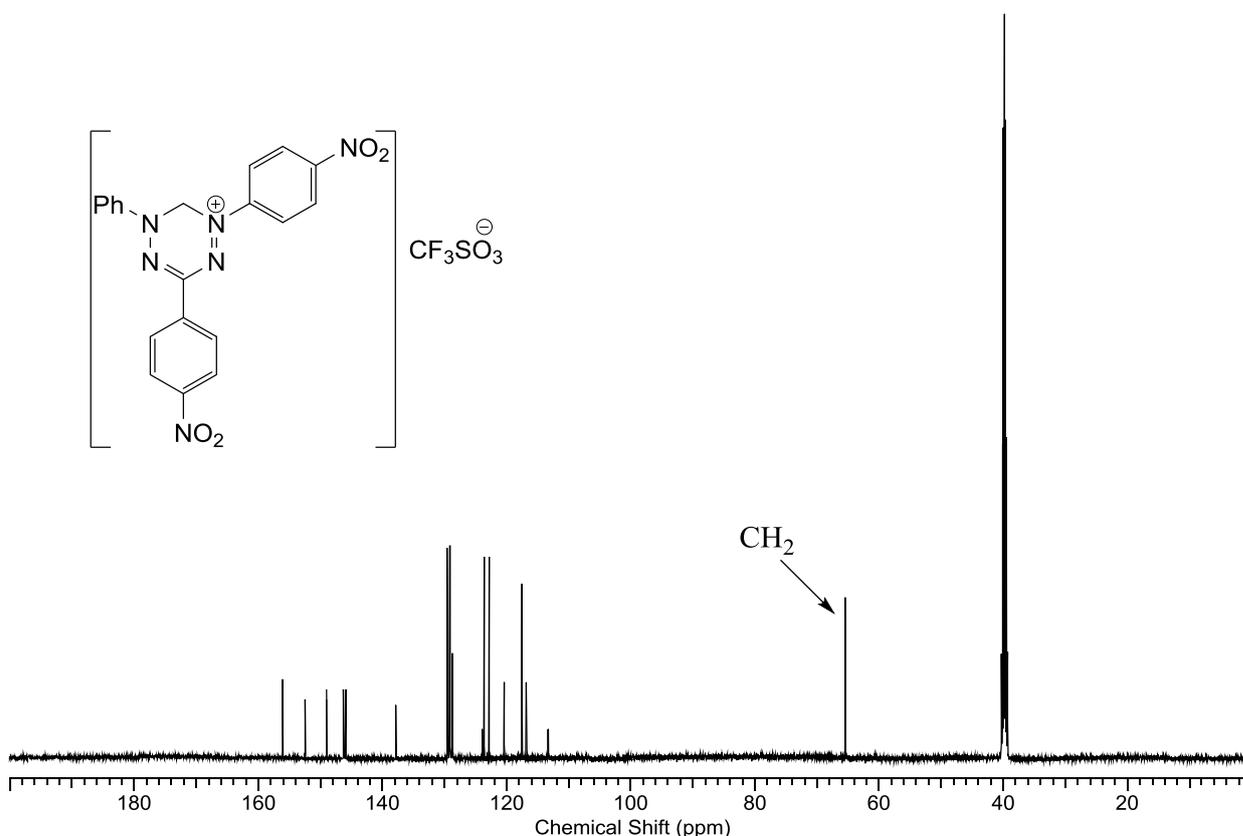


Рисунок 2.3 – Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C соединения **9o**.

Для получения вердазилов из солей вердазилия в оригинальной методике [14] Катрицкий в качестве восстановителя использовал *L*-аскорбиновую кислоту. Мы же в качестве восстановителя использовали *D*-глюкозу (схема 2.7). На наш взгляд, замена *L*-аскорбиновой кислоты на *D*-глюкозу позволяет исключить наличие кислоты в реакционной среде, что должно положительно сказаться на выходе вердазилов, поскольку вердазильные радикалы способны реагировать как с сильными, так и слабыми кислотами [3]; при этом использование более мягкого восстановителя, как *D*-глюкоза, позволит избежать дальнейшего восстановления образовавшихся вердазилов.

Действительно, обработка солей вердазилия **7a-v**, **8a-v** и **9a-v** в двухфазной системе этилацетат – H_2O раствором NH_4OH и *D*-глюкозой

быстро приводит к образованию вердазильных радикалов **1a-v** (схема 2.7). Условия проведения реакций и выходы триарилвердазильных радикалов по методу В приведены в таблице 2.3

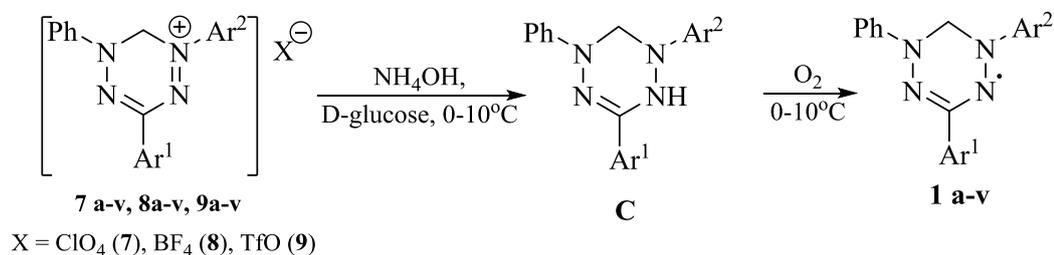


Схема 2.7

Таблица 2.3 – Синтез триарилвердазильных радикалов (метод В)

Ar ¹	Ar ²	Продолжительность реакции, мин, 0°С	Радикал	Выход, %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	15	1a	55
4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	15	1b	50
4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	15	1c	50
4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	30	1d	45
4-NCC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	30	1e	44
C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	20	1f	46
C ₆ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄	25	1g	50
C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	20	1h	31
C ₆ H ₅	4-NCC ₆ H ₄	20	1i	36
4-MeOC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	20	1j	34
4-MeOC ₆ H ₄	4-NCC ₆ H ₄	20	1k	36
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	20	1l	39
4-NCC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	20	1m	41
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	20	1n	42
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	20	1o	39
4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	20	1p	44
3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	20	1q	44
3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	20	1r	44
3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	20	1s	39
4-C ₅ H ₄ N	4-MeC ₆ H ₄	20	1t	44
4-C ₅ H ₄ N	4-NO ₂ C ₆ H ₄	20	1u	44
4-C ₅ H ₄ N	4-BrC ₆ H ₄	20	1v	44

Вердазильные радикалы **1a-v** можно получать как из индивидуальных солей вердазилия **7a-v**, **8a-v** и **9a-v**, так и в *one-pot* синтезе без выделения

солей вердазилия в индивидуальном виде, является более удобным в препаративном плане методом.

При получении вердазилов **1a-v** без выделения соответствующих солей поступали следующим образом: соли вердазилия **7a-v**, **8a-v** и **9a-v** экстрагировали из реакционной смеси этилацетатом, полученный экстракт промывали насыщенным раствором NaCl и затем обрабатывали водным раствором *D*-глюкозы в присутствии NH₄OH [134,135]. Данная реакция сопровождалась постепенным изменением цвета: в большинстве случаев – с темно-фиолетового на изумрудно-зеленый.

Вердазильные радикалы **1 a-v** были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР. В целом, все полученные вердазины представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого цвета, кроме нитро- и динитропроизводных **1h,1l, 1n, 1o, 1p, 1q, 1r, 1s** имеющих темно-коричневую окраску. В ИК спектрах присутствует полоса колебаний в области ~1150–1160 нм, характерная для вердазильных радикалов. Бензольные растворы радикалов **1a-v** дают устойчивые во времени типичные спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий (рисунок 2.4) с отношением интенсивности 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1, вызванным взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя спектрально эквивалентными атомами азота тетразинового кольца, например, на рисунке 2 представлен ЭПР спектр вердазила **1d**. Хотя существуют две химически неэквивалентные пары атомов азота [N (1), N (5) и N (2), N (4)], константы сверхтонкого взаимодействия для радикалов **1a-v** имеют близкие значения, равные примерно 5.1-6.6 Гс.

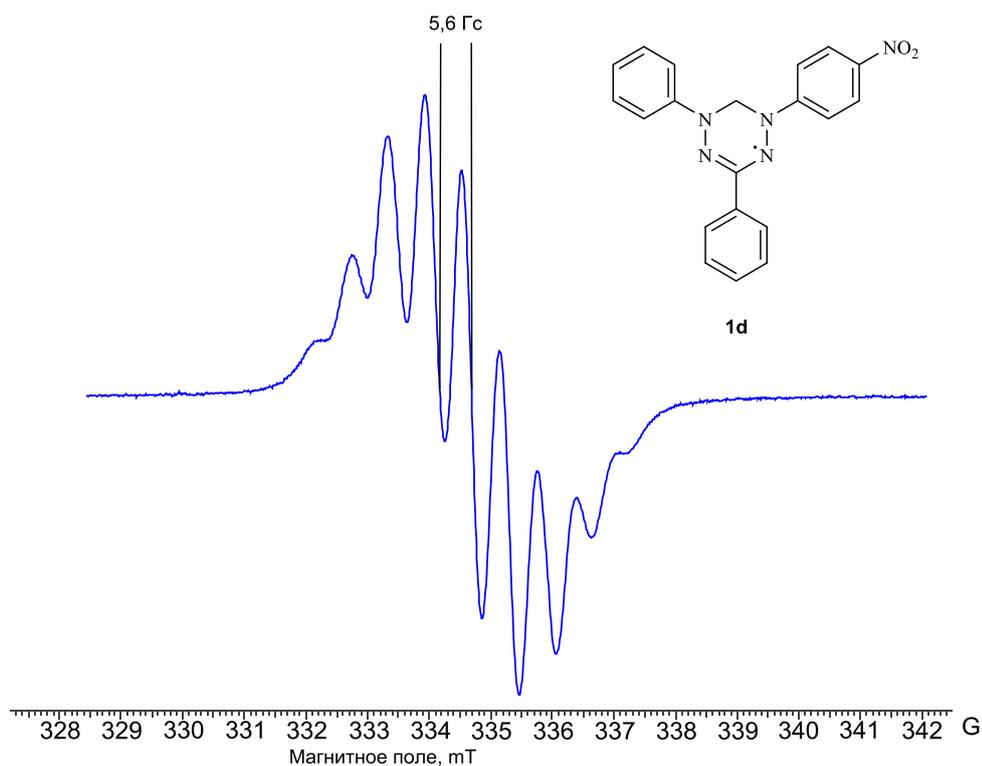


Рисунок 2.4 – Экспериментальный ЭПР-спектр вердазильного радикала **1d**, полученные в обескислороженном бенлозе в X-band диапазоне.

2.2 Электрохимические свойства вердазильных радикалов

Электрохимические свойства вердазилов **1a-v** были изучены методом циклической вольтамперометрии в растворе CH_3CN с использованием в качестве фонового электролита Bu_4NBF_4 . В качестве рабочего электрода был взят стеклоуглеродный (СУ) электрод, вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод. Практически все вердазиловы, за исключением нитропроизводных, демонстрируют полностью обратимые процессы окисления и восстановления. В нитро-производных присутствует необратимая волна восстановления нитро-группы в диапазоне от 1.00 до 1.30 В. Потенциалы окисления вердазилов **1a-v** находятся в диапазоне от 0.18 В до 0.41 В ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$). Восстановление этих радикалов происходит при отрицательных потенциалах от -0.63 до -0.87 В ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$). В таблице 2.4 приведены электрохимические параметры вердазильных радикалов **1a-v**.

Таблица 2.4 – Электрохимические параметры вердазильных радикалов **1a-v**.

Соединение	Ar ¹	Ar ²	$E_{ox}^{1/2}$, В	$E_{red}^{1/2}$, В	$E_{щели}$, В
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.31	-0.81	1.12
1b	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	0.30	-0.80	1.10
1c	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	0.26	-0.87	1.13
1d	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	0.35	-0.61	0.96
1e	4-CNC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	0.34	-0.65	0.99
1f	C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	0.25	-0.81	1.06
1g	C ₆ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄	0.20	-0.85	1.15
1h	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0.41	-0.65	1.06
1i	C ₆ H ₅	4-CNC ₆ H ₄	0.38	-0.67	1.05
1j	4-MeOC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0.36	-0.87	1.23
1k	4-MeOC ₆ H ₄	4-CNC ₆ H ₄	0.34	-0.86	1.20
1l	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	0.18	-0.63	0.81
1m	4-CNC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	0.19	-0.64	0.83
1n	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	0.19	-0.69	0,88
1o	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0.17	-0.90	1,07
1p	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	0.19	-0.70	0,89
1q	3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	0.23	-0.68	0,91
1r	3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0.22	-0.77	0,99
1s	3-NO ₂ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	0.22	-0.76	0,98
1t	4-C ₅ H ₄ N	4-MeC ₆ H ₄	0.31	-0.81	1,12
1u	4-C ₅ H ₄ N	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0.27	-0.89	1,16
1v	4-C ₅ H ₄ N	4-BrC ₆ H ₄	0.28	-0.81	1,09

Как видно из таблицы 2.4, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца положения 3 незначительно влияет на значения потенциала окисления ($E_{ox}^{1/2}$). Так, потенциал окисления ($E_{ox}^{1/2}$) незначительно смещается в катодную область в случае соединений **1d** с акцепторными заместителями (NO₂) и **1e** (CN), а в случае соединения с донорным заместителем **1c** (MeO) в анодную область. В то же время наблюдается достаточно сильное влияние заместителей в этом положении на потенциал восстановления ($E_{red}^{1/2}$). Так, электроноакцепторные нитро- и циано-группы смещают $E_{red}^{1/2}$ в катодную область относительно соединения **1a** на 0.2 В для **1d** и на 0.16 В для **1e**. Атом брома практически не оказывает влияния, а

метокси-группа незначительно смещает значение $E_{red}^{1/2}$ в анодную область (на 0.06 В по сравнению с **1a**).

Заместитель ароматического кольца в положении *I* оказывает более сильное влияние на процесс окисления и значительно меньше – на процесс восстановления. Так, донорные заместители облегчают процесс окисления, смещая $E_{ox}^{1/2}$ в катодную область: для **1f** (Br) на 0.06 В, а для **1g** (MeO) на 0.11 В по сравнению с **1a**. Акцепторные заместители затрудняют окисление, смещая $E_{ox}^{1/2}$ в анодную область: для **1h** (NO₂) на 0.10 В, а для **1i** (CN) на 0.07 В по сравнению с **1a**. На процесс же восстановления атом Br не оказывает влияния, MeO-группа незначительно смещает $E_{red}^{1/2}$ в анодную область (на 0.05 В по сравнению с **1a**), а акцепторы облегчают процесс восстановления, сдвигая $E_{red}^{1/2}$ в катодную область (для **1h** (NO₂) на 0.16 В и для **1i** (CN) на 0.14 В по сравнению с **1a**). В целом, для вердазильных радикалов **1b-I** величина «электрохимической щели» ($E_{щели} = |E_{ox}^{1/2} - E_{red}^{1/2}|$) не сильно изменяется по сравнению с радикалом **1a**.

На рисунке 2.5 представлены ЦВА-кривые некоторых вердазильных радикалов.

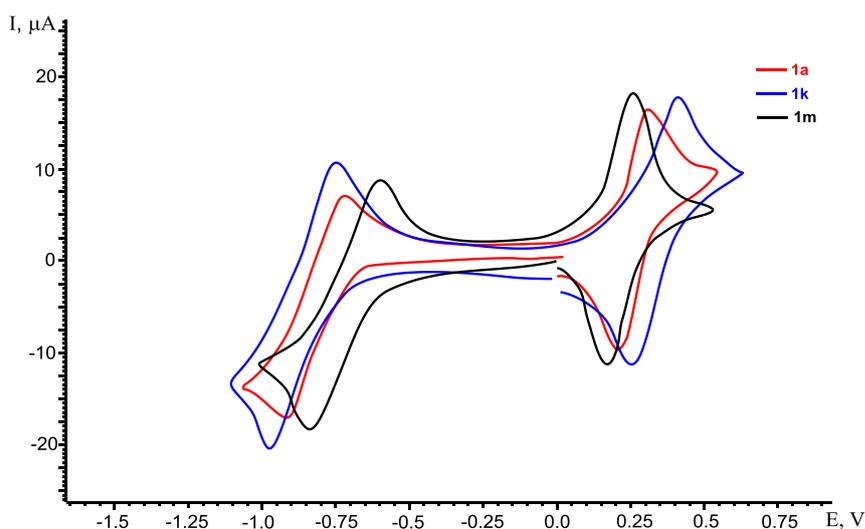


Рисунок 2.5 – Циклические вольтамперограммы (ЦВА) соединений **1a**, **1k** и **1m**. ЦВА сняты в растворе CH₃CN в присутствии фонового электролита 0.1 М Bu₄NBF₄ со скоростью сканирования 200 мВ/с.

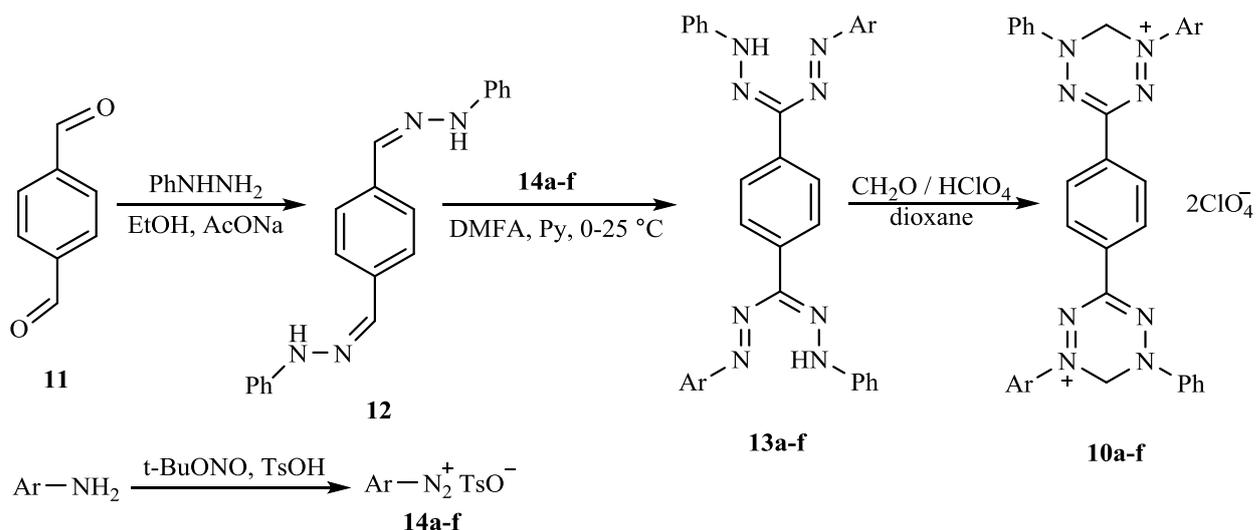
При одновременном присутствии донорного (положение 3) и акцепторного (положение 1) заместителей наблюдается более существенное увеличение значения «электрохимической щели», обусловленное тем, что MeO-группа в положение 3 смещает $E_{ox}^{1/2}$ в катодную область, а группы NO₂ или CN смещают $E_{ox}^{1/2}$ в анодную область, тем самым увеличивая разницу между пиковыми потенциалами окисления и восстановления.

При обратном распределении заместителей наблюдается сужение «электрохимической щели», так как акцепторные группы (NO₂ или CN), находящиеся в положении 3 смещает $E_{ox}^{1/2}$ в анодную область, а донорная метокси-группа смещает $E_{ox}^{1/2}$ в катодную область, тем самым уменьшая разницу между пиковыми потенциалами окисления и восстановления.

Величина «электрохимической щели» влияет на емкость аккумулятора на основе амфотерных радикалов, поэтому использование в органических аккумуляторах радикалов, имеющих значительную разницу между электрохимическими потенциалами окисления и восстановления позволяет значительно увеличить ёмкость устройства хранения энергии.

2.3 Синтез симметричных биядерных перхлоратов вердазилия и вердазильных радикалов на их основе

При получении моноядерных солей вердазилия установлено, что в практическом плане наиболее приемлемо получать перхлораты вердазилия, поэтому при синтезе биядерных солей было принято решение ограничиться получением соответствующих перхлоратов. Синтез симметричных перхлоратов вердазилия **10a-f** осуществлен из терефталевого альдегида **11** в три стадии. На первой стадии был получен фенилгидразон терефталевого альдегида **12**, на второй – формазаны **13a-f**, а на третьей – перхлораты вердазилия **10a-f** (схема 2.8) [136, 137].



Ar = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-BrC₆H₄ (c), 4-MeOC₆H₄ (d), 4-NCC₆H₄ (e), 4-NO₂C₆H₄ (f)

Схема 2.8

Формазаны **13a-f** синтезировали по реакции фенилгидразона терефталевого альдегида **11** с тозилатами арендиазония **14a-f**, которые в свою очередь были получены из *para*-замещенных анилинов **6a-f**. Выбор в пользу тозилатов арендиазония был сделан на основании того, что стандартный способ получения хлоридов арендиазония предполагает использование водных растворов, а в силу того, что растворимость исходного бис-гидразона **12** и образующихся формазанов **13a-f** значительно ниже, чем триарилформазанов **2a-v**, то добавление водной суспензии соли арендиазония к раствору гидразона **12** в смеси ДМФА-пиридин приводит к образованию осадка моноформазана (схема 2.9), который в дальнейшем уже не может диазотироваться. Поэтому при проведении реакции с водными суспензиями хлоридов арендиазония мы наблюдали образование в основном моноформазанов **15a-f**, особенно это касается формазанов **15b,d,e**:

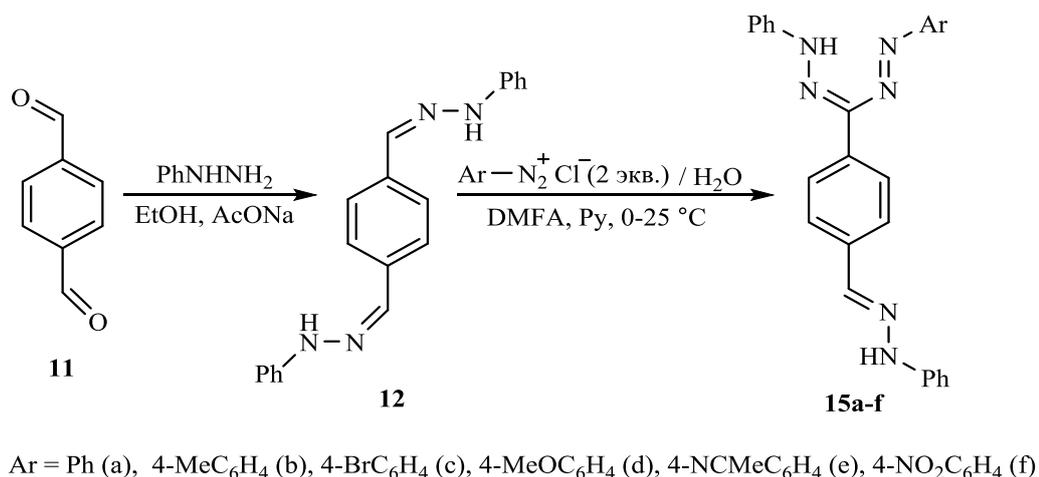


Схема 2.9

При использовании тозилатов арендиазония исключается из реакционной смеси вода и образующийся первоначально моноформазаз остается в растворенном состоянии и подвергается дальнейшему диазотированию, приводящему к *бис*-формазамам.

Тозилаты арендиазония **14a-f** были получены из соответствующих анилинов при действии на них *n*-толуолсульфокислоты и *трет*-бутилнитрита в смеси ТГФ-СН₃СООН [138]. Реакции тозилатов арендиазония с фенилгидразоном **12** проводили в смеси ДМФА и пиридина в соотношении 2 : 1. Большая растворимость арендиазонийтозилатов **14a-f** в органических растворителях, позволила уменьшить объемы растворителей и упростить процедуру очистки целевых формазазов **13a-f** по сравнению с использованием арендиазоний хлоридов.

Бис-формазазы **13a-f** представляют собой глубоко окрашенные кристаллические вещества темно-красного цвета. Наличие внутримолекулярной водородной связи между атомом азота и атомом водорода (схема 2.10) подтверждается наличием в ИК спектрах слабой полосы поглощения при 3050 – 3030 см⁻¹ и сигнала N–H в спектрах ЯМР ¹H при 15–16 м.д., например, как это описано ранее [139].

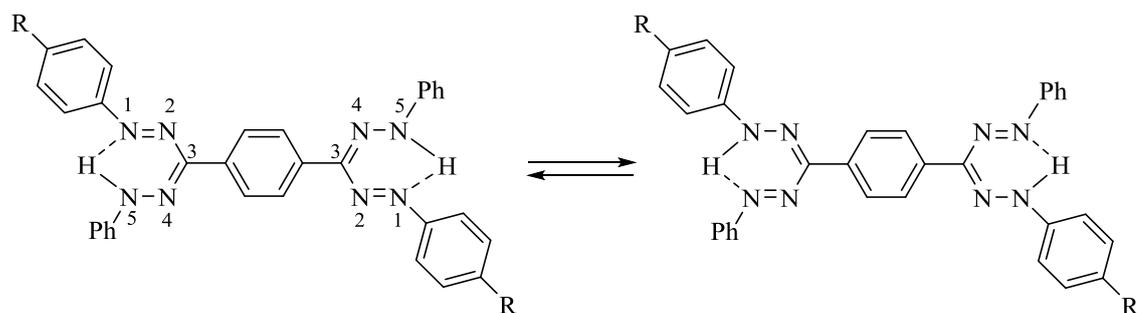


Схема 2.10

Циклизацию формазанов **13a-f** проводили в диоксане при действии 37% раствора формалина в присутствии HClO_4 при 50 – 60 °С. Ход реакции контролировали методами ТСХ и УФ спектроскопии. При этом наблюдали появление новых адсорбционных максимумов 350 – 360 и 540 – 560 нм.

Фенилгидразон **12** был получен конденсацией терефталевого альдегидов с фенилгидразином с выходом 90% по литературной методике, его константы соответствуют литературным данным [140]. Тозилаты арендиазония **14a-f** были получены при действии на растворы анилинов **6a-f** в смеси ТГФ- CH_3COOH *n*-толуолсульфокислоты и *трет*-бутилнитрита. Соли диазония **14a-f** высаживали из реакционной смеси диэтиловым эфиром, отфильтровывали и вводили в реакции с соединением **12** без дополнительной очистки. Реакции тозилатов арендиазония с фенилгидразоном **12** проводили в смеси ДМФА и пиридин в соотношении 2 : 1. Формазаны **13a-f** получены в индивидуальном виде и охарактеризованы УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами. Так в УФ спектрах всех формазанов имеются 2 максимума поглощения в интервалах 340–420 и 510–590 нм. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения характерные для связей $\text{C}=\text{N}$ (1600–1590 cm^{-1}), $\text{N}-\text{H}$ (3400–3300 cm^{-1}) и $\text{N}=\text{N}$ (1500–1480 cm^{-1}) формазанового фрагмента. Перхлораты триарилвердазилия **10a-f** получали в диоксане при действии на формазаны **13a-f** 37% раствора формалина в присутствии хлорной кислоты. Ход реакции контролировали методом ТСХ и с помощью УФ спектроскопии: при этом наблюдали смещение адсорбционного максимума с 260-280 нм в область 330-360 нм. На рисунке 2.6 приведены УФ спектры реакционной смеси

получения соли вердазилия **10f** из формазана **13f** в начальный момент и после нагревания в течении 1, 2 и 3 часов.

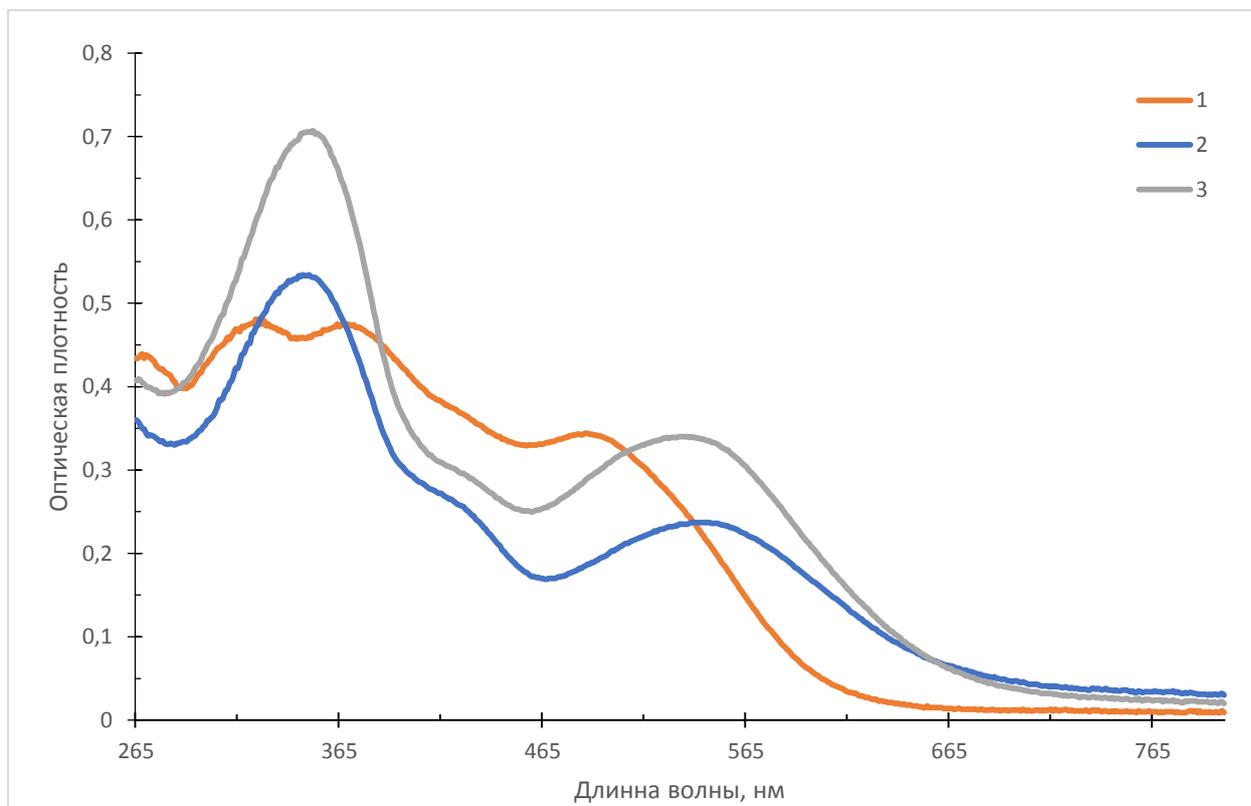


Рисунок 2.6 – Спектр поглощения: 1 – смеси формазана **13f** и формальдегида в диоксане до прибавления хлорной кислоты, 2 – спустя 1 час после добавления HClO_4 , 3 – спустя 2 ч после добавления HClO_4

Строение перхлоратов **10a-f** подтверждено УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C 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 вердазилия **10a-f** присутствуют полосы поглощения характерные для связей $\text{C}=\text{N}$ ($1600\text{--}1590\text{ см}^{-1}$), $\text{N}=\text{N}$ ($1500\text{--}1510\text{ см}^{-1}$) и перхлорат-аниона ($1103\text{--}1096\text{ см}^{-1}$). В спектрах ЯМР ^1H соединений **10a-f** наблюдаются сигналы ароматических атомов водорода в области 7.34 – 8.17 м.д., а также уширенный синглетный сигнал CH_2 -группы фрагмента 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 в области 5.61 – 5.93 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **10a-f** присутствуют сигналы ароматических атомов углерода в области 125 – 143 м.д., сигнал углерода CH_2 -группы в области 68.1 – 70.2 м.д.

Перхлораты вердазилия **10a-f** представляют собой глубоко окрашенные кристаллические вещества от темно-синего до темно-коричневого цвета, в зависимости от природы заместителя.

Перхлораты вердазилия **10a-f** были превращены в бирадикалы **16a-f** действием *D*-глюкозы в присутствии NH_4OH (схема 2.11), при этом промежуточно образующиеся лейковердазилы **D** не выделяли.

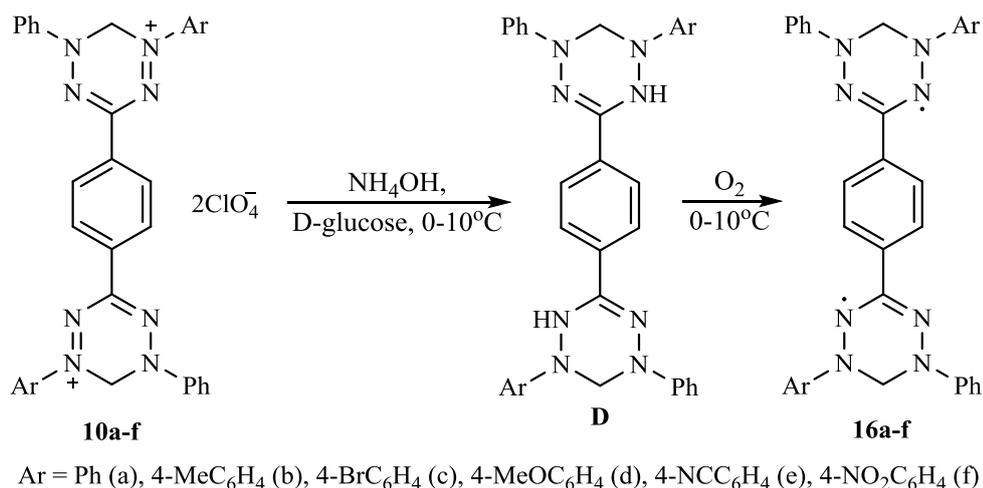


Схема 2.11

Бис-вердазильные радикалы **16a-f** были охарактеризованы с использованием ИК, УФ, ЭПР и масс-спектрологии. Соединения **16a-f** представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого (соединения **16a-c 16f**) и коричнево-зеленого (соединения **16d-e**) цвета. В ИК спектрах присутствует полоса колебаний в области ~1150–1160 нм, характерная для вердазильных радикалов. Бензольные растворы радикалов **16a-f** дают устойчивые во времени типичные спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий, которые по форме практически не отличаются от ЭПР спектров монорадикалов (рисунок 2.7). Наличие в ЭПР спектре бирадикалов **16a-f** нонета свидетельствует об отсутствии внутримолекулярного спинового обмена обычно характерного для бирадикалов [127].

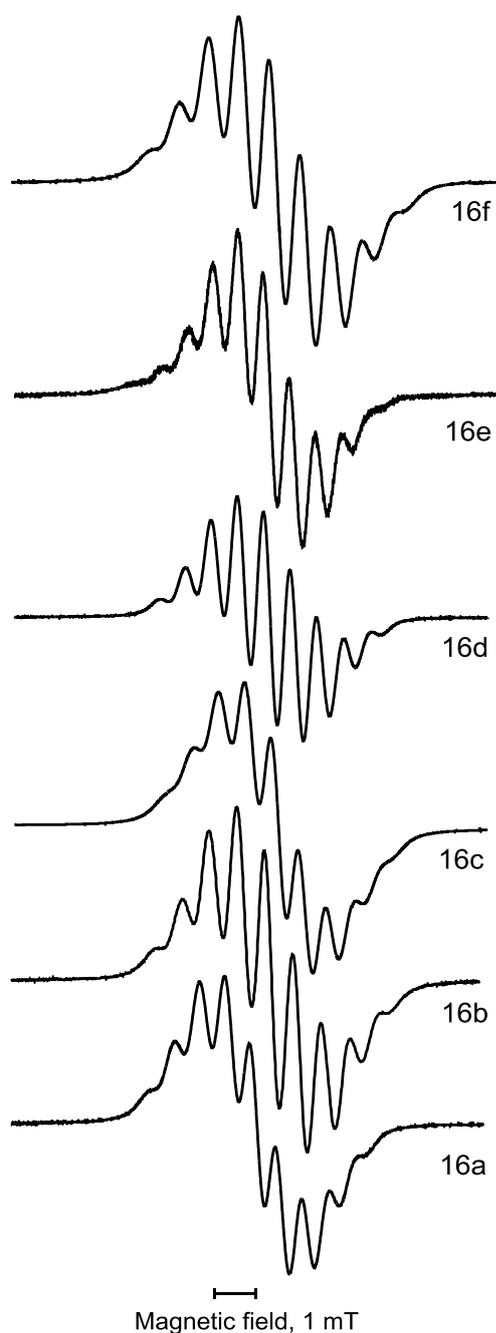


Рисунок 2.7 – Экспериментальные ЭПР-спектра вердазильных бирадикалов **16a-f**, полученные в обескислороженном бензоле в X-band диапазоне при 25°C.

2.4 Электрохимические свойства симметричных биядерных вердазильных радикалов

Изучение электрохимических свойств бирадикалов **16a-f** методом циклической вольтамперометрии показало, что для всех бирадикалов, за

исключением нитропроизводного **16e**, при регистрации цва наблюдается появление обратимых волн как при окислении, так и при восстановлении. В цва бирадикалов **16a-f** наблюдается образование четырех обратимых волн, которые в анодной области соответствуют последовательному их окислению до катион-радикала и далее до дикатиона, в катодной области последовательному восстановлению бирадикала до анион-радикала, а затем до дианиона. Значение потенциалов окисления вердазилов **16 a-f** находятся в диапазоне от 0,13 В до 0,86 В (Ag/AgCl/KCl), а восстановление этих радикалов в диапазоне от -0.50 до -1.42 В (Ag/AgCl/KCl) (рисунок 2.8). В таблице 2.5 приведены электрохимические параметры бирадикалов **16a-f**.

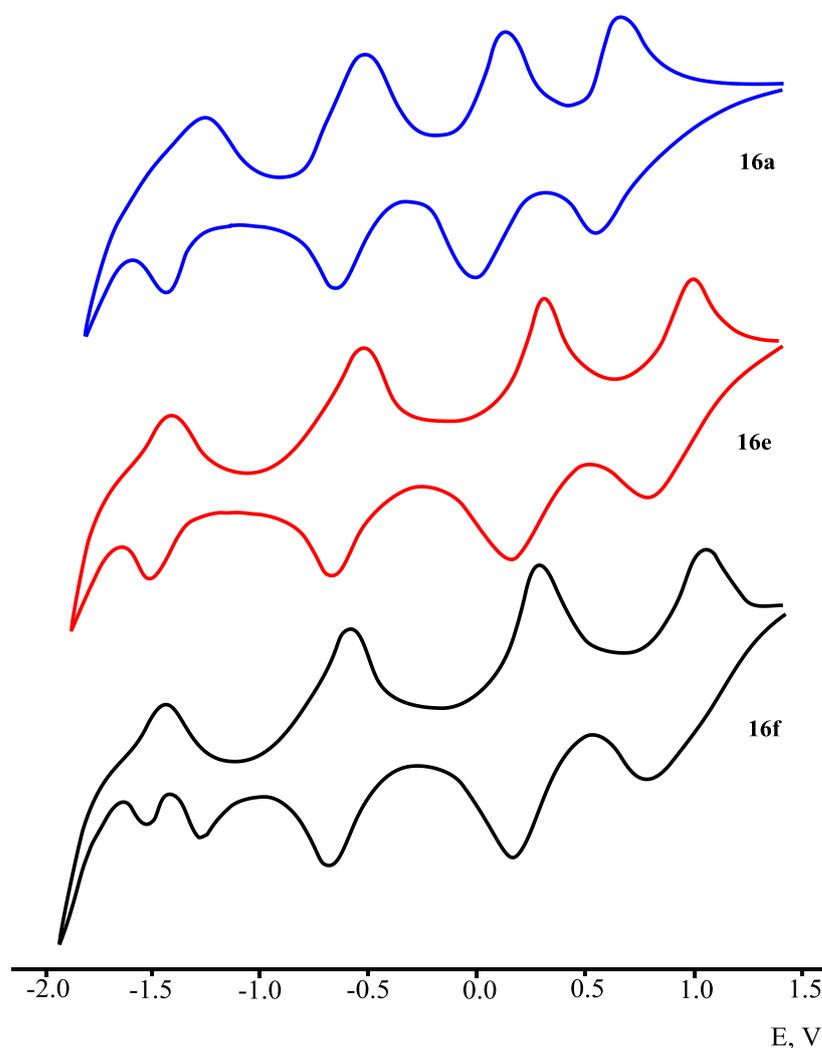


Рисунок 2.8 – Циклические вольтамперограммы (ЦВА) соединений **16a**, **16e** и **16f**. ЦВА сняты в растворе CH_3CN в присутствии фонового электролита 0.1 М Bu_4NBF_4 со скоростью сканирования 200 мВ/с.

Таблица 2.5 – Электрохимические параметры вердазильных радикалов **16a-f**.

№	Ar	$E_{ox1}^{1/2}$, В	$E_{ox2}^{1/2}$, В	$E_{red1}^{1/2}$, В	$E_{red2}^{1/2}$, В	$E_{щели}$, В
16a	Ph	0,05	0,61	-0,51	-1,25	0,56
16b	4-MeC ₆ H ₄	0,09	0,60	-0,50	-1,12	0,59
16c	4-BrC ₆ H ₄	0,16	0,59	-0,59	-1,31	0,75
16d	4-MeOC ₆ H ₄	0,13	0,58	-0,55	-1,08	0,68
16e	4-NCC ₆ H ₄	0,21	0,84	-0,55	-1,48	0,76
16f	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0,22	0,89	-0,56	-1,51	0,78

Как видно из таблицы 2.5, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца положения 2 сильнее влияет на процесс окисления и значительно меньше – на процесс восстановления. Донорные заместители практически не влияют на процесс окисления, так имеет место увеличение $E_{ox1}^{1/2}$ для **16b** (Me) на 0.04 В и для **16d** (OMe) на 0.08 В по сравнению с **16a** (H). Электроноакцепторные заместители значительно затрудняют процесс окисления: смещая $E_{ox1}^{1/2}$ в катодную область – для **16e** (CN) на 0.16 В и **16f** (NO₂) на 0.17 В по сравнению с **16a**. На значение первого потенциала восстановления $E_{red1}^{1/2}$ электронодонорные и электроноакцепторные заместители практически не влияют, однако наблюдается более значительное и дифференцированное влияние на значение второго потенциала восстановления: электронодонорные заместители (Me, MeO) смещают потенциал $E_{red2}^{1/2}$ в катодную область, а электроноакцепторные (Cl, CN, NO₂) – в анодную. В рассмотренном ряду бирадикалов **16b-f** величина «электрохимической щели» ($E_{щели} = |E_{ox1}^{1/2} - E_{red1}^{1/2}|$) незначительно увеличивается по сравнению с радикалом **16a**.

2.5 Синтез перхлоратов 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) и вердазильных радикалов на их основе

Синтез симметричных бис-формазанов **17a-j**, имеющих в качестве вставки 4,4'-бифениленовый фрагмент, также был осуществлен в 3 стадии. На первой стадии были получены фенилгидразоны **3a-e,h,i,j** замещенных бензальдегидов **4a-e,h,i,j**, на второй стадии из бензидина была получена соль диазония. На третьей стадии по реакции фенилгидразонов **3a-e,h,i,j** с диазопроизводным бензидина были получены соответствующие бисформазаны **17a-j** (схема 2.12) [141].

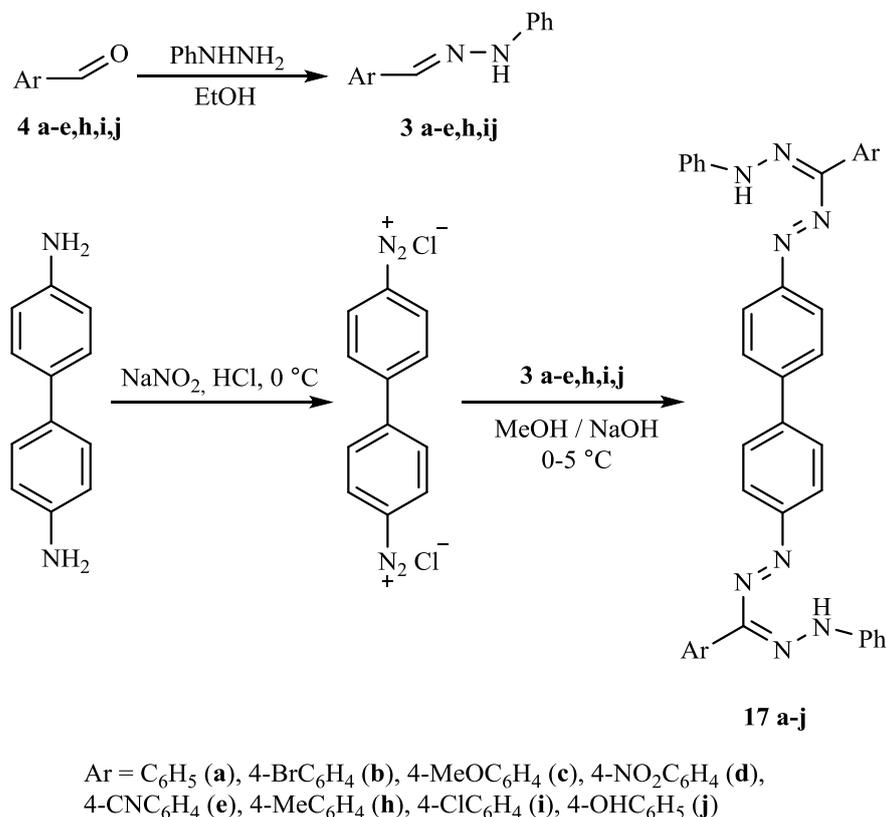


Схема 2.12

Синтез фенилгидразонов не вызвал сложностей и был осуществлен по стандартной методике реакцией замещенных бензальдегидов **4a-e,h,i,j** и гидрохлорида фенилгидразина в водном диоксане. Конденсацию дихлорида [1,1'-бифенил]-4,4'-бис(диазония) с фенилгидразонами **3a-e,h,i,j** проводили в метанольном растворе гидроксида натрия. Все формазаны **17a-j** являлись

кристаллическими веществами темно-красного цвета. Соединения **17a-j** получены в индивидуальном виде и охарактеризованы УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами. Так, в УФ спектрах растворов всех формазанов в CH_3OH имеются 2 максимума поглощения в интервалах 270–305 и 340–430 нм. В ИК спектрах всех соединений **17 a-j** присутствуют полосы поглощения, характерные для связей $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец ($1630\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{N}$ ($1590\text{--}1540\text{ см}^{-1}$), $\text{N}\text{--}\text{H}$ ($3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и $\text{N}=\text{N}$ ($1480\text{--}1420\text{ см}^{-1}$) формазанового фрагмента. Во всех формазанах **17 a-j** имеется внутримолекулярная водородная связь между атомом $\text{N}(1)$ и атомом водорода у $\text{N}(5)$, что подтверждается наличием в ИК спектрах слабой полосы поглощения при $3050\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ и сдвигом сигнала $\text{N}\text{--}\text{H}$ в спектрах ЯМР ^1H в слабое поле (15–16 м.д.) [140]. Таким образом, формазаны **17a-j** имеют хелатную водородно-мостиковую структуру (схема 2.13).

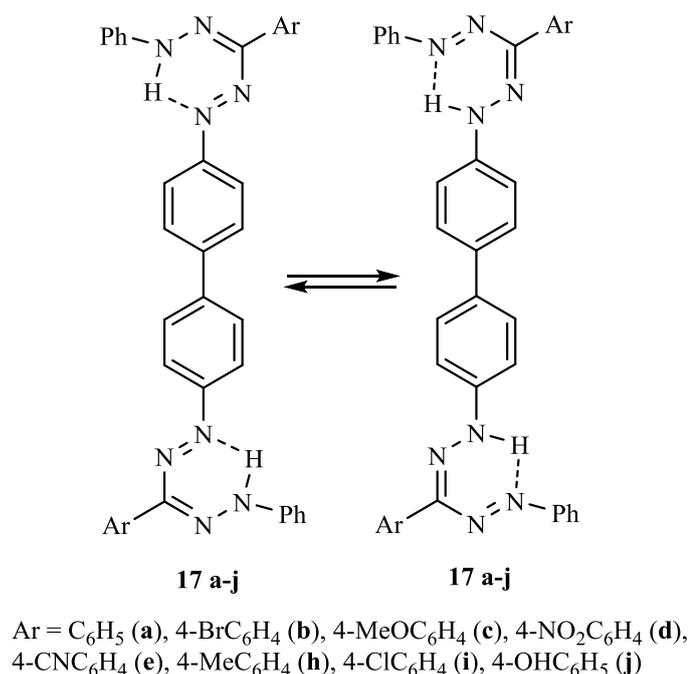


Схема 2.13

В зависимости от заместителей ароматического кольца формазаны имеют разные цвета и поглощают свет на разных длинах волн. По этой причине изучение УФ спектров формазанов имеет важное значение [140]. УФ спектры, как уже было отмечено ранее, имеют в основном 2 полосы

поглощения. Первая полоса в пределах 270–305 нм обусловлена $n\text{-}\pi^*$ переходами $\text{C}=\text{N}$ -связи. Третья наиболее интенсивная широкая полоса обычно наблюдается при 340–430 нм и отвечает $n\text{-}\pi^*$ переходам $\text{N}=\text{N}$ -связи формазановой структуры. Наибольшее изменение интенсивности в зависимости от заместителя наблюдается для первой полосы: наибольшая интенсивность наблюдается в случае соединений **17e,h**, а наименьшая – для соединений **17e,h**. Интенсивность третьей полосы – практически постоянная для всех формазанов, наблюдается только сдвиг максимума поглощения. Так, нитро- и цианогруппы сдвигают максимум в коротковолновую область (гипсохромный эффект), тогда как остальные заместители – метил- (**14h**), гидрокси- (**14j**), метокси- (**14i**), метокси- (**14c**), хлор- (**14i**) и бром- (**14b**) – в длинноволновую область (батохромный эффект).

Симметричные перхлораты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 **18a-j** были получены реакцией формазанов **17a-j** с 37%-ным раствором формальдегида в присутствии HClO_4 в диоксане (схема 2.14).

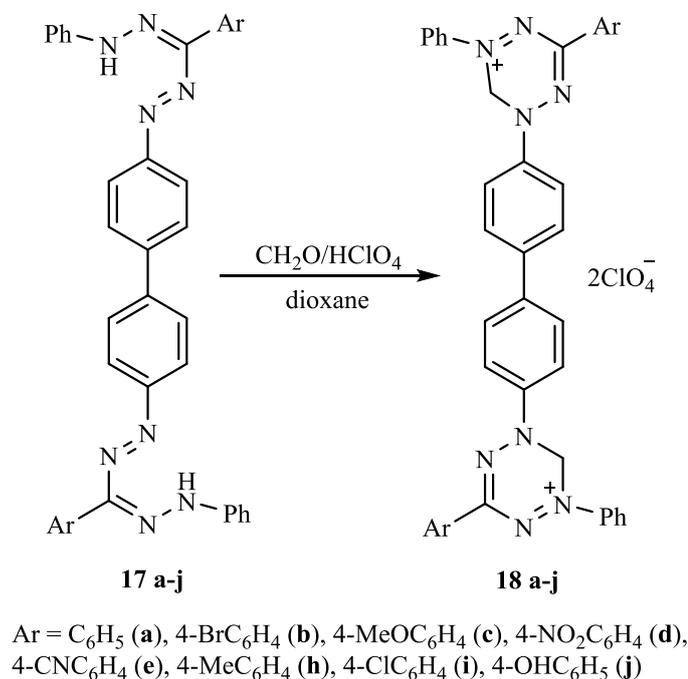


Схема 2.14

Перхлораты бис(5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) **18a-j** выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами.

Так, в УФ спектрах солей **18a-j** имеются 2 максимума поглощения в интервалах 240–260 и 400–420 нм, в ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N (1590–1600 см⁻¹), N=N (1490–1510 см⁻¹), и интенсивные полосы поглощения, характерные для перхлорат-аниона (1090–1120 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы ароматических атомов водорода в области 7.34–8.17 м.д., в том числе 2 дуплетных сигнала ожидаемой интенсивности атомов водорода бифениленового фрагмента, а также синглетный сигнал СН₂-группы фрагмента 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1 в области 5.71–5.82 м.д. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **18a-j** имеются сигналы ароматических атомов углерода в области 125–143 м.д., а также сигнал углерода СН₂-группы в области 68.1–70.2 м.д. Перхлораты бис(5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) **18a-j** представляют собой глубоко окрашенные кристаллические вещества от темно-синего до темно-коричневого цвета в зависимости от природы заместителя.

Перхлораты вердазилия **18a-j** были превращены в бирадикалы **19a-j** реакцией с *D*-глюкозой в присутствии NH₄OH без выделения промежуточно образующихся лейковердазилов **E** (схема 2.15).

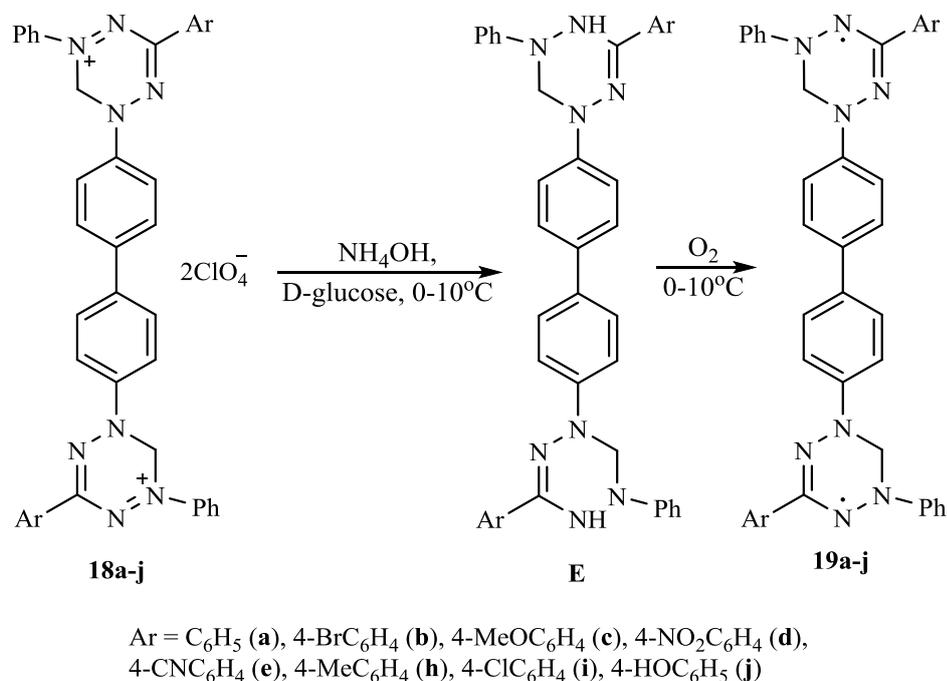


Схема 2.15

Бис-вердазильные радикалы **19a-f** охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР спектроскопии. Соединения **19a-f** представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого (**19a-c, h-j**) и буро-зеленого (**19d-e**) цвета. Бензольные растворы радикалов **19a-f** дают устойчивые во времени типичные спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий, которые практически не отличаются от ЭПР спектров монорадикалов.

2.6 Механизм образования вердазильных радикалов при действии на соли вердазилия *D*-глюкозы в присутствии NH_4OH

Как было сказано в литературном обзоре, механизм образования вердазильных радикалов из солей тетразиния, полученных циклизацией формазанов альдегидами в кислой среде, является дискуссионным. Согласно [1,46] происходит прямое восстановление катиона до радикала. Другая точка зрения [142, 143] предполагает сложный цикл превращений, представленный ниже (схема 2.16).

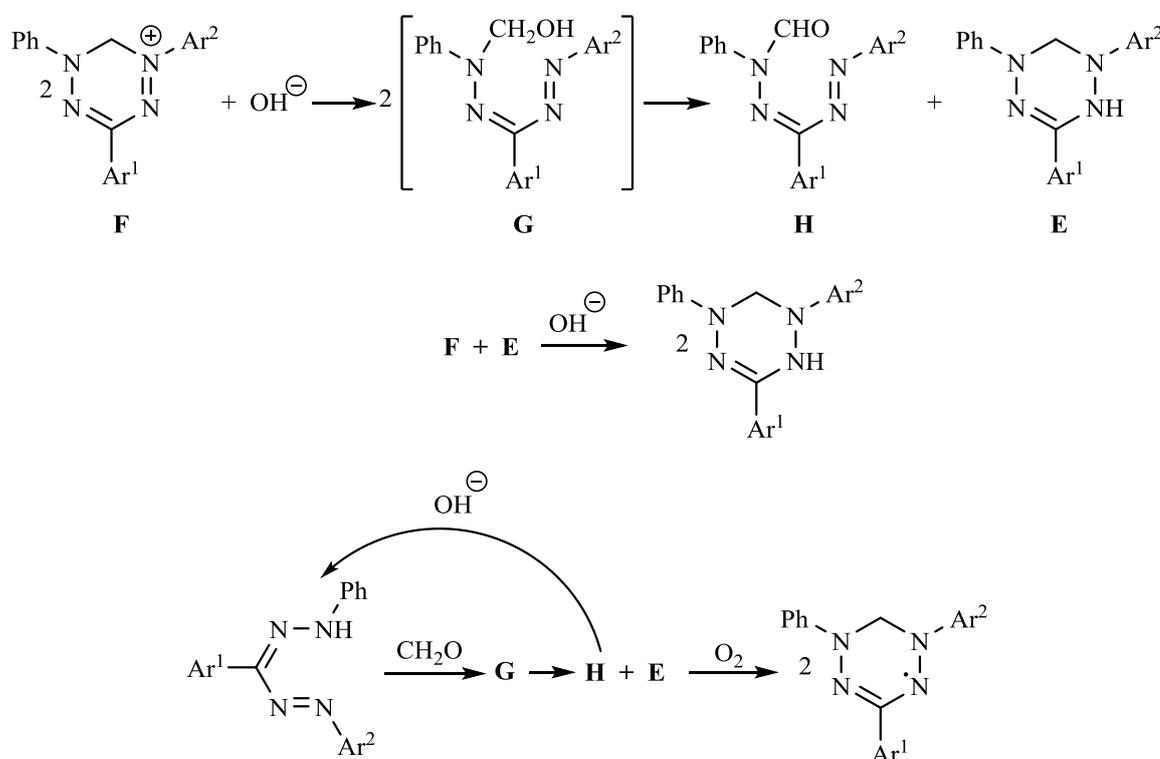


Схема 2.16

В нашем случае, при использовании слабого основания NH_4OH , скорее всего невозможно раскрытие тетразиниевого цикла, а происходит восстановление катиона вердазилия до лейковердазила **A** при действии *D*-глюкозы (схема 2.17).

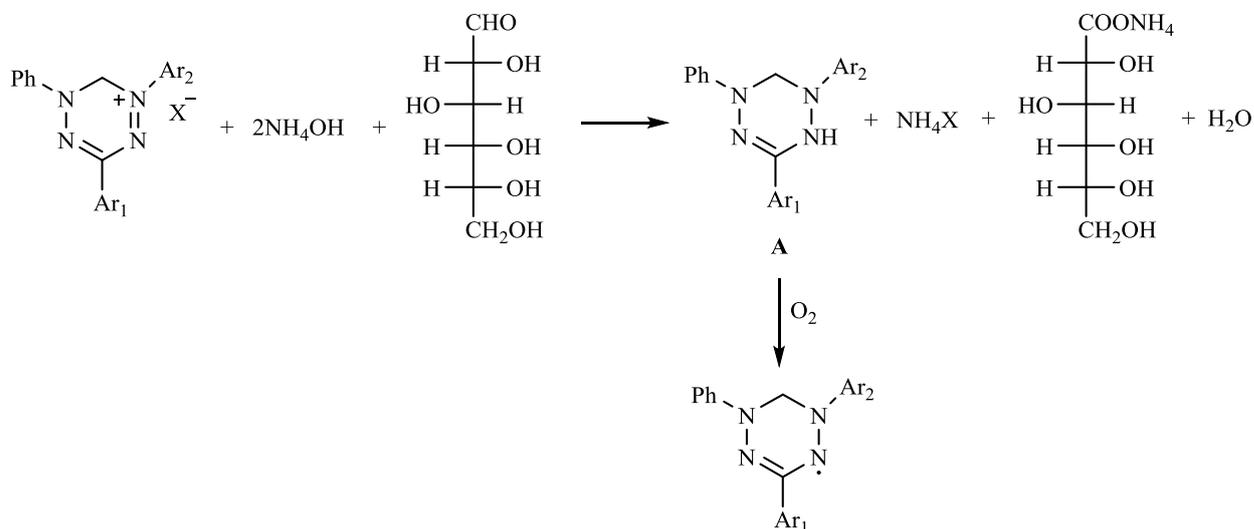


Схема 2.17

Затем образовавшийся лейковердазил **A** самопроизвольно окисляется кислородом воздуха до радикала.

Образование *D*-глюконата аммония подтверждено с помощью ЯМР ^{13}C спектроскопии остатка, полученного после упаривания водного слоя.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

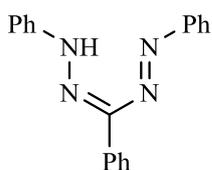
Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений в CDCl_3 записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно). В качестве реперных точек при обработке спектров использованы сигналы остаточных протонов (δ 7.26 м.д.) и углеродных атомов (δ 77.16 м.д.) дейтерохлороформа. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс», Россия). УФ спектры получены для метанольных растворов на дуолучевом УФ-ВИД спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu), ЭПР спектры – для бензольных растворов на ЭПР-спектрометра ESP 70–03 XD/2. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–этилацетат, 3 : 1, проявление в йодной камере или УФ светом. Флеш-хроматографию проводили на сухой колонке с силикагелем Merck 60 (0.040–0.063 мм–1), элюент – гексан–этилацетат, 10–6 : 1. 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 фонового электролита $(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$) с использованием потенциостата Gamry (Канада), в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный (СУ) электрод $S^2 = 0.125 \text{ см}^2$. Электрод тщательно полировали и промывали перед измерениями. Вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод ($E^0 = 0.33 \text{ В}$ в CH_3CN vs Fc/Fc^+). Все растворы были полностью деаэрированы путём продувания через них аргона.

Фенилгидразоны **3a-g**, **12**, **17a-j** получены по известным литературным методикам [131,132,140].

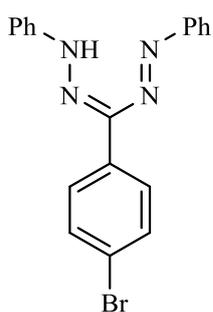
Общая методика синтеза формазанов 2 а-в. Раствор 0.01 моль одного из фенилгидразонов **3 а-г** в смеси 5 мл пиридина и 10 мл N,N-диметилформамида охладили до – 5–10 °С. Отдельно готовили соль арендиазония **5 а-е**: к 0.011 моль анилина **6 а-е** добавляли раствора 0.011 моль NaNO₂ в 3 мл H₂O, а затем 3.5 мл концентрированной соляной кислоты, поддерживая температуру в интервале 0-5 °С. Полученную суспензию одной из соли арендиазония **5 а-е** при постоянном перемешивании реакционной среды добавляли небольшими порциями к раствору одного из фенилгидразонов **3 а-г**, не допуская повышения температуры реакционной смеси выше 5 °С. При этом реакционная смесь приобретала интенсивную тёмно-вишневую окраску. Реакционную смесь выдержали в течение 3 ч при температуре ~5 °С и 12 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь разбавляли 20 мл воды, формазаны экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (3 × 10 мл), затем пропускали через нейтральный Al₂O₃ и испаряли растворитель в вакууме. Полученный продукт растирали с метанолом.

Температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

1,3,5-Трифенилформазан (2а). Выход 1.97 г (65.6 %), т. пл. 148-150°С (метанол), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 300, 488. ЯМР ¹H (CDCl₃), δ: 7.22–7.45 (м, 5H_{аром.}), 7.51–7.83 (м, 8H_{аром.}), 8.15 (д, 2H_{аром.}, J 8 Гц), 15.38 (с, 1H, NH). ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ: 119.3 (2C_{аром.}), 122.7 (2C_{аром.}), 126.4 (2C_{аром.}), 128.1 (C_{аром.}), 128.2 (C_{аром.}), 128.4 (C_{аром.}), 129.0 (2C_{аром.}), 129.5 (C_{аром.}), 129.6 (2C_{аром.}), 130.0 (C_{аром.}), 130.4 (C_{аром.}), 138.0 (C_{аром.}), 141.7 (C_{аром.}), 148.5 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 3345 (N–H), 2983 (N–H), 1597 (C=C), 1493 (N=N), 1234, 1018, 752. Найдено (%): С, 76.16; Н, 5.54; N, 18.36. С₁₉Н₁₆N₄. Вычислено: С, 75.98; Н, 5.37; N, 18.65.

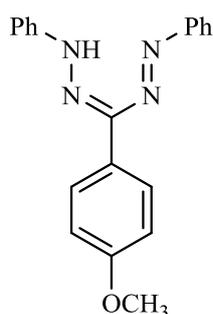


3-(4-Бромфенил)-1,5-дифенилформазан (2b). Выход 2.12 г (56.0 %), т.



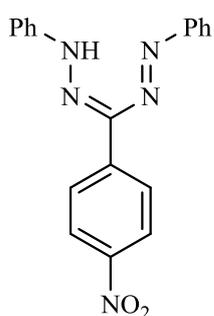
пл. 201-202°C (метанол), вещество фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 310, 492. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 7.26–7.60 (м, 9 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.75 (д, 4 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8 Гц), 8.02 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 8.21 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 15.38 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 114.5 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 122.2 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 124.0 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 124.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.2 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 129.4 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 131.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.1 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 137.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 145.0 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 147.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 153.0 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3306 (N–H), 2985 (N–H), 1589 (C=C), 1488 (N=N), 1396, 1231, 1019, 756, 672 (C–Br). Найдено (%): C, 76.16; H, 5.54; N, 18.36. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_4$. Вычислено: C, 75.98; H, 5.37; N, 18.65.

3-(4-Метоксифенил)-1,5-дифенилформазан (2c). Выход 1.48 г (45.0



%), т. пл. 172-173°C (метанол), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 308, 522. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 3.85 (с, 3H, CH_3O), 7.27–7.58 (м, 6 $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.02 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 8.31 д, (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 15.45 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 55.8 (C, OCH_3) 113.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 120.4 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 123.1 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 124.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.2 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 129.9 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 131.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 145.4 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 148.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 154.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 160.3 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3356 (N–H), 2987 (N–H), 2868 (OCH_3), 1597 (C=C), 1512 (N=N), 1454, 1358, 1250, 1172. Найдено (%): C, 72.36; H, 5.51; N, 17.01. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено: C, 72.71; H, 5.49; N, 16.96.

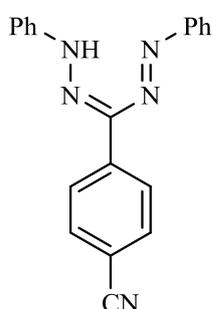
3-(4-Нитрофенил)-1,5-дифенилформазан (2d). Выход 1.52 г (44.0 %),



т. пл. 207-209°C (метанол), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 419, 490. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 7.27-7.58 (м, 10 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.77 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром}}$, J 8 Гц), 8.41 (д, 2H, J 9 Гц), 15.80 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 113.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 120.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 122.8 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 124.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 127.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.8 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 140.7 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 148.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 152.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 154.9 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3326 (N–H), 2983

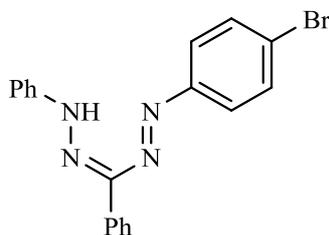
(N–H), 1597 (C=C), 1527 (NO₂), 1481 (N=N), 1350 (NO₂), 1242, 740. Найдено (%): C, 65.96; H, 4.41; N, 20.21. C₁₉H₁₅N₅O₂. Вычислено: C, 66.08; H, 4.38; N, 20.28.

3-(4-Цианофенил)-1,5-дифенилформазан (2e). Выход 1.30 г (41.0 %),



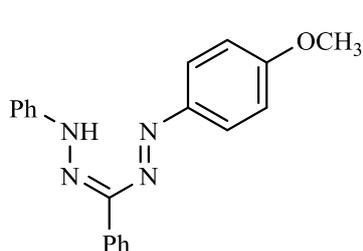
т. пл. 177-178°C (метанол), вещество фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 338, 488. ЯМР ¹H (CDCl₃), δ : 7.27-7.58 (м, 10H_{аром}), 7.65 (д, 2H_{аром}, J 8 Гц), 8.37 (д, 2H_{аром}, J 9 Гц), 15.78 (с, 1H, NH). ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ : 113.1 (C_{аром}), 118.6 (C, CN), 119.6 (2C_{аром}), 120.8 (2C_{аром}), 121.6 (C_{аром}), 123.5 (C_{аром}), 125.3 (2C_{аром}), 126.5 (2C_{аром}), 127.8 (C_{аром}), 139.7 (2C_{аром}), 141.4 (C_{аром}), 145.5 (C_{аром}), 148.3 (C_{аром}), 150.9 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3319 (N–H), 2991 (N–H), 2255 (CN), 1598 (C=C), 1489 (N=N), 1243, 741. Найдено (%): C, 73.96; H, 4.61; N, 21.41. C₂₀H₁₅N₅. Вычислено: C, 73.83; H, 4.65; N, 21.52.

1-(4-Бромфенил)-3,5-дифенилформазан (2f). Выход 2.20 г (58.0 %), т.



пл. 189-190°C (метанол), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 276, 320. ЯМР ¹H (CDCl₃), δ : 7.25-7.55 (м, 8H_{аром}), 7,65 (д, 2 H_{аром}, J 9 Гц), 8.05 (д, 2H_{аром}, J = 9 Гц), 8.21 (д, 2H_{аром}, J = 8 Гц), 15.38 (с, 1H, NH),. ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ : 113.9 (2C_{аром}), 122.2 (2C_{аром}), 124.0 (C_{аром}), 125.7 (2C_{аром}), 128.1 (C_{аром}), 129.3 (C_{аром}), 130.4 (2C_{аром}), 131.6 (2C_{аром}), 134.7 (C_{аром}), 136.4 (2C_{аром}), 144.8 (C_{аром}), 147.2 (C_{аром}), 153.3 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3314 (N–H), 2995 (N–H), 1588 (C=C), 1487 (N=N), 1393, 1229, 1010, 746, 663 (C–Br). Найдено (%): C, 76.16; H, 5.54; N, 18.36. C₁₉H₁₅BrN₄. Вычислено: C, 75.98; H, 5.37; N, 18.65.

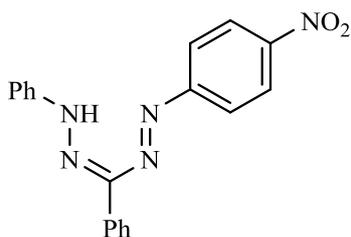
1-(4-Метоксифенил)-3,5-дифенилформазан (2g). Выход 1.33 г (40.1



%), т. пл. 119-120°C (метанол), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 310, 520. ЯМР ¹H (CDCl₃), δ : 3.82 (с, 3H, CH₃O), 7.92 (д, 2H_{аром}, J 9 Гц), 7.60-7.15 (м, 10H_{аром}), 8.15 (д, 2H_{аром}, J 8 Гц),

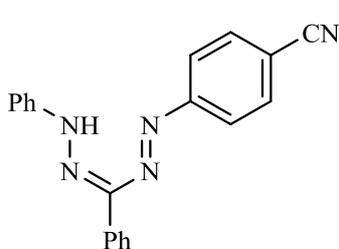
15.40 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 55.7 (C, OCH_3) 113.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 115.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.0 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 135.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 153.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 160.3 (C, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3318 (N–H), 2991 (N–H), 2853 (OCH_3), 1598 (C=C), 1512 (N=N), 1453, 1346, 1249, 1225, 1176. Найдено (%): C, 72.36; H, 5.51; N, 17.01. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено: C, 72.71; H, 5.49; N, 16.96.

1-(4-Нитрофенил)-3,5-дифенилформазан (2h). Выход 1.86 г (54.0 %),



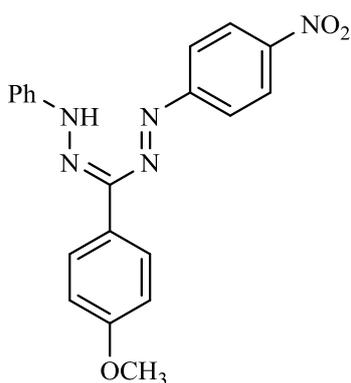
т. пл. 197-198°C (метанол), вещество фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 424, 490. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 7.27-7.57 (м, $10\text{H}_{\text{аром}}$) 7.79 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8 Гц), 8.33 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 15.40 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 113.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 123.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 135.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 148.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 153.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.8 (C, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3313 (N–H), 2985 (N–H), 1597 (C=C), 1537 (NO_2), 1473 (N=N), 1351 (NO_2), 1243, 741. Найдено (%): C, 65.96; H, 4.41; N, 20.21. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено: C, 66.08; H, 4.38; N, 20.28.

1-(4-Цианофенил)-3,5-дифенилформазан (2i). Выход 1.79 г (55.0 %),



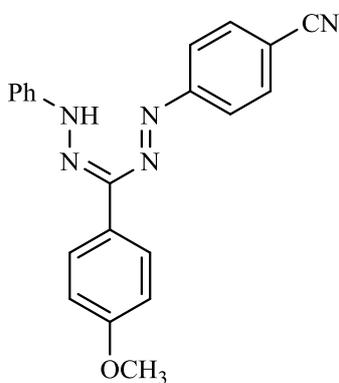
т. пл. 173-175°C (метанол), вещество фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 340, 489. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 7.30-7.65 (м, $10\text{H}_{\text{аром}}$), 8.09 (дд, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8), 8.27 (дд, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 15.40 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 106.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 113.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 118.4 (C, CN), 123.0 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 136.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 146.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 150.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 155.1 (C, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3311 (N–H), 2981 (N–H), 2253 (CN), 1597 (C=C), 1527 (N=N), 1453, 1243, 741. Найдено (%): C, 73.91; H, 4.68; N, 21.47. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено: C, 73.83; H, 4.65; N, 21.52.

1-(4-Нитрофенил)-3-(4-метоксифенил)-5-фенилформаза (2j). Выход



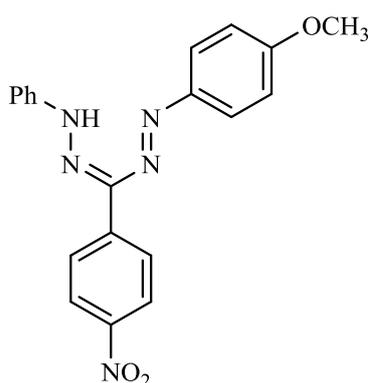
2.14 г (57.0 %), т. пл. 171-172°C (метанол). Вещество красного цвета УФ спектр, λ_{\max} , нм: 422, 490. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 3.82 (с, 3H, CH_3O), 6.99 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.5 Гц), 7.12 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8 Гц), 7.35 (т, $1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7 Гц), 7.55 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8 Гц), 7.65 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.5 Гц), 7.70 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 8.23 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 9 Гц), 14.75 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 55.6 (C, OCH_3) 113.9 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 114.9 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 123.6 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 124.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 127.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.4 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 132.5 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 142.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 146.2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 150.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 155.8 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 160.3 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3319 (N–H), 2973 (N–H), 2881 (OCH_3), 1598 (C=C), 1527 (NO_2), 1481 (N=N), 1351 (NO_2), 1243, 1226, 741. Найдено (%): C, 63.96; H, 4.61; N, 18.72. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено: C, 63.99; H, 4.56; N, 18.66.

1-(4-Цианофенил)-3-(4-метоксифенил)-5-фенилформаза (2k).



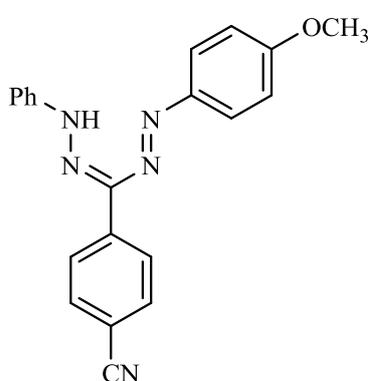
Выход 2.02 г (55.0 %), т. пл. 142-144°C (метанол), вещество фиолетового цвета УФ спектр, λ_{\max} , нм: 273, 424, 490. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 3.80 (с, 3H, CH_3O), 7.05 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.5 Гц), 7.30-7.45 (м, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.58–7.69 (м, $6\text{H}_{\text{аром}}$), 8.20 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.5 Гц), 14.66 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 55.5 (CH_3O), 106.4 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 114.0 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 114.8 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 118.6 (C, CN), 123.1 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 124.7 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 127.0 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.3 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 131.2 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 133.5 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 145.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 150.4 ($2\text{C}_{\text{аром}}$), 155.1 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 160.2 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3376 (N–H), 2956 (N–H), 2832 (OCH_3), 2223 (CN), 1598 (C=C), 1509 (N=N), 1454, 1244, 1223, 742. Найдено (%): C, 70.88; H, 4.89; N, 19.65. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено: C, 70.97; H, 4.82; N, 19.71.

1-(4-Метоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенилформаза (2l). Выход

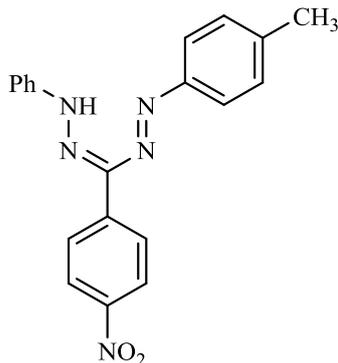


1.68 г (45.0 %), т. пл. 168-169°C (метанол), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 424, 490. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 3.82 (с, 3H, CH_3O), 6.99 (д, 2H_{аром}, J 8.5 Hz), 7.12 (д, 2H_{аром}, J 8 Гц), 7.35 (т, 1H_{аром}, J 7 Гц), 7.55 (д, 2H_{аром}, J 8 Гц), 7.65 (д, 2H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.70 (д, 2H_{аром}, J 9 Гц), 8.23 (д, 2H_{аром}, J 9 Гц), 14.75 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 55.6 (C, OCH_3) 113.9 (C_{аром.}), 114.9 (2C_{аром.}), 123.6 (2C_{аром.}), 124.7 (2C_{аром.}), 127.5 (C_{аром.}), 129.4 (2C_{аром.}), 132.5 (2C_{аром.}), 142.1 (2C_{аром.}), 146.2 (C_{аром.}), 150.3 (C_{аром.}), 155.8 (C_{аром.}), 160.3 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3345 (N–H), 2967 (N–H), 2881 (OCH_3), 1598 (C=C), 1527 (NO_2), 1481 (N=N), 1351 (NO_2), 1240, 1227, 743. Найдено (%): C, 63.92; H, 4.55; N, 18.64. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено: C, 63.99; H, 4.56; N, 18.66.

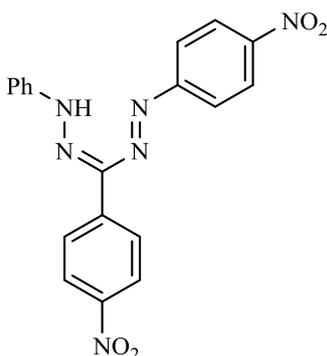
1-(4-Метоксифенил)-3-(4-цианофенил)-5-фенилформаза (2m).



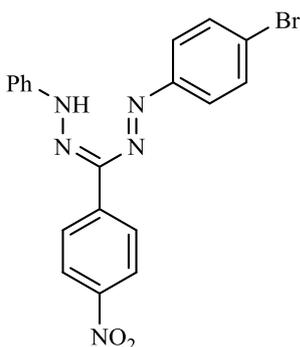
Выход 1.66 г (47.0 %), т. пл. 135-137°C (метанол), вещество фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 424, 490. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ : 3.80 (с, 3H, CH_3O), 7.05 (д, 2H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.30–7.45 (м, 3H_{аром}), 7.58–7.69 (м, 6H_{аром}), 8.20 (д, 2H_{аром}, J 8.5 Гц), 14.65 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 55.5 (CH_3O), 106.4 (C_{аром.}), 114.0 (C_{аром.}), 114.8 (2C_{аром.}), 118.6 (C, CN), 123.1 (2C_{аром.}), 124.7 (2C_{аром.}), 127.0 (C_{аром.}), 129.3 (2C_{аром.}), 131.2 (2C_{аром.}), 133.5 (C_{аром.}), 145.3 (C_{аром.}), 150.4 (2C_{аром.}), 155.1 (C_{аром.}), 160.2 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3348 (N–H), 2998 (N–H), 2828 (OCH_3), 2224 (CN), 1597 (C=C), 1508 (N=N), 1453, 1243, 1222, 742. Найдено (%): C, 70.88; H, 4.89; N, 19.65. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено: C, 70.97; H, 4.82; N, 19.71.

3-(4-Нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (2n). Выход 1.13 г

(41.7%), т.пл. 169–170°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 384, 484. ЯМР ¹H (CDCl₃). 2.33 (с, 3H, CH₃), 6.52 (с, 1H, NH), 2.33 (с, 3H, CH₃), 6.67–8.28 (13H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 22.3 (C, CH₃), 113.2 (2C_{аром.}), 123.5 (2C_{аром.}), 124.6 (2C_{аром.}), 126.7 (2C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 129.1 (C_{аром.}), 129.5 (2C_{аром.}), 131.5 (C_{аром.}), 140.3 (C_{аром.}), 147.3 (C_{аром.}), 153.1 (C_{аром.}), 156.4 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3356 (N–H), 2968 (N–H), 1648 (C=C), 1540 (NO₂), 1410 (N=N), 1301 (NO₂). Найдено, %: С 66.98; Н 4.61; N 19.58. C₂₀H₁₇N₅O₂. Вычислено, %: С 66.84; Н 4.77; N 19.49.

1,3-Бис(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (2o). Выход 1.12 г (39.5%),

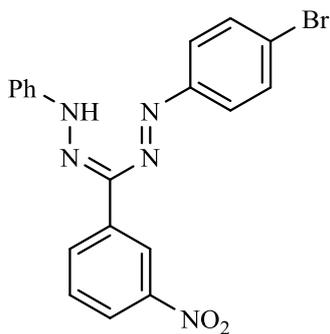
т.пл. 237–239°C (с разл.) (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество красно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 386, 486. ЯМР ¹H (CDCl₃). 7.31 (т, 1H_{аром.}, *J* 7.6 Гц), 7.51 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.8 Гц), 7.61 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.7 Гц), 7.71 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.82 Гц), 7.85 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.7 Гц), 8.40–8.49 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 113.3 (2C_{аром.}), 123.6 (2C_{аром.}), 124.1 (2C_{аром.}), 125.2 (2C_{аром.}), 127.8 (C_{аром.}), 128.4 (2C_{аром.}), 130.8 (1C_{аром.}), 145.6 (C_{аром.}), 147.3 (2C_{аром.}), 159.8 (C_{аром.}), 155.7 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3356 (N–H), 2988 (N–H), 1653 (C=C), 1548 (NO₂), 1418 (N=N), 1299 (NO₂). Найдено, %: С 58.72; Н 3.41; N 21.62. C₁₉H₁₄N₆O₂. Вычислено, %: С 58.46; Н 3.62; N 21.53.

1-(4-Бромфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (2p). Выход

1.36 г (40.3%), т.пл. 195–196°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 390, 488. ЯМР ¹H (CDCl₃). 7.35 (т, 1H_{аром.}, *J* 7.6 Гц), 7.41 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.7 Гц), 7.42 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.8 Гц), 7.61–7.68 (м, 4H_{аром.}) 7.68 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.1 Гц), 8.25 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.7 Гц).

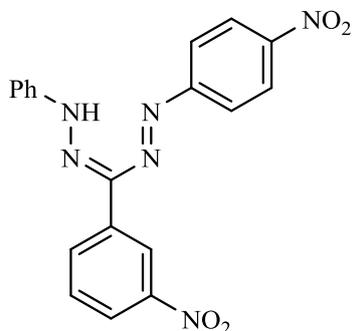
Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 114.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.1 ($3\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.6 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 132.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 136.5 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 148.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 152.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 155.4 (C , $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 ($\text{N}-\text{H}$), 3031 ($\text{N}-\text{H}$), 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 1601 ($\text{C}=\text{N}$), 1505 (NO_2), 1455 ($\text{N}=\text{N}$), 1334 (NO_2), 1242, 1065, 677 ($\text{C}-\text{Br}$). Найдено, %: С 53.77; Н 3.31; N 16.49. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 53.79; Н 3.33; N 16.51.

3-(3-Нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (2q). Выход 1.23 г



(43.2%), т.пл. 155–156°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 310, 492. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.38 (с, 3H, CH_3), 6.85 (т, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.1 Гц), 7.23 (т, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 6.8 Гц), 7.46–7.55 (м, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.77–7.85 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.92–7.99 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.00–8.07 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.35–8.42 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.61 (т, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.1 Гц), 15.43 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.6 (C , CH_3), 114.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 123.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.9 ($3\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 132.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 148.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 150.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 155.7 (C , $\text{N}=\text{C}=\text{N}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3322 ($\text{N}-\text{H}$), 3040 ($\text{N}-\text{H}$), 2944, 1595 ($\text{C}=\text{N}$), 1504 (NO_2), 1450 ($\text{N}=\text{N}$), 1333 (NO_2), 1229, 980. Найдено, %: С 66.87; Н 4.79; N 19.51. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 66.84; Н 4.77; N 19.49.

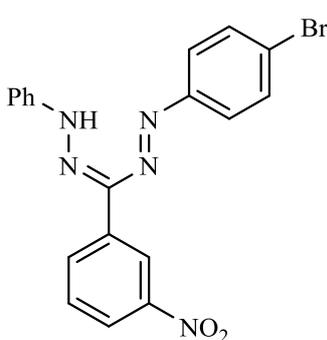
3-(3-Нитрофенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (2r). Выход



1.19 г (39.3%), т.пл. 213–214°C (с разл.) (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество красно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 379, 476. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.84 (т, 1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 6.8 Гц), 7.23 (т, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.1 Гц), 7.75–7.87 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.92–7.99 (м, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.01–8.07 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.28 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.9 Гц), 8.35–8.41 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.62 (т, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.1 Гц), 15.39 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 114.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 132.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$),

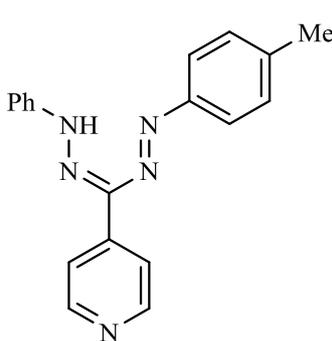
144.1 (C_{аром.}), 147.8 (C_{аром.}), 148.3 (C_{аром.}), 153.1 (C_{аром.}), 158.2 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3322 (N–H), 3041 (N–H), 1665 (C=C), 1592 (C=N), 1506 (NO₂), 1458 (N=N), 1335 (NO₂), 1231, 1108, 854. Найдено, %: С 58.41; Н 3.67; N 21.51. С₁₉Н₁₄Н₆О₄. Вычислено, %: С 58.46; Н 3.62; N 21.53.

1-(4-Бромфенил)-3-(3-нитрофенил)-5-фенилформаза (2s). Выход



1.43 г (42.7%), т.пл. 199–201°C (с разл.) (ДМФА–пиридин–Н₂О), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 389, 492. ЯМР ¹Н (CDCl₃). 7.36 (т, 1H_{аром.}, J 7.6 Гц), 7.42 (д, 2H_{аром.}, J 8.7 Гц), 7.57–7.58 (м, 3H_{аром.}), 7.59 (д, 2H_{аром.}) 7.65 (д, 2H_{аром.}, J 8.1 Гц), 7.73 (д, 2H_{аром.}, J 8.1 Гц), 8.21 (д, 1H_{аром.}, J 8.2 Гц), 8.35 (т, 1H_{аром.}, J 1.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ , м.д.: 114.9 (2C_{аром.}), 121.2 (C_{аром.}), 121.6 (C_{аром.}), 124.1 (3C_{аром.}), 128.9 (3C_{аром.}), 129.2 (C_{аром.}), 130.1 (C_{аром.}), 132.2 (2C_{аром.}), 132.6 (C_{аром.}), 143.8 (C_{аром.}), 147.7 (C_{аром.}), 150.8 (C_{аром.}), 154.7 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3331 (N–H), 3058 (N–H), 1655 (C=C), 1603 (C=N), 1507 (NO₂), 1455 (N=N), 1337 (NO₂), 1246, 1061, 670 (C–Br). Найдено, %: С 53.75; Н 3.31; N 16.48. С₁₉Н₁₄BrN₅О₂. Вычислено, %: С 53.79; Н 3.33; N 16.51

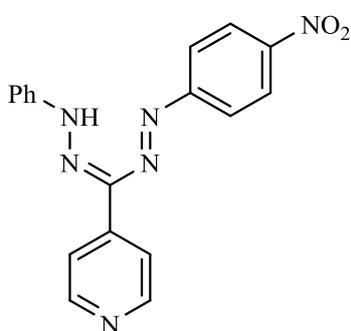
3-(Пиридинил-4)-1-(*n*-толил)-5-фенилформаза (2t). Выход 1.13 г



(45.3%), т.пл. 175–177°C (ДМФА–пиридин–Н₂О), вещество красно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 327, 476. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3331 (N–H), 3024 (N–H), 2924, 1641 (C=C), 1590, 1573 (C=N), 1519 с (C=N), 1482, 1454 (N=N), 1236, 1095 с, 794. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д.: 2.51 (с, 3H, CH₃), 7.31 (т, 1H_{аром.}, J 7.1 Гц), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 6.1 Гц), 8.66 (д, 2H_{аром.}, J 6.1 Гц), 15.86 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ , м.д.: 22.1 (C, CH₃), 114.9 (2C_{аром.}), 119.0 (2C_{аром.}), 121.6 (C_{аром.}), 123.3 (2C_{аром.}), 129.1 (2C_{аром.}), 129.9 (2C_{аром.}), 138.2 (C_{аром.}), 140.9 (C_{аром.}), 144.1 (C_{аром.}), 149.7 (C_{аром.}), 147.8 (C_{аром.}), 150.8 (C_{аром.}), 159.4 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3331 (N–H), 3024 (N–H), 2924, 1641 (C=C), 1590,

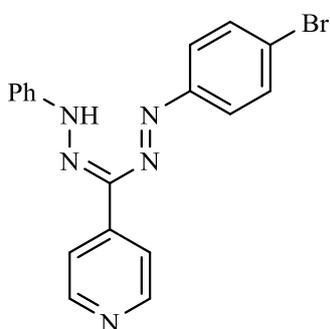
1573 (C=N), 1519 (C=N), 1482, 1454 (N=N), 1236, 1095 с, 794. Найдено, %: С 72.36; Н 5.43; N 22.21. $C_{19}H_{17}N_5$. Вычислено, %: С 72.36; Н 5.43; N 22.21.

1-(4-Нитрофенил)-3-(пиридинил-4)-5-фенилформазан (2u). Выход



1.12 г (44.4%), т.пл. 232–235°C (с разл.) (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 302, 445. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 7.46 д (2H, H_{аром.}, *J* 9.3 Гц), 7.60–7.51 м (4H_{аром.}), 7.88 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 7.99 (д, 2H_{аром.}, *J* 5.9 Гц), 8.28 (д, 2H_{аром.}, *J* 9.3 Гц), 8.58 (д, 2H_{аром.}, *J* 6.3 Гц), 15.19 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 114.9 (2C_{аром.}), 119.0 (2C_{аром.}), 121.6 (2C_{аром.}), 122.8 (2C_{аром.}), 124.8 (2C_{аром.}), 129.0 (2C_{аром.}), 138.2 (C_{аром.}), 144.1 (C_{аром.}), 147.8 (C_{аром.}), 150.9 (2C_{аром.}), 155.3 (C_{аром.}), 159.7 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3334 (N–H), 3028 (N–H), 1641 (C=C), 1590, 1567 (C=N), 1506 (асимм. NO₂), 1480, 1456 (N=N), 1336 (симм. NO₂), 1236, 1095. Найдено, %: С 62.47; Н 4.05; N 24.25. $C_{18}H_{14}N_6O_2$. Вычислено, %: С 62.42; Н 4.07; N 24.27.

1-(4-Бромфенил)-3-(пиридинил-4)-5-фенилформазан (2v). Выход



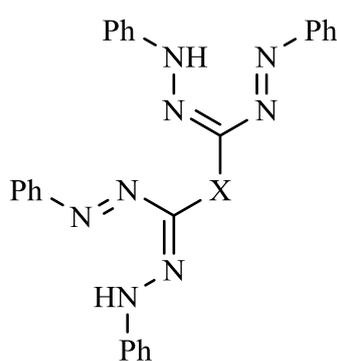
1.38 г (45,6%), т.пл. 227–229°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 298, 475. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 6.97 (т, 1H_{аром.}, *J* 6.9 Гц), 7.26 (т, 2H_{аром.}, *J* 7.1 Гц), 7.70–7.88 (м, 6H_{аром.}), 7.95 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.6 Гц), 8.73 (д, 2H_{аром.}, *J* 4.4 Гц), 15.22 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 114.9 (2C_{аром.}), 119.1 (2C_{аром.}), 121.6 (C_{аром.}), 124.1 (2C_{аром.}), 124.2 (C_{аром.}), 129.0 (2C_{аром.}), 132.2 (2C_{аром.}), 136.2 (C_{аром.}), 143.1 (C_{аром.}), 148.1 (2C_{аром.}), 150.2 (C_{аром.}), 153.7 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3325 (N–H), 3028 (N–H), 1641 (C=C), 1592, 1565 (C=N), 1520 (C=N), 1490, 1458 (N=N), 1245, 1099, 803, 681 (C–Br). Найдено, %: С 56.83; Н 3.70; N 18.44. $C_{18}H_{14}BrN_5$. Вычислено, %: С 56.86; Н 3.71; N 18.42.

Общая методика синтеза тозилатов арендиазония 14 a-f [137]. В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0.01

моль соответствующего анилина **6 a-f**, 5 мл ТГФ, 0.015 ммоль моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, 15 мл ледяной уксусной кислоты. При охлаждении до 0°C к полученной смеси добавили 0.02 ммоль *t*-BuONO. Реакционную смесь перемешивали при 0°C 30 мин, а затем при комнатной температуре 60 мин, после чего добавляли в 10 мл диэтилового эфира и выпавший осадок отфильтровывали. Полученные тозилаты арендиазония использовали без дополнительной очистки.

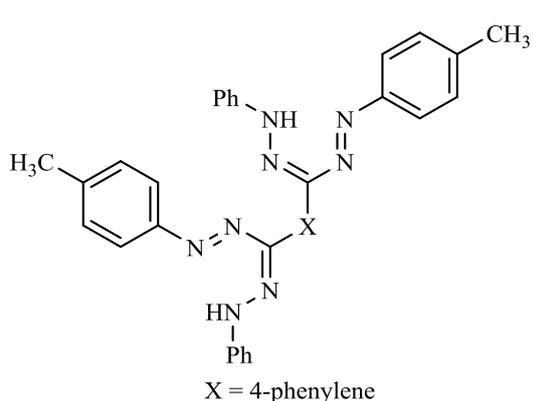
Общая методика синтеза формазанов 13 a-f. Раствор 0.005 моль фенилгидразона **12** в смеси 2,5 мл пиридина и 5 мл ДМФА охладили до -5°C. К полученному раствору добавляли 0.01 моль соответствующего тозилата арендиазония **14 a-f** при температуре 0–5°C, при этом реакционная смесь приобретала интенсивную тёмно-вишневую окраску. Реакционную смесь выдерживали в течение 24 ч при температуре не выше 5°C. Затем в реакционную смесь добавляли 2 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре последовательно метанолом, водой, метанолом и диэтиловым эфиром.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенилформазан) (13a). Выход 1.34 г



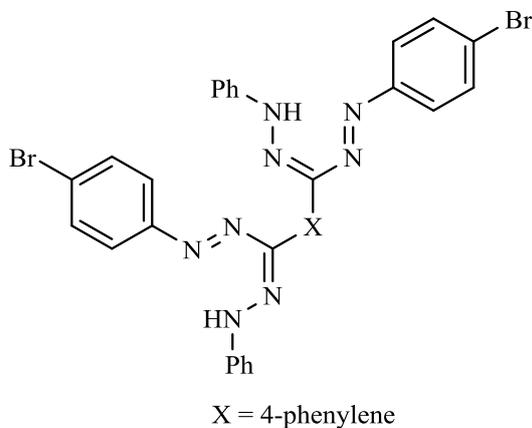
(51.3 %), т. пл. 213–215°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 305, 389. ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 7.01–7.06 (м, 2H_{аром.}), 7.26–7.43 (м, 18H_{аром.}), 7.79 (с, 4H_{аром.}), 10.80 (уш. с, 2H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 113.88 (4C_{аром.}), 124.46 (4C_{аром.}), 125.85 (4C_{аром.}), 126.01 (4C_{аром.}), 128.56 (4C_{аром.}), 129.20 (4C_{аром.}), 129.51 (2C_{аром.}), 135.33 (2C_{аром.}), 144.25 (2C_{аром.}), 149.72 (2C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3353 (N–H), 1600 (C=N), 1497 (N=N), 1256, 1133, 751, 699. Найдено (%): С 76.74; Н 4.95; N 21.60. С₃₂Н₂₆Н₈. Вычислено: С 73.54; Н 5.01; N 21.44.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-*n*-толил-5-фенилформаза́н) (12b). Выход



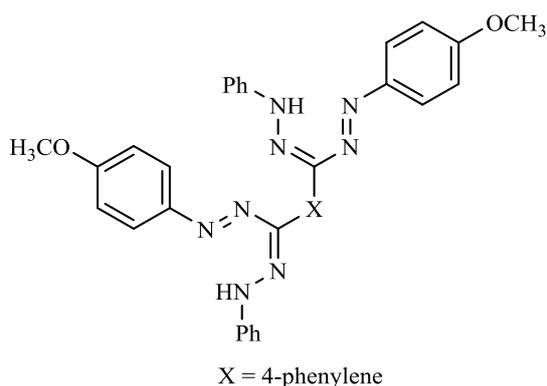
1.43 г (52.8 %), т. пл. 210-211°C (ДМФА-пиридин-Н₂О), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 306, 482. ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 2.37 (с, 6H, CH₃), 6.99–7.08 (м, 2H_{аром}), 7.25-7.31 (м, 12H_{аром}), 7.68–7.75 (дд, 4H_{аром}, $J=7.7, 1.6$ Гц), 7.90 (с, 4H_{аром}), 10.88 (уш. с, 2H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ : 21.63 (2CH₃). 113.88 (4C_{аром}), 118.65 (4C_{аром}), 124.46 (4C_{аром}), 126.12 (4C_{аром}), 128.73 (4C_{аром}), 129.23 (2C_{аром}), 135.33 (2C_{аром}), 139.71 (2C_{аром}), 144.35 (2C_{аром}), 149.35 (2C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3431 (N–H), 2965 (CH₃), 1692, 1598 (C=N), 1494 (N=N), 1226, 1033, 824, 747. Найдено (%): C 74.10; 5.43; N 20.47. C₃₄H₃₀N₈. Вычислено: C 74.16; H 5.49; N 20.35.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-бромфенил)-5-фенилформаза́н) (13c).



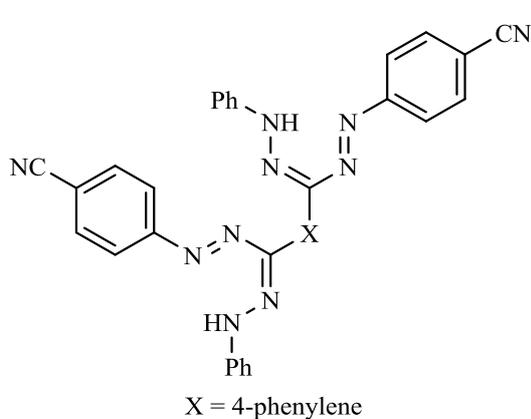
Выход 1.43 г (42.3 %), т. пл. 213–215°C (ДМФА-пиридин-Н₂О), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 320, 434. ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 7.05–7.11 (т.т., 2H_{аром}, J 6.9, 2.1 Гц), 7.29–7.36 (м, 8H_{аром}), 7.72–7.74 (д.т, 4H_{аром}, J 7.7, 1.5 Гц), 7.88 (с, 4 H_{аром}), 10.96 (уш. с, 2H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 114.56 (4C_{аром}), 125.12 (4C_{аром}), 126.34 (4C_{аром}), 127.56 (4C_{аром}), 128.56 (4C_{аром}), 129.30 (4C_{аром}), 130.54 (2C_{аром}), 124.31 (2C_{аром}), 136.49 (2C_{аром}), 145.74 (2C_{аром}), 152.16 (2C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3350 (N–H), 1604 (C=N), 1491 (N=N), 1259, 1134, 743. Найдено (%): C 65.04; H 4.10; N 18.97. C₃₂H₂₄Br₂N₈. Вычислено: C 54.98; H 4.09; N 18.94.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-метоксифенил)-5-фенилформазан) (13d).



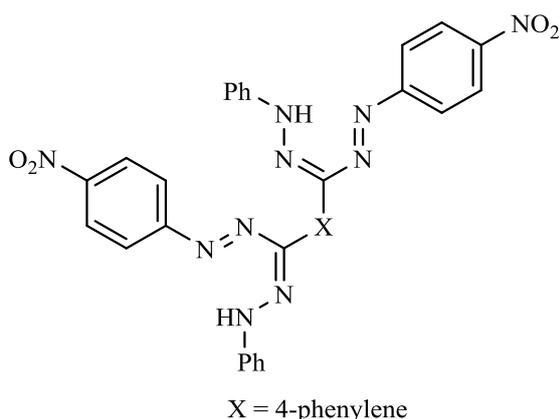
Выход 1.31 г (45.6 %), т. пл. 215–217°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 389, 495. ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.79 (с, 6H, OCH₃), 7.05–7.01 (м, 2H_{аром}, *J* 6.9, 2.0 Гц), 7.10–7.13 (дт, 4 H_{аром}, *J* 7.7, 1.7 Гц), 7.26–7.31 (м, 8H_{аром}), 7.84–7.81 (дт, 4H_{аром}, *J* 7.5, 1.3 Гц), 7.88 (с, 4H_{аром}), 10.65 (уш. с, 2H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 35.68 (6C, OCH₃), 112.00 (4C_{аром.}), 116.10 (4C_{аром.}), 118.79 (4C_{аром.}), 125.85 (4C_{аром.}), 129.11 (4C_{аром.}), 135.30 (4C_{аром.}), 136.15 (4C_{аром.}), 138.37 (2C_{аром.}), 145.16 (2C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3340, 2850 (OCH₃), 1601, 1490, 1266, 1090, 757. Найдено (%): С 70.14; Н 5.09; N 19.36. С₃₄Н₃₀Н₈О₂. Вычислено: С 70.09; Н 5.19; N 19.23.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-цианофенил)-5-фенилформазан) (12e).



Выход 1.84 г (60.1 %), т. пл. 237–237°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 307, 367. ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 7.01–7.05 (тт, 2H_{аром}, *J* 6.9, 2.0 Гц), 7.26–7.31 (м, 8H_{аром}), 7.78–7.82 (дт, 8H_{аром}, *J* 7.7, 1.3 Гц), 7.93 (с, 4H_{аром}), 8.19–8.22 (дт, 4H_{аром}, *J* = 7.7, 1.3 Гц), 10.95 (уш. с., 2H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 114.70 (4C_{аром.}), 120.98 (4C_{аром.}), 124.80 (4C_{аром.}), 125.94 (4C_{аром.}), 128.95 (4C_{аром.}), 134.01 (2C_{аром.}), 144.80 (2C_{аром.}), 134.01 (2C_{аром.}), 144.80 (2C_{аром.}), 146.91 (2C_{аром.}), 158.06 (2C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3434 (N–H), 1599 (C=N), 1538 (NO₂), 1510 (N=N), 1351 (NO₂), 1230, 1103, 846, 750. Найдено (%): С 62.81; Н 3.98; N 22.82. С₃₂Н₂₄Н₁₀О₄. Вычислено: С 62.74; Н 3.95; N 22.86.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан) (13f).



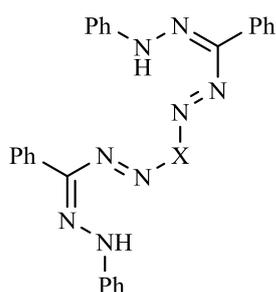
Выход 1.49 г (52.6 %), т. пл. 248–250°C
(ДМФА–пиридин–H₂O), вещество

красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 378,
485. ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 7.01–7.05
(м, 2H_{аром}, J 6.7, 2.1 Гц), 7.10–7.13 (дт,
4H_{аром}, J 7.7, 1.7 Гц), 7.26–7.31 (м, 8H_{аром}),
7.81–7.84 (дт, 4H_{аром}, J = 7.5, 1.3 Гц), 7.88

(с, 4H_{аром}), 10.65 (уш. с, 2H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 112.95 (4C_{аром}),
114.06 (4C_{аром}), 118.62 (2C, CN), 120.97 (4C_{аром}), 122.92 (4C_{аром}), 125.94
(4C_{аром}), 129.00 (2C_{аром}), 134.01 (2C_{аром}), 136.85 (2C_{аром}), 143.51 (2C_{аром}),
144.76 (2C_{аром}), 155.36 (2C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3447 (N–H), 2255 (CN),
1687, 1598 (C=N), 1497 (N=N), 1253, 1144, 752. Найдено (%): С 71.24; Н 4.95;
N 19.40. С₃₆Н₃₀Н₈О₂. Вычислено: С 71.27; Н 4.98; N 18.47.

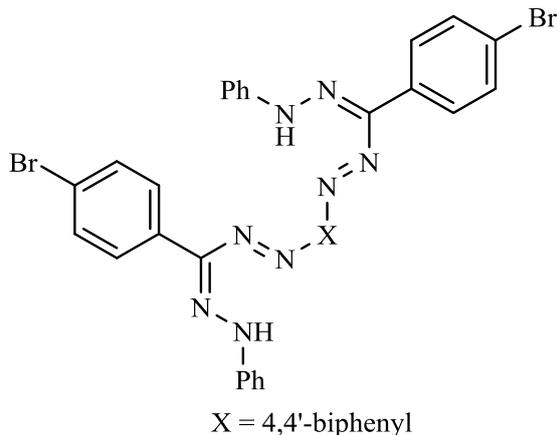
Общая методика синтеза формазанов 17 а-ж. Раствор 0.005 моль одного из фенилгидразонов **3 а-е, h, i, j** и 0.88 г (0.022 моль) гидроксида натрия в 18 мл метанола охлаждали до –5°C. Отдельно готовили дихлорид бис(диазония) из 0.46 г (0.0025 моль) бензидина, 1 мл концентрированной HCl и водного раствора нитрита натрия 0.38 г (0.005 моль) в 3 мл воды. Полученную суспензию дихлорида бис(диазония) при перемешивании и охлаждении добавляли к раствору одного из фенилгидразонов **3 а-е, h, i, j**, не допуская повышения температуры выше 5 °C. При этом реакционная смесь приобретала интенсивную тёмно-вишневую окраску. Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 3 ч при температуре ~0°C, а затем выдерживали 24 ч при 5°C в холодильнике. Затем реакционную смесь разбавляли 5 мл воды и осадок отфильтровывали. Формазаны **17 а-ж** очищали флеш-хроматографией на силикагеле, элюент – EtOAc–гексан, 1:4.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3,5-дифенилформазан) (17a).



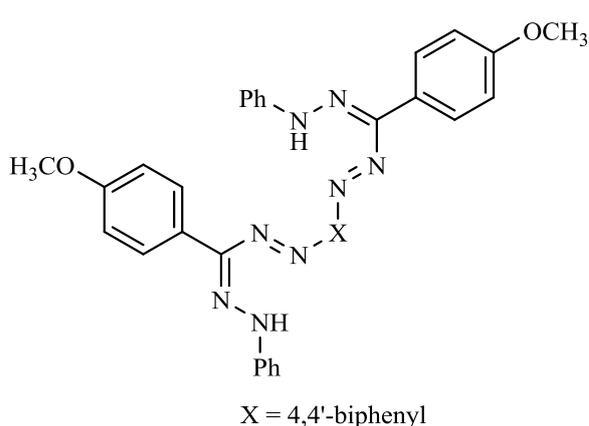
Выход 0.88 г (58.8%), т.пл. 174–175°C (EtOAc–гексан, 1:2), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 298, 357. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.83 (т, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.3 Гц), 7.18–7.34 (м, $8\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.43–7.55 (м, $6\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.78–7.67 (м, $4\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.83 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.3 Гц), 8.16 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.15 Гц), 15.23 (с, 2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 117.5 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 118.5 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.9 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.0 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.3 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.9 ($6\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.1 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 151.3 (2C , N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3322 (N–H), 3042 (N–H), 2960, 1605, 1590 (C=N), 1451 (N=N), 1239, 1119, 1009, 845. Найдено, %: C 76.18; H 5.09; N 18.69. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_8$. Вычислено, %: C 76.23; H 5.05; N 18.72.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-



бромфенил)формазан) (17b). Выход 1.15 г (60.8%), т.пл. 161–162°C (EtOAc–гексан, 1:1), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 290, 360. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.28 (т, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.1 Гц), 7.42–7.49 (м, $8\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.56–7.73 (м, $8\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.78 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.5 Гц), 8.04 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.5 Гц), 15.56 (с, 2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 118.2 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 119.3 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.5 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.7 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.0 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.0 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.3 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.3 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 136.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.7 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 150.9 (2C , N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3318 (N–H), 3050 (N–H), 3031, 2918, 1606, 1588 (C=N), 1503, 1454 (N=N), 1242, 1065, 756. Найдено, %: C 60.37; H 3.75; N 14.85. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_8$. Вычислено, %: C 60.33; H 3.73; N 14.81.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-метоксифенил)-



формаза́н) (17с). Выход 0.90 г (57.5%),

т.пл. 197–198°C (EtOAc–гексан, 1:2),

вещество фиолетового цвета. УФ

спектр, λ_{\max} , нм: 304, 430. Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.84 (с, 6H, CH_3),

6.85–6.94 (м, 6H_{аром.}), 7.12–7.27 (м,

4H_{аром.}), 7.35–7.48 (м, 4H_{аром.}), 7.49–7.62

(д, 4H_{аром.}, J 8.3 Гц), 7.87 (д, 4H_{аром.}, J 8.3 Гц), 8.35 (д, 4H_{аром.}, J 7.3 Гц), 15.07

(с, 2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 56.0 (2C, CH_3), 113.8 (4C_{аром.}),

115.3 (4C_{аром.}), 120.3 (4C_{аром.}), 123.7 (2C_{аром.}), 124.8 (4C_{аром.}), 126.4 (4C_{аром.}),

129.1 (4C_{аром.}), 131.1 (4C_{аром.}), 138.3 (2C_{аром.}), 143.2 (2C_{аром.}), 154.2 (2C, N–

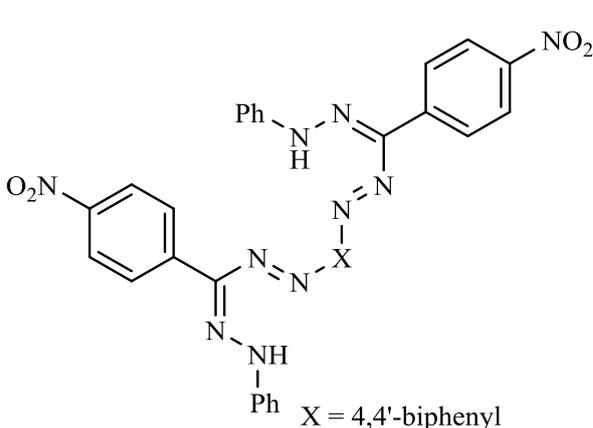
C=N), 159.5 (2C_{аром.}). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (N–H), 3051 (N–H), 2960, 2894,

1605, 1596 (C=N), 1516, 1448 (N=N), 1335, 1267, 1029, 845. Найдено, %: C

76.89; H 5.31; N 17.09. $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: C 72.93; H 5.20; N 17.01.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-нитрофенил)-

формаза́н) (17d). Выход 0.88 г (51.1%), т.пл. 167–168°C (EtOAc–гексан, 1:1),



вещество красного цвета. УФ спектр,

λ_{\max} , нм: 288, 346. Спектр ЯМР ^1H

(CDCl_3), δ , м.д.: 7.33 (т, 2H_{аром.}, J 7.8

Гц), 7.43 (д, 4H_{аром.}, J 7.4 Гц), 7.52 (д,

4H_{аром.}, J 7.4 Гц), 7.67–7.79 (м, 8H_{аром.}),

7.83 (д, 4H_{аром.}, J 8.4 Гц), 8.33 (д, 4H_{аром.},

J 8.4 Гц), 15.88 (с, 2H, NH). Спектр

ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 114.7 (4C_{аром.}), 117.7 (4C_{аром.}), 122.9 (4C_{аром.}), 124.8

(2C_{аром.}), 126.0 (2C_{аром.}), 126.9 (8C_{аром.}), 128.0 (4C_{аром.}), 128.9 (2C_{аром.}), 131.6

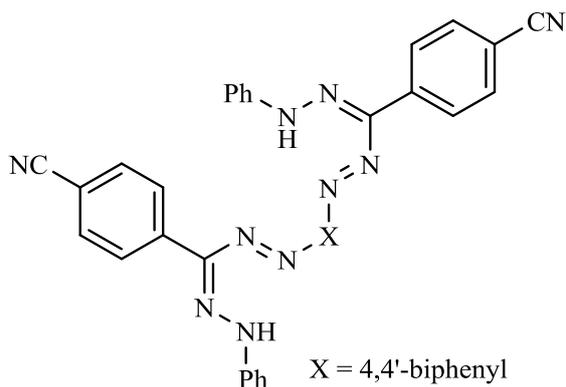
(2C_{аром.}), 137.5 (2C_{аром.}), 140.5 (2C_{аром.}), 155.1 (2C, N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} :

3318 (N–H), 3056 (N–H), 2924, 1626, 1585 с (C=N), 1508 о.с (асимм. NO_2),

1470 (N=N), 1348 (симм. NO_2), 1249, 864. Найдено, %: C 66.31; H 4.08; N

20.28. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66.27; H 4.10; N 20.34.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-цианофенил)-



формазан) (17e). Выход 0.85 г (52.3%),

т.пл. 153–154°C (EtOAc–гексан, 1:1),

вещество темно-красного цвета. УФ

спектр, λ_{max} , нм: 272, 344. Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.99 (т, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.3

Гц), 7.28–7.53 (м, $8\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.61–7.77 (м,

$8\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.84 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.0 Гц), 8.28 (д,

$4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.0 Гц), 15.88 (с, 2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 109.5

(2C, CN), 117.7 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 118.8 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 119.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.2

($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.9 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.6 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.3 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.4 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.0

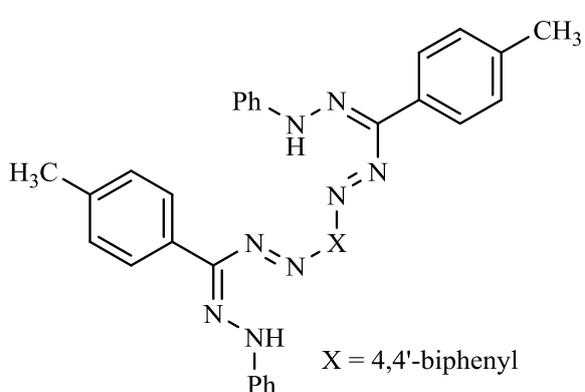
($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.4 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 140.9 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 153.7 (2C, N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} :

3318 (N–H), 3050 (N–H), 2910, 2215 (CN), 1610, 1590 (C=N), 1506, 1459

(N=N), 1235, 978, 756. Найдено, %: C 74.12; H 4.31; N 21.61. $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$.

Вычислено, %: C 74.06; H 4.35; N 21.59.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(*n*-толил)формазан)



(17h). Выход 0.90 г (57.4%), т.пл. 189–

190°C (EtOAc–гексан, 1:2), вещество

красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм:

297, 366. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ ,

м.д.: 2.23 (с, 6H, CH_3), 6.74 (т, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J

7.3 Гц), 7.12–7.27 (м, $8\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.34–7.48

(м, $6\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.55–7.68 (м, $4\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.75 (д,

$4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.3 Гц), 8.07 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.3 Гц), 15.07 (с, 2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C

(CDCl_3), δ , м.д.: 21.3 (2C, CH_3), 115.3 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 121.1 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 123.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$),

124.3 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.1 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.2 ($8\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.7 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.2 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$),

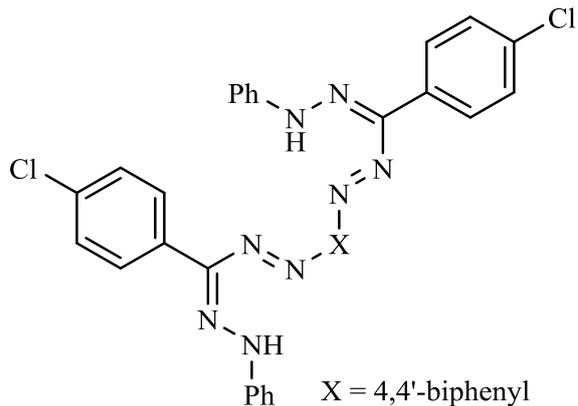
132.8 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.5 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 150.9 (2C, N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (N–

H), 3051 (N–H), 2960, 2894, 1602, 1590 (C=N), 1450 (N=N), 1325, 1110, 845.

Найдено, %: C 76.69; H 5.41; N 17.90. $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_8$. Вычислено, %: C 76.65; H

5.47; N 17.88.

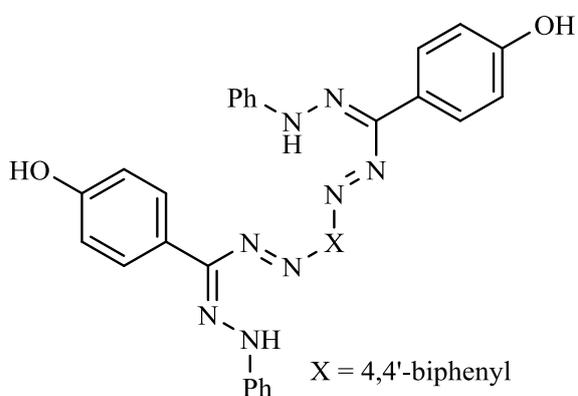
1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-хлорфенил)-



формаза́н) (17i). Выход 0.92 г (55.1%), т.пл. 145–147°C (EtOAc–гексан, 1:2), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 295, 359. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.27 (т, 2H, J 7.3 Гц), 7.36–7.49 (м, 8H_{аром.}), 7.55–7.71 (м, 8H_{аром.}), 7.77 (д, 4H_{аром.}, J 6.8 Гц), 8.09 (д,

4H_{аром.}, J 6.8 Гц), 15.55 (с, 2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 112.9 (4C_{аром.}), 118.5 (4C_{аром.}), 119.6 (4C_{аром.}), 126.9 (4C_{аром.}), 127.4 (4C_{аром.}), 127.7 (2C_{аром.}), 128.5 (2C_{аром.}), 129.3 (4C_{аром.}), 129.5 (2C_{аром.}), 133.5 (2C_{аром.}), 136.0 (2C_{аром.}), 140.8 (2C_{аром.}), 151.4 (2C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3318 (N–H), 3058, 3033 (N–H), 2927, 1609, 1583 (C=N), 1501, 1465 (N=N), 1249, 1095, 794, 490. Найдено (%): C 68.33; H 4.27; N 16.80. C₃₈H₂₈Cl₂N₈. Вычислено, %: C 68.37; H 4.23; N 16.78.

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(4-гидроксифенил)-



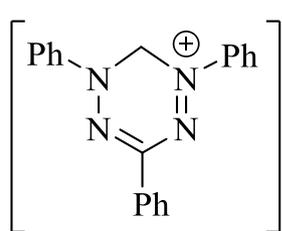
формаза́н) (17j). Выход 0.82 г (52.0%), т.пл. 191–192°C (EtOAc–гексан, 1:1), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 305, 417. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.85 (т, 2H_{аром.}, J 7.3 Гц), 7.06–7.19 (м, 6H_{аром.}), 7.27–7.45 (м,

6H_{аром.}), 7.60–7.70 (м, 4H_{аром.}), 7.81 (д, 4H_{аром.}, J 8.3 Гц), 8.57 (д, 4H_{аром.}, J 7.3 Гц), 9.66 (уш. с., 2H, OH), 15.21 (с, 2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 115.3 (4C_{аром.}), 117.3 (4C_{аром.}), 122.2 (4C_{аром.}), 124.3 (2C_{аром.}), 125.1 (8C_{аром.}), 126.2 (4C_{аром.}), 127.4 (2C_{аром.}), 129.5 (2C_{аром.}), 135.7 (2C_{аром.}), 144.2 (2C_{аром.}), 154.1 (2C, N–C=N), 158.5 (2C_{аром.}). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3415 (O–H), 3384 (N–H), 3050 (N–H), 2972, 1604, 1596 с (C=N), 1499, 1457 (N=N), 1360, 1272, 1012,

874. Найдено, %: С 72.39; Н 4.81; N 17.80. $C_{38}H_{30}N_8O_2$. Вычислено, %: С 72.37; Н 4.79; N 17.77.

Общая методика синтеза перхлоратов тетразиния 7a-v. К перемешиваемому раствору 0.001 моль одного из формазанов **2a-v** в 40 мл диоксана добавляли 6 мл формальдегида (37%) и нагревали до 60°C. Реакционной смеси давали охладиться до комнатной температуры и при 20–25°C добавляли по каплям 0.7 мл 70% $HClO_4$. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C до полного исчезновения исходного формазана (контроль ТСХ). При этом реакционная смесь меняла свой цвет с тёмно-вишневого на тёмно-синий или темно-фиолетовый. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 60 мл этилацетата и промывали охлажденным до 0°C насыщенным раствором хлорида натрия (3×20 мл). Органический слой отделяли и сушили безводным Na_2SO_4 , затем растворитель удаляли в вакууме, а полученный твердый остаток промывали Et_2O .

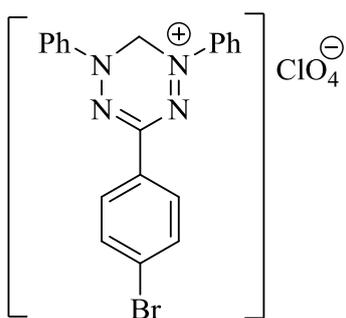
Перхлорат 1,3,5-трифенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (7a). Выход 0.28 г (67.3%), т. пл. 178-179 °С (с разл.), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 253, 418, 568. Спектр ЯМР 1H ($DMSO-d_6$), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH_2), 7.33-7.35 (т,

$2H_{аром.}$, J 8.2 Гц), 7.42-7.49 (м, $9H_{аром.}$), 7.89 (д, $2H_{аром.}$, J 8.2 Гц), 8.16 (д, $2H_{аром.}$, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMSO-d_6$), δ , м.д.: 65.43 (C, CH_2), 121.43 ($2C_{аром.}$), 122.85 ($2C_{аром.}$), 125.73 ($C_{аром.}$), 127.23 ($2C_{аром.}$), 127.81 ($3C_{аром.}$), 128.13 ($2C_{аром.}$), 128.45 ($2C_{аром.}$), 129.81 ($2C_{аром.}$), 130.34 ($C_{аром.}$), 138.54 ($C_{аром.}$), 156.13 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1601 (C=N), 1499 (N=N), 1253, 1101 (ClO_4), 753. Найдено, %: С 58.03; Н 4.29; N 13.43. $C_{20}H_{17}ClN_4O_4$. Вычислено, %: С 58.19; Н 4.15; N 13.57.

Перхлорат

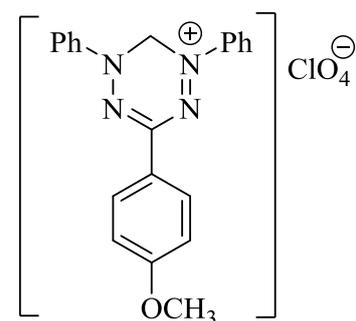


3-(4-бромфенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (7b). Выход 0.34 г (70.1%), т. пл. 235-236

°С (с разл.), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 271, 424, 576. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH₂), 7.23-7.74 (м, 10H_{аром.}), 7.86 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 8.09 (д, 2H_{аром.}, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.61 (C, CH₂), 121.71 (2C_{аром.}), 122.45 (1C_{аром.}), 122.73 (2C_{аром.}), 125.89 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.3 (4C_{аром.}), 130.54 (C_{аром.}), 131.87 (C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}), 156.09 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1612 (C=N), 1485 (N=N), 1220, 1171, 1105 (ClO₄) 677 (C-Br). Найдено, %: C 48.67; H 3.43; N 11.48. C₂₀H₁₆BrClN₆O₄. Вычислено, %: C 48.85; H 3.28; N 11.39.

Перхлорат

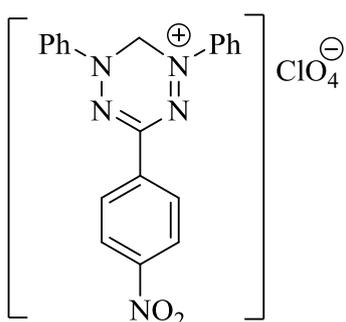


3-(4-метоксифенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (7с). Выход 0.291 г (67.3%), т. пл. 221-222 °С (с разл.), вещество

темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 265, 420, 574. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.65 (с, 3H, OCH₃), 5.64 (с, 2H, CH₂), 7.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.9 Гц), 6.93-7.01 (м, 1H_{аром.}), 7.25-7.78 (м, 8H_{аром.}), 7.74 (д, 2H_{аром.}, J 7.9 Гц), 8.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.78 (C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.34 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.47 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 129.85 (2C_{аром.}), 130.01 (1C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 150.87 (C_{аром.}), 156.34 (C, N=C=N). ИК (KBr), ν /см⁻¹: 2861 (OCH₃), 1599 (C=N), 1499 (N=N), 1240, 1167, 1099 (ClO₄). Найдено, %: C 56.78; H 3.21; N 12.76. C₂₁H₁₉ClN₅O₅. Вычислено, %: C 56.96; H 3.32; N 12.65.

Перхлорат



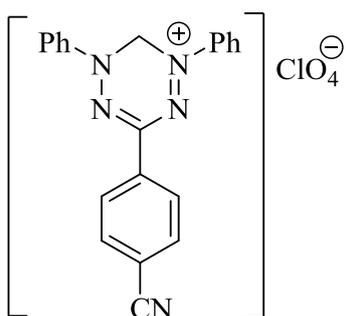
3-(4-нитрофенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (7d). Выход 0.28 г (60.3%), т. пл. 201-202

°С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 263, 416, 571. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.72 (с, 2H, CH₂), 7.27-7.81 (м, 8H_{аром.}), 7.82-7.80 (м, 4H_{аром.}), 8.46 (д, 2H_{аром.}, J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C

(DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.32 (C, CH₂), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 123.81 (2C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.45 (2C_{аром.}), 130.94 (C_{аром.}), 138.32 (C_{аром.}), 147.45 (C_{аром.}), 156.34 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1599 (C=N), 1561 (NO₂), 1501 (N=N), 1348 (NO₂), 1325, 1201, 1110 (ClO₄), 841. Найдено, %: С 52.61; Н 3.34; N 15.43. C₂₀H₁₆ClN₇O₈. Вычислено, %: С 52.47; Н 3.52; N 15.30.

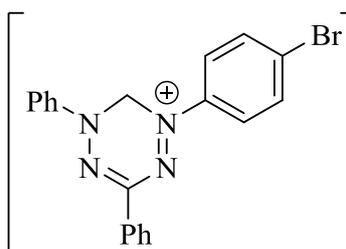
Перхлорат

**1,5-дифенил-3-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-**

тетразиния (7e). Выход 0.27 г (61.2%), т. пл. 191-192 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 266, 419, 572. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.74 (с, 2H, CH₂), 7.25-7.83 (м, 8H_{аром.}), 7.82 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.7 Гц), 8.13 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.12 (C, CH₂), 110.68 (C_{аром.},

118.34 (C, CN), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.86 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.45 (2C_{аром.}), 130.23 (C_{аром.}), 132.76 (2C_{аром.}), 138.44 (C_{аром.}), 156.61 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2253 (CN), 1596 (C=N), 1509 (N=N), 1273, 1099 (ClO₄), 831. Найдено, %: С 57.73; Н 3.53; N 16.15. C₂₁H₁₆ClN₅O₄. Вычислено, %: С 57.61; Н 3.68; N 16.00.

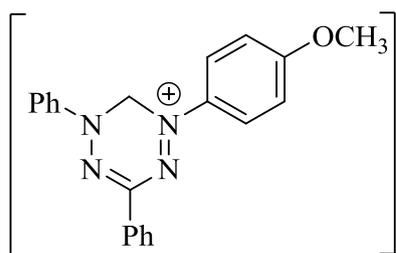
Перхлорат

**1-(4-бромфенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-**

тетразиния (7f). Выход 0.32 г (65.3%), т. пл. 229-230 °С (с разл.), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 253, 461, 581. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH₂), 7.43 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.51-7.93 (м, 10H_{аром.},

8.16 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.61 (C, CH₂), 121.71 (2C_{аром.}), 122.45 (1C_{аром.}), 122.73 (2C_{аром.}), 125.95 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 128.6 (2C_{аром.}), 130.32 (C_{аром.}), 135.87 (2C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}), 156.09 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1603 (C=N), 1487 (N=N), 1222, 1173, 1108 (ClO₄), 678 (C-Br). Найдено, %: С 48.69; Н 3.41; N 11.51. C₂₀H₁₆BrClN₆O₄. Вычислено, %: С 48.85; Н 3.28; N 11.39.

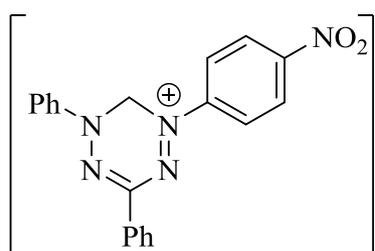
Перхлорат 1-(4-метоксифенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (7g). Выход 0.28 г (63.4%), т. пл. 204-205 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 252, 439, 563. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.72 (с, 3H, OCH₃), 5.68 (с, 2H, CH₂), 7.23 (д, 2H_{аром.}, J 8.3

Гц), 7.42-7.59 (м, 6H_{аром.}), 7.75-7.84 (м, 4H_{аром.}), 8.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.78 (C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.34 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.4 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 129.85 (2C_{аром.}), 130.01 (1C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 150.87 (C_{аром.}), 156.34 (C, N-C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2854 (OCH₃), 1609 (C=N), 1497 (N=N), 1235, 1169, 1121 (ClO₄). Найдено, %: С 56.78; Н 3.45; N 12.61. C₂₁H₁₉ClN₅O₅. Вычислено, %: С 56.96; Н 3.32; N 12.65.

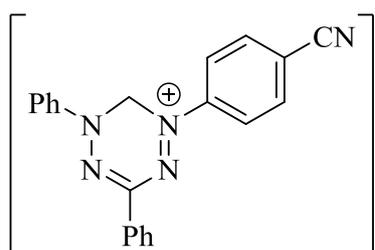
Перхлорат 1-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (7h). Выход 0.27 г (59.3%), т. пл. 219-220 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 269, 482, 533. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.72 (с, 2H, CH₂), 7.26-7.87 (м, 6H_{аром.}), 8.13-8.27 (м, 6H_{аром.}),

8.48 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.37 (C, CH₂), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 125.56 (C_{аром.}), 126.87 (C_{аром.}), 127.34 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.12 (2C_{аром.}), 130.94 (C_{аром.}), 138.32 (C_{аром.}), 147.48 (C_{аром.}), 156.87 (C, N-C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1611 (C=N), 1572 (NO₂), 1501 (N=N), 1349 (NO₂), 1313, 1201, 1113 (ClO₄), 842. Найдено, %: С 52.35; Н 3.38; N 15.54. C₂₀H₁₆ClN₇O₈. Вычислено, %: С 52.47; Н 3.52; N 15.30.

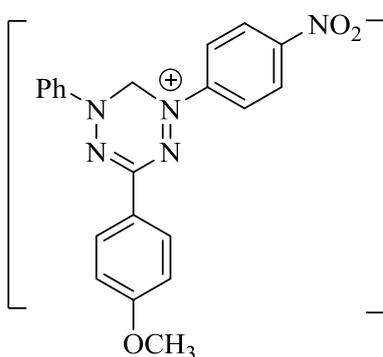
Перхлорат 3,5-дифенил-1-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (7i). Выход 0.27 г (62.9%), т. пл. 195-197 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 251, 416, 547. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.76 (с, 2H, CH₂), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.53-7.78 (м,

4H_{аром.}), 7.84-7.98 (м, 4H_{аром.}), 8.13-8.39 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 65.89 (C, CH₂), 110.68 (C_{аром.}), 118.34 (C, CN), 121.73 (2C_{аром.}), 122.86 (2C_{аром.}), 125.79 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.86 (4C_{аром.}), 128.24 (2C_{аром.}), 128.45 (2C_{аром.}), 130.23 (C_{аром.}), 138.31 (C_{аром.}), 156.61 (C, N=C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 2252 (CN), 1593 (C=N), 1501 (N=N), 1271, 1101 (ClO₄), 831. Найдено, %: C 57.79; H 3.57; N 16.13. C₂₁H₁₆ClN₅O₄. Вычислено, %: C 57.61; H 3.68; N 16.00.

Перхлорат

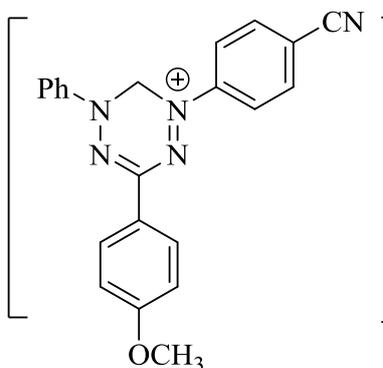


3-(4-метоксифенил)-1-(4-нитрофенил)-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7j). Выход 0.28 г

(58.3%), т. пл. 196-198 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 289, 415, 562. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.83 (с, 3H, OCH₃), 5.75 (с, 2H, CH₂), 7.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.7 Гц), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.1 Гц), 7.64-7.73 (м, 3H_{аром.}), 7.89-7.96 (м, 4H_{аром.}), 8.17 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 56.01 (C, OCH₃), 65.85 (C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.87 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.47 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 130.01 (C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 147.56 (C_{аром.}), 150.99 (C_{аром.}), 156.34 (C, N=C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 2854 (OCH₃), 1611 (C=N), 1570 (NO₂), 1495 (N=N), 1351 (NO₂), 1310, 1193, 1093 (ClO₄), 849. Найдено, %: C 47.58; H 2.79; N 16.81. C₂₀H₁₅ClN₆O₈. Вычислено, %: C 47.77; H 3.01; N 16.71.

Перхлорат



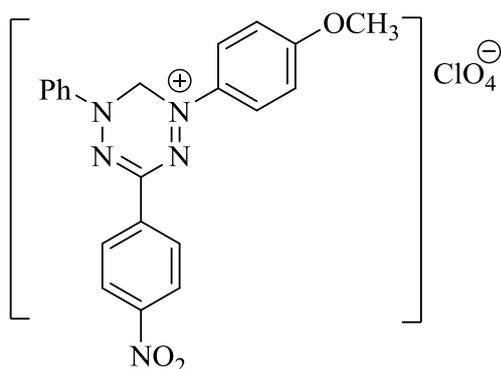
3-(4-метоксифенил)-1-(4-цианотоллил)-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7k). Выход 0.26

г (55.3%), т. пл. 195-196 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 281, 408, 569. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.79 (с, 3H, OCH₃), 5.76 (с, 2H, CH₂), 7.11 (д, 2H_{аром.}, J 7.6 Гц), 7.16 (д, 2H_{аром.}, J 8.3 Гц), 7.43-7.56 (м, 3H_{аром.}), 8.01-8.21 (м, 6H_{аром.}), 8.32 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.85

(C, CH₂), 110.67 (C_{аром.}), 114.34 (2C_{аром.}), 118.67 (C, CN), 121.51 (2C_{аром.}), 122.89 (2C_{аром.}), 125.98 (C_{аром.}), 127.81 (3C_{аром.}), 128.65 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 130.01 (C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}), 150.99 (C_{аром.}), 156.74 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2862 (OCH₃), 2253 (CN), 1590 (C=N), 1495 (N=N), 1270, 1101 (ClO₄), 831. Найдено, %: C 56.62; H 3.98; N 14.83. C₂₂H₁₈ClN₅O₅. Вычислено, %: C 56.48; H 3.88; N 14.97.

Перхлорат

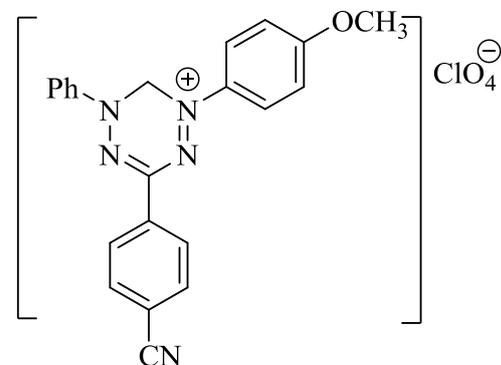


1-(4-метоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7l). Выход 0.25

г (51.1%), т. пл. 202-203°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 282, 409, 561.. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.78 (с, 3H, OCH₃), 5.77 (с, 2H, CH₂), 7.21 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.5 Гц), 7.43 (м, 3H_{аром.}), 7.81-8.05 (м, 6H_{аром.}), 8.34 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 56.01 (C, OCH₃), 65.85 (C, CH₂), 114.38 (2C_{аром.}), 121.85 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 123.45 (2C_{аром.}), 125.73 (C_{аром.}), 127.61 (2C_{аром.}), 127.91 (2C_{аром.}), 130.13 (C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 147.56 (C_{аром.}), 151.12 (C_{аром.}), 156.98 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2861 (OCH₃), 1589 (C=N), 1570 (NO₂), 1495 (N=N), 1348 (NO₂), 1312, 1196, 1110 (ClO₄), Найдено, %: C 51.79; H 3.53; N 14.51. C₂₁H₁₈ClN₅O₇. Вычислено, %: C 51.70; H 3.72; N 14.36.

Перхлорат

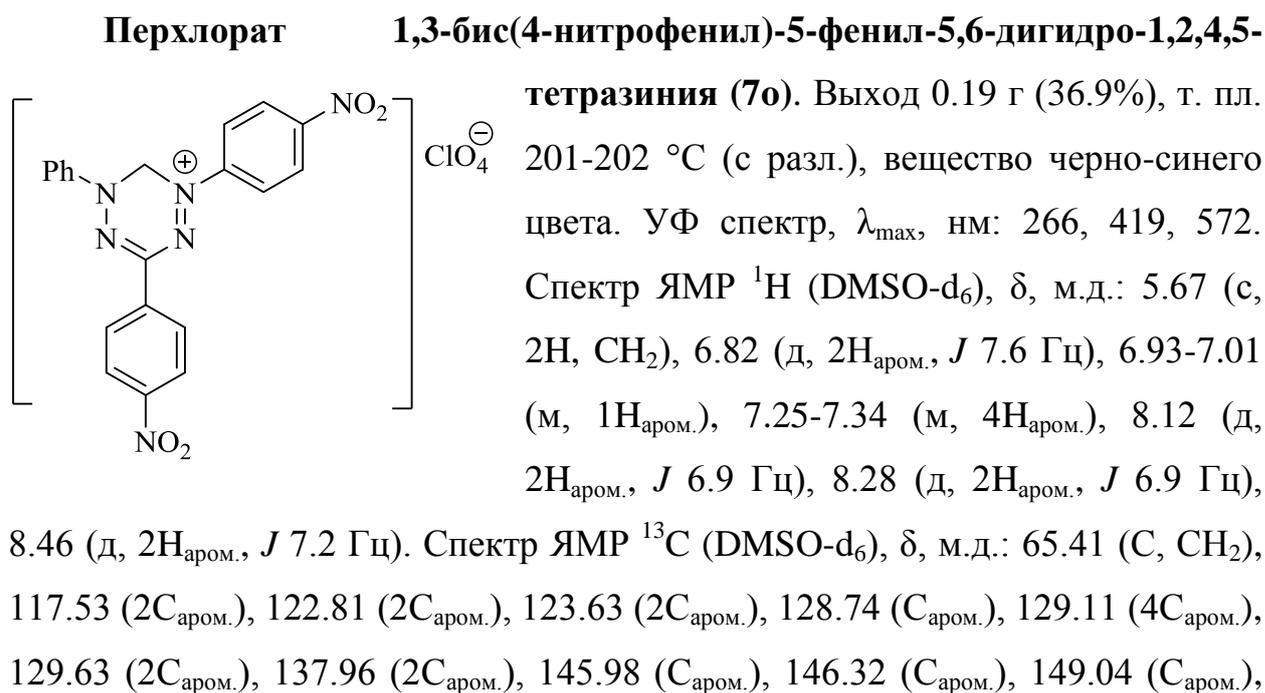
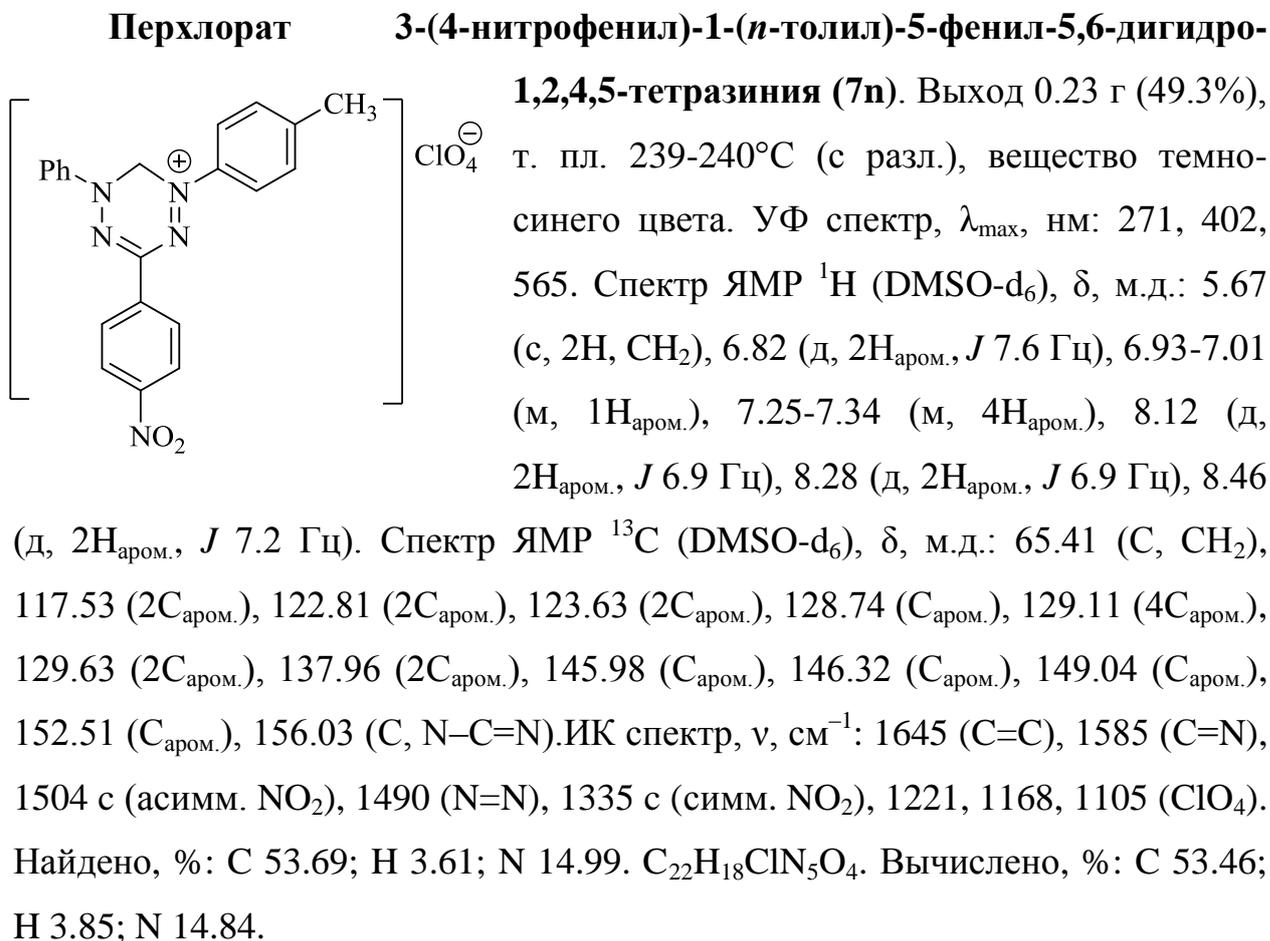


1-(4-метоксифенил)-3-(4-цианофенил)-5-фенил-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7m). Выход

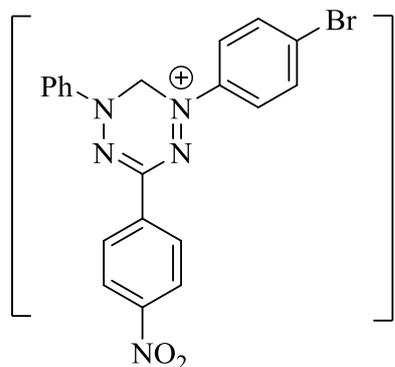
0.23 г (49.3%), т. пл. 191-192 °C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 283, 412, 562. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.71 (с, 3H, OCH₃), 5.79 (с, 2H, CH₂), 7.19 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.1 Гц), 7.42-7.59 (м, 3H_{аром.}), 7.81-8.17 (м, 8H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 56.23 (C, OCH₃), 65.89 (C, CH₂), 110.67 (C_{аром.}), 114.56 (2C_{аром.}), 118.54 (C_{аром.}), 121.51 (2C_{аром.}), 122.56 (2C_{аром.}), 125.71 (C_{аром.}), 127.81 (3C_{аром.}), 128.65 (2C_{аром.}),

128.31 ($2C_{\text{аром.}}$), 130.56 ($C_{\text{аром.}}$), 138.45 ($C_{\text{аром.}}$), 156.99 ($C_{\text{аром.}}$), 159.23 (C , $N-C=N$). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2862 (OCH_3), 2253 (CN), 1623 ($C=N$), 1501 ($N=N$), 1270, 1120 (ClO_4), 831. Найдено, %: C 56.34; H 2.71; N 15.11. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_5$. Вычислено, %: C 56.48; H 3.88; N 14.97.



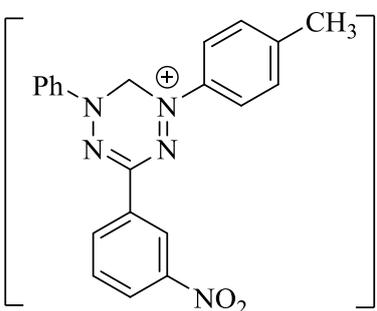
152.51 ($C_{\text{аром.}}$), 156.03 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1589 (C=N), 1509 о. с (асимм. NO_2), 1489 (N=N), 1339 о. с (симм. NO_2), 1216, 1171, 1105 (ClO_4). Найдено, %: C 47.58; H 2.79; N 16.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}_8$. Вычислено, %: C 47.77; H 3.01; N 16.71.

Перхлорат 1-(4-бромфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (7р). Выход 0.22 г (41.8%), т. пл. 221-222°C (с разл.), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 270, 421, 579. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 5.61 (с, 2H, CH_2), 6.49 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.6 Гц), 6.93-7.01 (м, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.25-7.31 (м, $4\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.76 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.4 Гц), 8.09 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.4 Гц), 8.53 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 65.49 (C, CH_2), 117.47 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 123.65 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.14 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.96 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.75 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.13 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.61 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.60 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 136.44 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 137.92 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.93 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 146.84 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 149.11 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.04 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1646 (C=C), 1583 (C=N), 1503 с (асимм. NO_2), 1493 (N=N), 1331 с (симм. NO_2), 1221, 1168, 1105 (ClO_4), 678 (C-Br). Найдено, %: C 44.85; H 3.01; N 12.91. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrClN}_5\text{O}_6$. Вычислено, %: C 44.76; H 2.82; N 13.05.

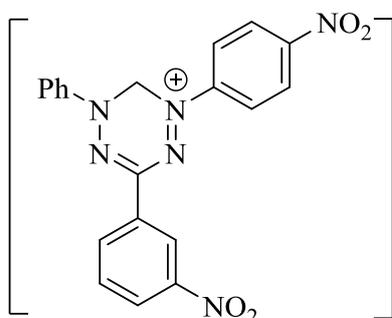
Перхлорат 3-(3-нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (7q). Выход 0.23 г (48.2%), т. пл. 218-219°C (с разл.), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 268, 391, 556. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.36 (с, 3H, CH_3), 5.71 (с, 2H, CH_2), 6.71 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.4 Гц), 6.95-7.01 (м, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21-7.35 (м, $6\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.84-7.94 (м, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.25-8.37 (м, $2\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.73 (т, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 21.32 (C, CH_3), 65.52 (C, CH_2), 117.59 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.24 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.76 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.74 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.87 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.52 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.98 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.52 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.75 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.93 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 135.74 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.45

(C_{аром.}), 145.96 (C_{аром.}), 149.57 (C_{аром.}), 156.07 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1651 (C=C), 1592 (C=N), 1508 с (асимм. NO₂), 1489 (N=N), 1337 с (симм. NO₂), 1219, 1167, 1105 (ClO₄). Найдено, %: С 53.62; Н 3.78; N 14.68. C₂₁H₁₈Cl₃N₅O₆. Вычислено, %: С 53.46; Н 3.85; N 14.84.

Перхлорат



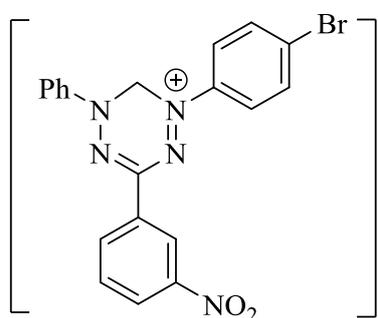
3-(3-нитрофенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7r). Выход 0.16 г

(31.3%), т. пл. 208-209°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 276, 410, 568. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.65 с (2H, CH₂), 6.65 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.3 Гц), 6.93-7.01 (м, 1H_{аром.}), 7.21-7.25 (м, 4H_{аром.}), 7.81-7.86

(м, H_{аром.}), 8.11-8.21 (м, 2H_{аром.}), 8.76 (т, H_{аром.}, *J* 2.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.54 (C, CH₂), 117.54 (2C_{аром.}), 122.13 (C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 126.63 (C_{аром.}), 128.78 (C_{аром.}), 129.21 (2C_{аром.}), 129.90 (C_{аром.}), 133.43 (C_{аром.}), 134.96 (2C_{аром.}), 145.97 (C_{аром.}), 146.32 (C_{аром.}), 149.55 (C_{аром.}), 152.59 (C_{аром.}), 156.12 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1652 (C=C), 1590 (C=N), 1507 о. с (асимм. NO₂), 1492 (N=N), 1335 о. с (симм. NO₂), 1226, 1179, 1105 (ClO₄). Найдено, %: С 47.68; Н 3.10; N 16.81. C₂₀H₁₅ClN₆O₈. Вычислено, %: С 47.77; Н 3.01; N 16.71.

Перхлорат 1-(4-бромфенил)-3-(3-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-



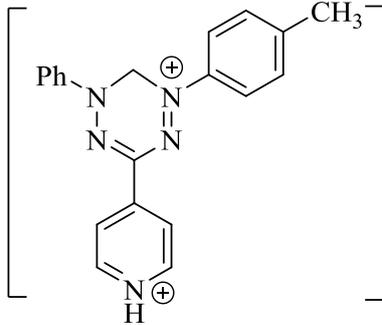
1,2,4,5-тетразиния (7s). Выход 0.32 г (59.8%),

т. пл. 254-255°C (с разл.), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 276, 419, 569. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.71 (с, 2H, CH₂), 6.61 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.1 Гц), 6.92-7.01 (м, 1H_{аром.}), 7.36-7.43 (м, 4H_{аром.}), 7.68 (д,

2H_{аром.}, *J* 8.1 Гц), 7.81-7.87 (м, H_{аром.}), 8.29-8.36 (м, 2H_{аром.}), 8.78 (д, H_{аром.}, *J* 2.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.63 (C, CH₂), 117.52 (2C_{аром.}), 122.13 (C_{аром.}), 124.12 (2C_{аром.}), 124.93 (C_{аром.}), 126.72 (C_{аром.}), 128.78 (C_{аром.}), 129.67 (3C_{аром.}), 133.42 (C_{аром.}), 134.98 (C_{аром.}), 136.39 (2C_{аром.}), 145.93 (C_{аром.}),

146.82 ($C_{\text{аром.}}$), 149.55 ($C_{\text{аром.}}$), 155.93 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1644 (C=C), 1590 (C=N), 1502 с (асимм. NO_2), 1495 (N=N), 1332 с (симм. NO_2), 1216, 1173, 1105 (ClO_4), 678 (C–Br). Найдено, %: C 44.91; H 2.99; N 12.89. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrClN}_5\text{O}_6$. Вычислено, %: C 44.76; H 2.82; N 13.05.

Бис(перхлорат)



3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(*p*-толил)-5-фенил-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7t). Выход 0.28 г

(52.1%), т. пл. 198-199°C (с разл.), вещество

черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 278,

439, 587. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.:

2.32 (с, 3H, CH_3), 5.71 (с, 2H, CH_2), 6.65 (д,

2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.7 Гц), 6.91-6.98 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.34-

7.46 (м, 6 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.71 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц), 9.45-9.51 (м, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР

^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 21.24 (C, CH_3), 65.59 (C, CH_2), 117.59 (2 $C_{\text{аром.}}$), 122.76

(2 $C_{\text{аром.}}$), 127.83 (2 $C_{\text{аром.}}$), 128.72 ($C_{\text{аром.}}$), 129.51 (2 $C_{\text{аром.}}$), 133.68 (2 $C_{\text{аром.}}$), 135.74

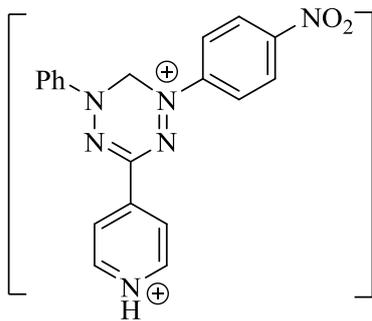
($C_{\text{аром.}}$), 137.24 ($C_{\text{аром.}}$), 143.13 (2 $C_{\text{аром.}}$), 145.43 ($C_{\text{аром.}}$), 145.92 ($C_{\text{аром.}}$), 156.61 (C,

N–C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1662 (C=C), 1590 (C=N), 1492 (N=N), 1212, 1177,

1105 (ClO_4), 1036. Найдено, %: C 45.58; H 3.54; N 13.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_8$.

Вычислено, %: C 45.47; H 3.63; N 13.26.

Бис(перхлорат)



3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-

5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7u). Выход

0.24 г (42.3%), т. пл. 211-212°C (с разл.),

вещество черно-фиолетового цвета. УФ

спектр, λ_{max} , нм: 271, 433, 578. Спектр ЯМР ^1H

(DMSO-d_6), δ , м.д.: 5.71 (с, 2H, CH_2), 6.65 (д,

2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 6.91-7.01 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.25-

7.35 (м, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.25 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.1 Гц), 8.63 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц), 9.53-9.59

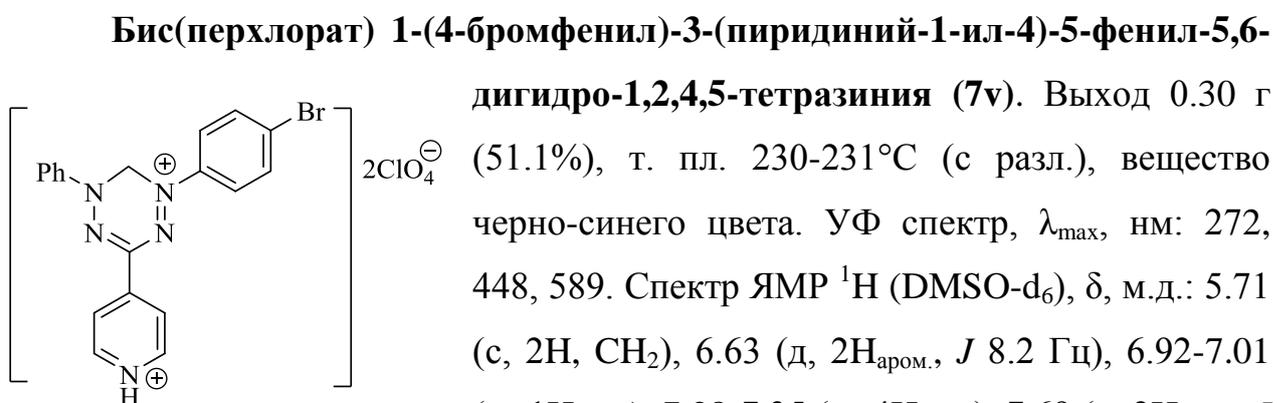
(м, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 65.46 (C, CH_2), 117.53

(2 $C_{\text{аром.}}$), 122.87 (2 $C_{\text{аром.}}$), 127.73 (2 $C_{\text{аром.}}$), 128.71 ($C_{\text{аром.}}$), 129.28 (2 $C_{\text{аром.}}$), 129.64

(2 $C_{\text{аром.}}$), 137.21 ($C_{\text{аром.}}$), 143.16 (2 $C_{\text{аром.}}$), 145.99 ($C_{\text{аром.}}$), 146.34 ($C_{\text{аром.}}$), 152.42

($C_{\text{аром.}}$), 156.67 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1649 (C=C), 1590 (C=N), 1503 с

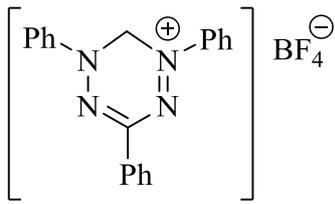
(асимм. NO₂), 1488 (N=N), 1332 с (симм. NO₂), 1247 1216, 1173, 1105 (ClO₄).
Найдено, %: С 40.63; Н 2.75; N 15.15. С₁₉Н₁₆Cl₂N₆O₁₀. Вычислено, %: С 40.80;
Н 2.88; N 15.03.



дигидро-1,2,4,5-тетразиния (7v). Выход 0.30 г (51.1%), т. пл. 230-231°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 272, 448, 589. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.71 (с, 2H, CH₂), 6.63 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 6.92-7.01 (м, 1H_{аром.}), 7.28-7.35 (м, 4H_{аром.}), 7.69 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.6 Гц), 8.69 (д, 2H_{аром.}, *J* 2.0 Гц), 9.48-9.53 (м, 2H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.47 (C, CH₂), 117.53 (2C_{аром.}), 124.1 (2C_{аром.}), 124.91 (C_{аром.}), 127.82 (2C_{аром.}), 128.73 (C_{аром.}), 129.64 (2C_{аром.}), 136.35 (2C_{аром.}), 137.26 (C_{аром.}), 143.13 (2C_{аром.}), 145.92 (C_{аром.}), 146.87 (C_{аром.}), 156.63 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1645 (C=C), 1585 (C=N), 1485 (N=N), 1220, 1171, 1105 (ClO₄), 677 (C-Br). Найдено, %: С 36.63; Н 2.57; N 11.83. С₁₉Н₁₆BrCl₂N₅O₈. Вычислено, %: С 38.47; Н 2.72; N 11.81.

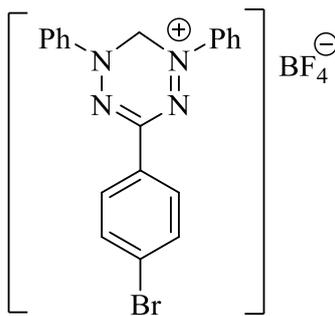
Общая методика синтеза тетрафторборатов тетразиния 8 а-в. К перемешиваемому раствору 0.001 моль одного из формазанов **2 а-в** в 40 мл диоксана добавляли 6 мл формальдегида (37%) и нагревали до 60°C. Реакционной смеси давали охладиться до комнатной температуры и при 20–25°C добавляли по каплям 1.5 мл 40% НВF₄. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C до полного исчезновения исходного формазана (контроль ТСХ). При этом реакционная смесь меняла свой цвет с тёмно-вишневого на тёмно-синий или темно-фиолетовый. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 60 мл этилацетата и промывали охлажденным до 0°C насыщенным раствором хлорида натрия (3 × 20 мл). Органический слой отделяли и сушили безводным Na₂SO₄, затем растворитель удаляли в вакууме, а полученный твердый остаток промывали Et₂O.

Тетрафторборат 1,3,5-трифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8a).



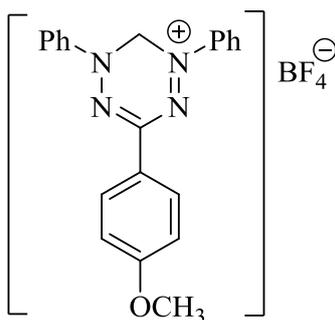
Выход 0.25 г (63.7%), т. пл. 173-174°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 275, 408, 564. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH_2), 7.33-7.35 (т, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 7.42-7.49 (м, $9\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.89 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 8.16 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.43 (C, CH_2), 121.43 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.85 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.73 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.23 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.81 ($3\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.13 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.45 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.81 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.34 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 138.54 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.13 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1601 (C=N), 1499 (N=N), 1253, 1121 (BF_4), 753, 541 (BF_4). Найдено, %: C 59.89; H 4.39; N 13.87. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{N}_4$. Вычислено, %: C 60.03; H 4.28; N 14.00.

Тетрафторборат 3-(4-бромфенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (8b). Выход 0.31 г (64.7%), т. пл. 231-232°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 253, 461, 581. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH_2), 7.23-7.74 (м, $10\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.86 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 8.09 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.61 (C, CH_2), 121.71 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.45 ($1\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.73 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 125.89 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.81 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.3 ($4\text{C}_{\text{аром.}}$), 130.54 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 131.87 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 138.65 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.09 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1602 (C=N), 1494 (N=N), 1227, 1172, 1124 (BF_4), 678 (C-Br), 541 (BF_4). Найдено, %: C 50.37; H 3.25; N 11.52. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrBF}_4\text{N}_4$. Вычислено, %: C 50.14; H 3.37; N 11.69.

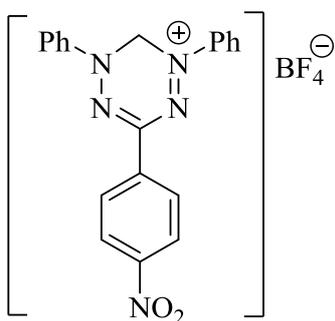
Тетрафторборат 3-(4-метоксифенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (8c). Выход 0.27 г (62.8%), т. пл. 215-216°C, вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 248, 435, 563. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.65 (с, 3H, OCH_3), 5.64 (с, 2H, CH_2), 7.13 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.9 Гц), 6.93-7.01 (м, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.25-7.78 (м,

8H_{аром.}), 7.74 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.9 Гц), 8.13 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.78 (C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.34 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.47 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 129.85 (2C_{аром.}), 130.01 (1C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 150.87 (C_{аром.}), 159.34 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 2861 (OCH₃), 1599 (C=N), 1499 (N=N), 1240, 1167, 1119 (BF₄), 548 (BF₄). Найдено, %: С 58.78; Н 4.31; N 13.25. C₂₁H₁₈BF₄N₅. Вычислено, %: С 58.63; Н 4.45; N 13.02.

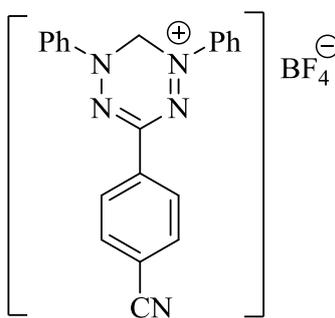
Тетрафторборат 3-(4-нитрофенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (8d). Выход 0.25 г (55.7%), т. пл. 195-196°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 284, 487, 534. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 5.72 (с, 2H, CH₂), 7.27-7.81 (м, 8H_{аром.}), 7.82-7.80 (м, 4H_{аром.}), 8.46 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 65.32 (C, CH₂), 121.73 (2C_{аром.}),

122.81 (2C_{аром.}), 123.81 (2C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.45 (2C_{аром.}), 130.94 (C_{аром.}), 138.32 (C_{аром.}), 147.45 (C_{аром.}), 150.34 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 1599 (C=N), 1561 (NO₂), 1501 (N=N), 1348 (NO₂), 1325, 1201, 1129 (BF₄), 841, 541 (BF₄). Найдено, %: С 53.83; Н 3.78; N 15.57. C₂₀H₁₆BF₄N₅. Вычислено, %: С 53.96; Н 3.62; N 15.73.

Тетрафторборат 1,5-дифенил-3-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-

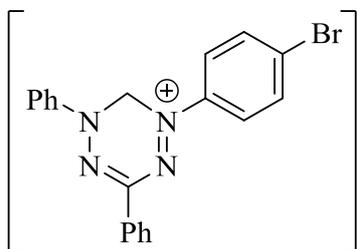


тетразиния (8e). Выход 0.24 г (54.3%), т. пл. 185-186°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 271, 426, 571. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 5.74 (с, 2H, CH₂), 7.25-7.83 (м, 8H_{аром.}), 7.82 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.7 Гц), 8.13 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 65.12 (C, CH₂), 110.68 (C_{аром.}), 118.34 (C_{аром.}),

121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.86 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.45 (2C_{аром.}), 130.23 (C_{аром.}), 132.76 (2C_{аром.}), 138.44 (C_{аром.}), 150.61 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 2253 (CN), 1596 (C=N), 1509 (N=N),

1273, 1126 (BF₄), 831, 538 (BF₄). Найдено, %: С 59.42; Н 3.87; N 16.32. C₂₁H₁₆BF₄N₅. Вычислено, %: С 59.32; Н 3.79; N 16.47.

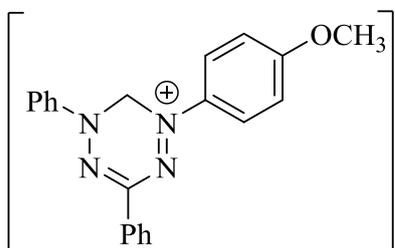
Тетрафторборат 1-(4-бромфенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (8f). Выход 0.29 г (59.8%), т. пл. 221-223°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 253, 461, 581. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH₂), 7.43 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.51-7.93 (м, 10H_{аром.}), 8.16 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.9

Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.61 (C, CH₂), 121.71 (2C_{аром.}), 122.45 (1C_{аром.}), 122.73 (2C_{аром.}), 125.95 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.3 (2C_{аром.}), 128.6 (2C_{аром.}), 130.32 (C_{аром.}), 135.87 (2C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}), 156.09 (C, N=C=N). 1601 (C=N), 1494 (N=N), 1223, 1171, 1120 (BF₄), 673 (C-Br), 546 (BF₄). Найдено, %: С 50.35; Н 3.21; N 11.47. C₂₀H₁₆BBrF₄N₄. Вычислено, %: С 50.14; Н 3.37; N 11.69.

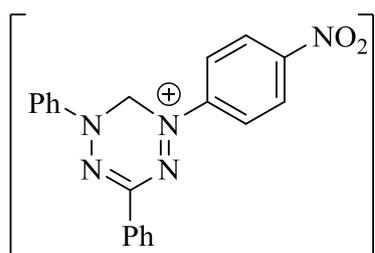
Тетрафторборат 1-(4-метоксифенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (8g). Выход 0.25 г (58.7%), т. пл. 199-200°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 251, 437, 561. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.72 (с, 3H, OCH₃), 5.68 (с, 2H, CH₂), 7.23 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.3

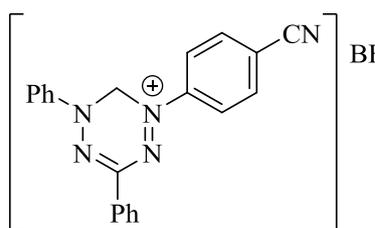
Гц), 7.42-7.59 (м, 6H_{аром.}), 7.75-7.84 (м, 4H_{аром.}), 8.13 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.78 (C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.34 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.4 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 129.85 (2C_{аром.}), 130.01 (1C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 150.87 (C_{аром.}), 159.34 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2852 (OCH₃), 1613 (C=N), 1502 (N=N), 1242, 1165, 1123 (BF₄), 542 (BF₄). Найдено, %: С 58.78; Н 4.31; N 13.25. Найдено, %: С 55.11; Н 3.79; N 15.14. C₂₁H₁₈BF₄N₅O₂. Вычислено, %: С 54.93; Н 3.95; N 15.25.

Тетрафторборат 1-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



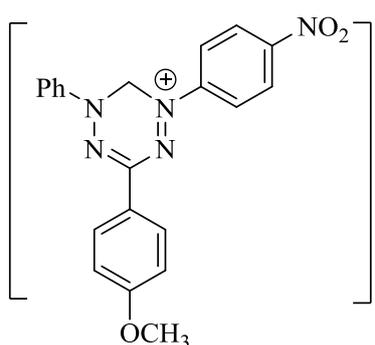
тетразиния (8h). Выход 0.24 г (53.3%), т. пл. 212-214°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 279, 484, 532. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.72 (с, 2H, CH_2), 7.26-7.87 (м, 6H_{аром.}), 8.13-8.27 (м, 6H_{аром.}), 8.48 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.37 (C, CH_2), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 125.56 (C_{аром.}), 126.87 (C_{аром.}), 127.34 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.12 (2C_{аром.}), 130.94 (C_{аром.}), 138.32 (C_{аром.}), 147.48 (C_{аром.}), 150.87 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1612 (C=N), 1576 (NO_2), 1534 (N=N), 1352 (NO_2), 1339, 1219, 1132 (BF_4), 843, 545 (BF_4). Найдено, %: C 53.81; H 3.75; N 15.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{N}_5$. Вычислено, %: C 53.96; H 3.62; N 15.73.

Тетрафторборат 3,5-дифенил-1-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (8i). Выход 0.24 г (56.1%), т. пл. 191-192°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 249, 414, 545. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.76 (с, 2H, CH_2), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.53-7.78 (м, 4H_{аром.}), 7.84-7.98 (м, 4H_{аром.}), 8.13-8.39 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.89 (C, CH_2), 110.68 (C_{аром.}), 118.34 (C, CN), 121.73 (2C_{аром.}), 122.86 (2C_{аром.}), 125.79 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.86 (4C_{аром.}), 128.24 (2C_{аром.}), 128.45 (2C_{аром.}), 130.23 (C_{аром.}), 138.31 (C_{аром.}), 150.61 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2245 (CN), 1613 (C=N), 1513 (N=N), 1279, 1126 (BF_4), 834, 543 (BF_4). Найдено, %: C 59.44; H 3.89; N 16.34. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{N}_5$. Вычислено, %: C 59.32; H 3.79; N 16.47.

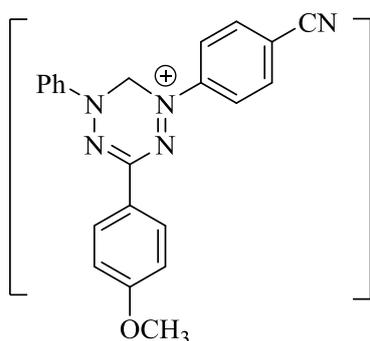
Тетрафторборат 3-(4-метоксифенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8j). Выход 0.25 г (52.7%), т. пл. 192-193°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 281, 410, 569. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.83 (с, 3H, OCH_3), 5.75 (с, 2H, CH_2), 7.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.7 Гц), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.1 Гц), 7.64-7.73 (м,

3H_{аром.}), 7.89-7.96 (м, 4H_{аром.}), 8.17 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 56.01 (С, ОСН₃), 65.85 (С, СН₂), 114.34 (2С_{аром.}), 121.81 (2С_{аром.}), 122.87 (2С_{аром.}), 125.87 (С_{аром.}), 127.81 (2С_{аром.}), 128.47 (2С_{аром.}), 128.78 (2С_{аром.}), 130.01 (С_{аром.}), 138.13 (С_{аром.}), 147.56 (С_{аром.}), 150.99 (С_{аром.}), 159.34 (С, N=C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 2854 (ОСН₃), 1611 (C=N), 1570 (NO₂), 1495 (N=N), 1351 (NO₂), 1310, 1193, 1124 (BF₄), 845, 541 (BF₄). Найдено, %: С 53.23; Н 3.96; N 15.81. С₂₁Н₁₈ВF₄Н₅О₄. Вычислено, %: С 53.08; Н 3.82; N 15.99.

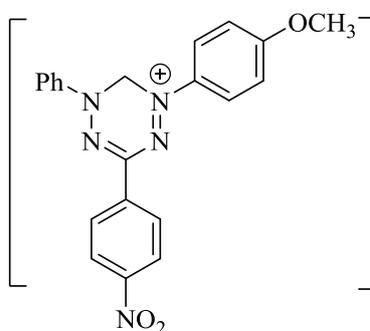
Тетрафторборат 3-(4-метокифенил)-1-(4-цианотоллил)-5-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8k). Выход 0.23 г (48.3%), т. пл. 191-192°C, вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 285, 415, 560. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.79 (с, 3H, ОСН₃), 5.76 (с, 2H, СН₂), 7.11 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.6 Гц), 7.16 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.3 Гц), 7.43-7.56 (м, 3H_{аром.}), 8.01-

8.21 (м, 6H_{аром.}), 8.32 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 56.13 (С, ОСН₃), 65.85 (С, СН₂), 110.67 (С_{аром.}), 114.34 (2С_{аром.}), 118.67 (С_{аром.}), 121.51 (2С_{аром.}), 122.89 (2С_{аром.}), 125.98 (С_{аром.}), 127.81 (3С_{аром.}), 128.65 (2С_{аром.}), 128.78 (2С_{аром.}), 130.01 (С_{аром.}), 138.65 (С_{аром.}), 150.99 (С_{аром.}), 159.74 (С, N=C=N). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 2862 (ОСН₃), 2253 (CN), 1590 (C=N), 1495 (N=N), 1270, 1126 (BF₄), 834, 543 (BF₄). Найдено, %: С 58.23; Н 3.84; N 15.14. С₂₂Н₁₈ВF₄Н₅. Вычислено, %: С 58.05; Н 3.99; N 15.38.

Тетрафторборат 1-(4-метокифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-

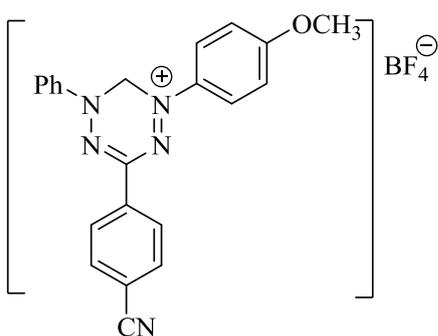


дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8l). Выход 0.22 г (46.4%), т. пл. 195-197°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 283, 412, 571. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.78 (с, 3H, ОСН₃), 5.77 (с, 2H, СН₂), 7.21 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.5 Гц), 7.43 (м, 3H_{аром.}), 7.81-8.05 (м, 6H_{аром.}),

8.34 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ, м.д.: 56.01 (С, ОСН₃), 65.85 (С, СН₂), 114.38 (2С_{аром.}), 121.85 (2С_{аром.}), 122.81 (2С_{аром.}), 123.45 (2С_{аром.}),

125.73 ($C_{\text{аром.}}$), 127.61 ($2C_{\text{аром.}}$), 127.91 ($2C_{\text{аром.}}$), 130.13 ($C_{\text{аром.}}$), 138.13 ($C_{\text{аром.}}$), 147.56 ($C_{\text{аром.}}$), 151.12 ($C_{\text{аром.}}$), 159.98 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2859 (OCH_3), 1615 (C=N), 1579 (NO_2), 1498 (N=N), 1367 (NO_2), 1312, 1197, 1127 (BF_4), 841, 539 (BF_4). Найдено, %: C 53.28; H 3.94; N 15.81. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 53.08; H 3.82; N 15.99.

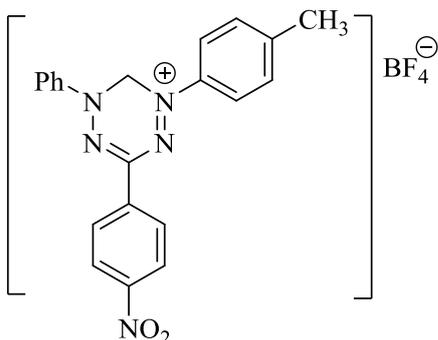
Тетрафторборат 1-(4-метокифенил)-3-(4-цианофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8m). Выход 0.19 г (41.3%), т. пл. 186-187°C,



вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 285, 415, 560. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 3.71 (с, 3H, OCH_3), 5.79 (с, 2H, CH_2), 7.19 (д, 2H $_{\text{аром.}}$, J 8.1 Гц), 7.42-7.59 (м, 3H $_{\text{аром.}}$), 7.81-8.17 (м, 8H $_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 56.23 (C, OCH_3), 65.89 (C, CH_2), 110.67 ($C_{\text{аром.}}$),

114.56 ($2C_{\text{аром.}}$), 118.54 ($C_{\text{аром.}}$), 121.51 ($2C_{\text{аром.}}$), 122.56 ($2C_{\text{аром.}}$), 125.71 ($C_{\text{аром.}}$), 127.81 ($3C_{\text{аром.}}$), 128.65 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.31 ($2C_{\text{аром.}}$), 130.56 ($C_{\text{аром.}}$), 138.45 ($C_{\text{аром.}}$), 150.99 ($C_{\text{аром.}}$), 159.23 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2862 (OCH_3), 2251 (CN), 1593 (C=N), 1499 (N=N), 1272, 1128 (BF_4), 837, 547 (BF_4). Найдено, %: C 58.27; H 3.88; N 15.09. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{N}_5$. Вычислено, %: C 58.05; H 3.99; N 15.38.

Тетрафторборат



3-(4-нитрофенил)-1-(*p*-толил)-5-фенил-5,6-

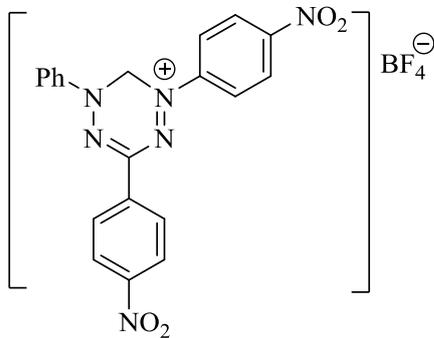
дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8n). Выход 0.19 г

(41.3%), т. пл. 235-236°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 275, 408, 564. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.42 (с, 3H, CH_3), 5.82 (с, 2H, CH_2), 6.86 (д, 2H $_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 7.01–7.06 (м, 1H $_{\text{аром.}}$), 7.35-7.47 (м, 6H $_{\text{аром.}}$), 8.19 (д,

2H $_{\text{аром.}}$, J 7.4 Гц), 8.57 (д, 2H $_{\text{аром.}}$, J 6.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м.д.: 21.25 (C, CH_3), 65.45 (C, CH_2), 117.27 ($2C_{\text{аром.}}$), 122.77 ($2C_{\text{аром.}}$), 123.69 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.82 ($C_{\text{аром.}}$), 129.19 ($2C_{\text{аром.}}$), 129.72 ($2C_{\text{аром.}}$), 133.67 ($2C_{\text{аром.}}$), 135.77 ($C_{\text{аром.}}$), 137.98 ($C_{\text{аром.}}$), 145.48 ($C_{\text{аром.}}$), 145.96 ($C_{\text{аром.}}$), 149.11 ($C_{\text{аром.}}$), 156.28 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C), 1585 (C=N), 1504 (NO_2), 1490 (N=N),

1335 (NO₂), 1257, 1221, 1168, 1120 (BF₄), 539 (BF₄). Найдено, %: С 55.09; Н 3.81; N 15.09. C₂₁H₁₈BF₄N₅O₂. Вычислено, %: С 54.93; Н 3.95; N 15.25.

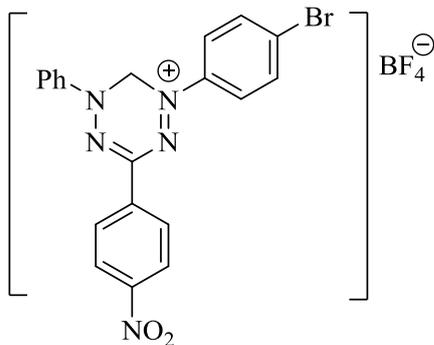
Тетрафторборат 1,3-бис(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (8o). Выход 0.16 г (32.5%), т. пл. 231-232°C, вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 269, 420, 573. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.71 (с, 2H, CH₂), 6.84 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 6.96-7.04 (м, 1H_{аром.}), 7.29-7.36 (м, 4H_{аром.}), 8.15 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 8.37 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 8.51 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.:

65.42 (C, CH₂), 117.55 (2C_{аром.}), 122.83 (2C_{аром.}), 123.65 (2C_{аром.}), 128.77 (C_{аром.}), 129.11 (4C_{аром.}), 129.63 (2C_{аром.}), 137.95 (2C_{аром.}), 145.97 (C_{аром.}), 146.32 (C_{аром.}), 149.12 (C_{аром.}), 152.53 (C_{аром.}), 156.11 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=C), 1589 (C=N), 1509 (NO₂), 1489 (N=N), 1339 (NO₂), 1216, 1171, 1127 (BF₄), 841, 543 (BF₄). Найдено, %: С 49.11; Н 2.95; N 17.29. C₂₀H₁₅BF₄N₆O₄. Вычислено, %: С 49.01; Н 3.08; N 17.15.

Тетрафторборат 1-(4-бромфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-

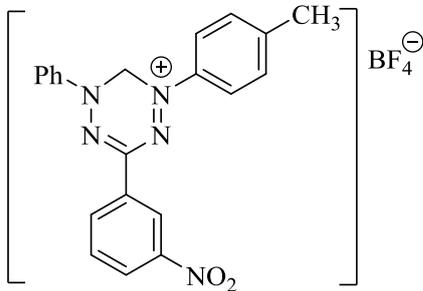


дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8p). Выход 0.21 г (39.0%), т. пл. 248-249°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 269, 426, 580. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5.65 (с, 2H, CH₂), 6.45 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.4 Гц), 6.96-7.02 (м, 1H_{аром.}), 7.29-7.37 (м, 4H_{аром.}), 7.71 (д, 2H_{аром.}, *J*

7.2 Гц), 8.15 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.2 Гц), 8.51 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.42 (C, CH₂), 117.43 (2C_{аром.}), 123.64 (2C_{аром.}), 124.12 (2C_{аром.}), 124.95 (C_{аром.}), 128.73 (2C_{аром.}), 129.12 (2C_{аром.}), 129.64 (2C_{аром.}), 133.66 (2C_{аром.}), 136.49 (2C_{аром.}), 137.92 (C_{аром.}), 145.95 (C_{аром.}), 146.83 (C_{аром.}), 149.12 (C_{аром.}), 156.01 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1646 (C=C), 1583 (C=N), 1503 (NO₂), 1493 (N=N), 1331 (NO₂), 1221, 1168, 1128 (BF₄), 678 (C-Br), 541 (BF₄).

Найдено, %: С 45.91; Н 2.74; N 13.49. $C_{20}H_{15}BBrF_4N_5O_2$. Вычислено, %: С 45.84; Н 2.89; N 13.36.

Тетрафторборат



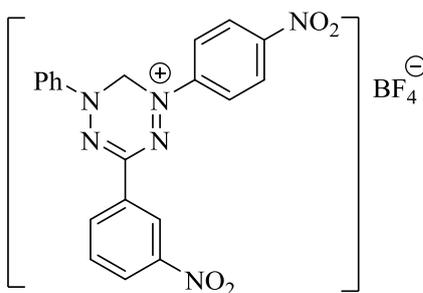
3-(3-нитрофенил)-1-(*m*-толил)-5-фенил-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8q). Выход 0.20 г

(43.4%), т. пл. 213-214°C, вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 272, 395, 562. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 2.35 (с, 3H, CH_3), 5.73 (с, 2H, CH_2), 6.72 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 6.95-7.02 (м,

1H_{аром.}), 7.31-7.46 (м, 6H_{аром.}), 7.84-7.95 (м, H_{аром.}), 8.29-8.38 (м, 2H_{аром.}), 8.79 (т, H_{аром.}, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 21.34 (C, CH_3), 65.59 (C, CH_2), 117.53 (2C_{аром.}), 122.24 (C_{аром.}), 122.72 (2C_{аром.}), 126.74 (C_{аром.}), 128.89 (C_{аром.}), 129.54 (2C_{аром.}), 129.94 (C_{аром.}), 133.52 (C_{аром.}), 133.75 (2C_{аром.}), 134.91 (C_{аром.}), 135.76 (C_{аром.}), 145.43 (C_{аром.}), 145.94 (C_{аром.}), 149.53 (C_{аром.}), 156.01 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1657 (C=C), 1593 (C=N), 1504 (NO_2), 1492 (N=N), 1339 (NO_2), 1219, 1167, 1127 (BF_4), 545 (BF_4). Найдено, %: С 54.78; Н 3.81; N 15.09. $C_{21}H_{18}BF_4N_5O_2$. Вычислено, %: С 54.93; Н 3.95; N 15.25.

Тетрафторборат

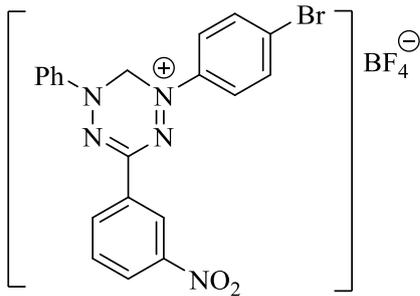


3-(3-нитрофенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-

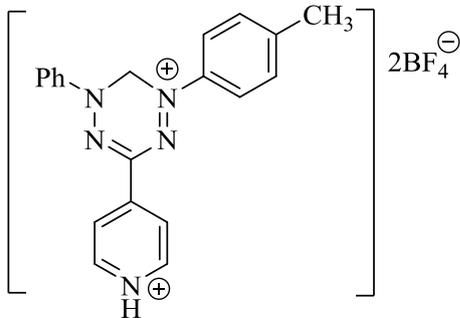
дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8r). Выход 0.14 г

(29.5%), т. пл. 199-200°C, вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 276, 410, 569. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.75 с (2H, CH_2), 6.71 (д, 2H_{аром.}, J 8.4 Гц), 6.96-7.03 (м, 1H_{аром.}), 7.29-

7.35 (м, 4H_{аром.}), 7.84-7.93 (м, H_{аром.}), 8.28-8.38 (м, 2H_{аром.}), 8.81 (т, H_{аром.}, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.53 (C, CH_2), 117.54 (2C_{аром.}), 122.14 (C_{аром.}), 122.89 (2C_{аром.}), 126.63 (C_{аром.}), 128.76 (C_{аром.}), 129.23 (2C_{аром.}), 129.95 (C_{аром.}), 133.49 (C_{аром.}), 134.94 (2C_{аром.}), 145.92 (C_{аром.}), 146.35 (C_{аром.}), 149.56 (C_{аром.}), 152.55 (C_{аром.}), 156.01 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1652 (C=C), 1590 (C=N), 1507 (NO_2), 1492 (N=N), 1335 (NO_2), 1271, 1226, 1179, 1129 (BF_4), 543 (BF_4). Найдено, %: С 49.15; Н 3.21; N 16.99. $C_{20}H_{15}BF_4N_6O_4$. Вычислено, %: С 49.01; Н 3.08; N 17.15.

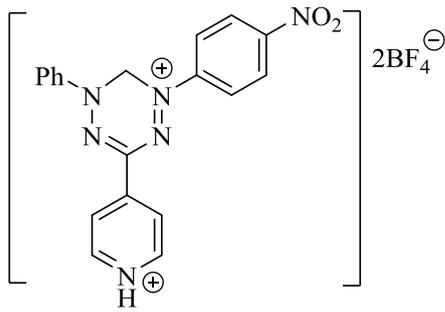
Тетрафторборат**1-(4-бромфенил)-3-(3-нитрофенил)-5-фенил-5,6-****дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8s).**

Выход 0.27 г (51.3%), т. пл. 210-211°C, вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 283, 442, 592. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.73 (с, 2H, CH₂), 6.62 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 6.95-7.02 (м, 1H_{аром.}), 7.29-7.37 (м, 4H_{аром.}), 7.72 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.84-7.91 (м, H_{аром.}), 8.28-8.37 (м, 2H_{аром.}), 8.78 (д, H_{аром.}, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.65 (C, CH₂), 117.53 (2C_{аром.}), 122.19 (C_{аром.}), 124.15 (2C_{аром.}), 124.91 (C_{аром.}), 126.75 (C_{аром.}), 128.73 (C_{аром.}), 129.68 (3C_{аром.}), 133.49 (C_{аром.}), 134.92 (C_{аром.}), 136.35 (2C_{аром.}), 145.93 (C_{аром.}), 146.87 (C_{аром.}), 149.54 (C_{аром.}), 155.98 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1644 (C=C), 1590 (C=N), 1502 (NO₂), 1495 (N=N), 1332 (NO₂), 1216, 1173, 1129 (BF₄), 678 (C-Br), 543 (BF₄). Найдено, %: C 45.98; H 2.99; N 13.15. C₂₀H₁₉BF₄N₅O₂. Вычислено, %: C 45.84; H 2.89; N 13.36.

Бис(тетрафторборат)**3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(*n*-толил)-5-фенил-****5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8t).**

Выход 0.22 г (44.3%), т. пл. 185-186°C, вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 278, 447, 595. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 2.34 (с, 3H, CH₃), 5.75 (с, 2H, CH₂), 6.67 (д, 2H_{аром.}, J 7.4 Гц), 6.95-7.01 (м, 1H_{аром.}), 7.29-7.37 (м, 6H_{аром.}), 8.71 (д, 2H_{аром.}, J 2.0 Гц), 9.46-9.53 (м, 2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 21.24 (C, CH₃), 65.57 (C, CH₂), 117.52 (2C_{аром.}), 122.76 (2C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.73 (C_{аром.}), 129.58 (2C_{аром.}), 133.69 (2C_{аром.}), 135.75 (C_{аром.}), 137.21 (C_{аром.}), 143.13 (2C_{аром.}), 145.46 (C_{аром.}), 145.91 (C_{аром.}), 156.69 (C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1662 (C=C), 1590 (C=N), 1492 (N=N), 1212, 1177, 1129 (BF₄), 678 (C-Br), 543 (BF₄). Найдено, %: C 47.61; H 3.92; N 14.08. C₂₀H₁₉B₂F₈N₅. Вычислено, %: C 47.76; H 3.81; N 13.92.

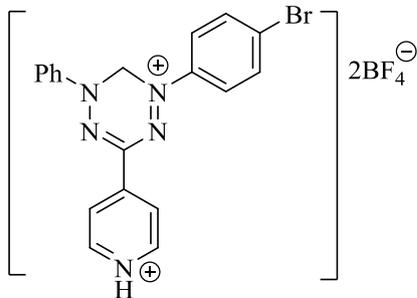
Бис(тетрафторборат) 3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(4-нитрофенил)-5-



фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8u).

Выход 0.19 г (35.4%), т. пл. 206-207°C, вещество черно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 276, 439, 583. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.75 (с, 2H, CH_2), 6.69 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.1 Гц), 6.96-7.01 (м, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.35-7.42 (м, $4\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.37 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.8 Гц), 8.75 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц), 9.51-9.58 (м, $2\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.45 (C, CH_2), 117.53 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.86 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.72 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.73 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.24 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.66 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 137.29 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 143.13 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.92 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 146.36 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 152.43 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.66 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1649 (C=C), 1590 (C=N), 1503 (NO_2), 1488 (N=N), 1332 с (NO_2), 1247, 1216, 1173, 1123 (BF_4), 761, 541 (BF_4). Найдено, %: C 42.89; H 2.86; N 15.91. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 42.74; H 3.02; N 15.74.

Бис(тетрафторборат) 1-(4-бромфенил)-3-(пиридиний-1-ил-4)-5-

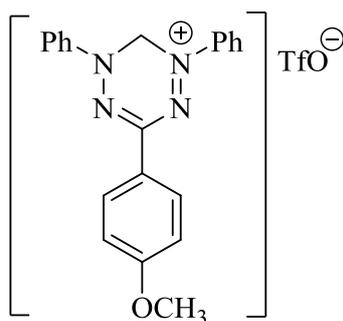


фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (8v).

Выход 0.25 г (43.5%), т. пл. 220-221°C, вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 284, 451, 589. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.74 (с, 2H, CH_2), 6.65 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.4 Гц), 6.94-7.03 (м, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.31-7.38 (м, $4\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.74 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 8.71 (д, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц), 9.43-9.51 (м, $2\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.49 (C, CH_2), 117.53 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.15 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.93 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.88 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.73 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.65 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 136.33 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 137.25 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 143.17 ($2\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.97 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 146.83 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.65 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1648 (C=C), 1581 (C=N), 1483 (N=N), 1222, 1168, 1154 (BF_4), 672 (C-Br), 539 (BF_4). Найдено, %: C 40.02; H 2.91; N 12.17. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{BrF}_8\text{N}_5$. Вычислено, %: C 40.19; H 2.84; N 12.33.

(C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.3 (4C_{аром.}), 130.54 (C_{аром.}), 131.87 (C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}), 156.09 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1612 (C=N), 1485 (N=N), 1244 (S=O), 1220, 1171, 1105, 1036 (S=O), 766 (CF₃), 677 (C–Br), 642 (C–F).
Найдено, %: С 47.72; Н 2.79; N 16.51. C₂₁H₁₆BrF₃N₄O₃S. Вычислено, %: С 47.59; Н 2.98; N 10.35.

Трифлат



3-(4-метоксифенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (9c). Выход 0.35 г (70.6%), т. пл. 203-204

°С (с разл.), вещество темно-фиолетового цвета. УФ

спектр, λ_{max} , нм: 243, 425, 567.. Спектр ЯМР ¹Н

(DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.65 (с, 3H, OCH₃), 5.64 (с, 2H,

CH₂), 7.13 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.9 Гц), 6.93-7.01 (м, 1H_{аром.},

7.25-7.78 (м, 8H_{аром.}), 7.74 (д, 2H_{аром.}, *J* 7.9 Гц), 8.13 (д,

2H_{аром.}, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆), δ , м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.78

(C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.34 (C_{аром.}), 127.81

(2C_{аром.}), 128.47 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 129.85 (2C_{аром.}), 130.01 (1C_{аром.}),

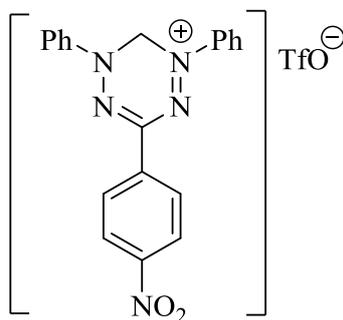
138.13 (C_{аром.}), 150.87 (C_{аром.}), 159.34 (C, N–C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2861

(OCH₃), 1615 (C=N), 1499 (N=N), 1247 (S=O), 1036 (S=O), 767 (CF₃), 645 (C–

F). Найдено, %: С 53.81; Н 3.75; N 11.13. C₂₂H₁₉F₃N₄O₄S. Вычислено, %: С

53.66; Н 3.89; N 11.38.

Трифлат



3-(4-нитрофенил)-1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (9d). Выход 0.35 г (69.9%), т. пл. 183-185

°С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр,

λ_{max} , нм: 282, 491, 531. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), δ ,

м.д.: 5.72 (с, 2H, CH₂), 7.27-7.81 (м, 8H_{аром.}), 7.82-7.80

(м, 4H_{аром.}), 8.46 (д, 2H_{аром.}, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С

(DMSO-d₆), δ , м.д.: 65.32 (C, CH₂), 117.82 (к, CF₃, *J*

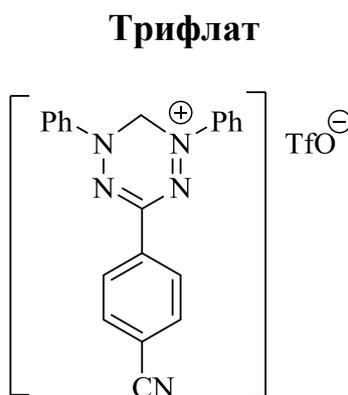
320.2 Гц), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 123.81 (2C_{аром.}), 125.74 (C_{аром.}),

125.74 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.45 (2C_{аром.}),

130.94 (C_{аром.}), 138.32 (C_{аром.}), 147.45 (C_{аром.}), 150.34 (C, N–C=N). ИК (KBr),

$\nu/\text{см}^{-1}$: 1637 (C=N), 1568 (NO₂), 1521 (N=N), 1237, 1247 (S=O), 767 (CF₃), 645

(C–F). Найдено, %: С 47.58; Н 2.79; N 16.81. $C_{21}H_{16}F_3N_5O_5S$. Вычислено, %: С 47.77; Н 3.01; N 16.71.



1,5-дифенил-3-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (9e). Выход 0.33 г (67.6%), т. пл. 185-186

°С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр,

λ_{\max} , нм: 273, 427, 574. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ ,

м.д.: 5.74 (с, 2H, CH_2), 7.25-7.83 (м, 8H_{аром.}), 7.82 (д,

2H_{аром.}, J 8.7 Гц), 8.13 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C

(DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.12 (C, CH_2), 110.68 (C_{аром.}),

117.81 (к, CF_3 , J 320.2 Гц), 118.34 (C, CN), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}),

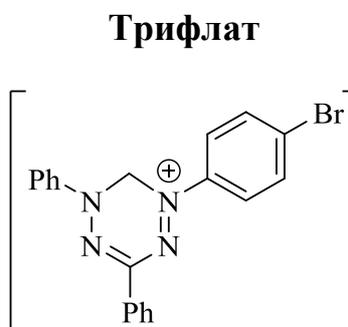
125.74 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.86 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.45 (2C_{аром.}),

130.23 (C_{аром.}), 132.76 (2C_{аром.}), 138.44 (C_{аром.}), 150.61 (C, N–C=N). ИК (KBr),

ν/cm^{-1} : 2253 (CN), 1596 (C=N), 1517 (N=N), 1244 (S=O), 1036 (S=O), 831, 766

(CF_3), 642 (C–F). Найдено, %: С 54.33; Н 3.14; N 14.51. $C_{22}H_{16}F_3N_5O_3S$.

Вычислено, %: С 54.21; Н 3.31; N 14.37.



1-(4-бромфенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (9f). Выход 0.36 г (67.3%), т. пл.

213-214 °С (с разл.), вещество темно-синего

цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 253, 461, 581. Спектр

ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.67 (с, 2H, CH_2),

7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.51-7.93 (м, 10H_{аром.}), 8.16 (д, 2H_{аром.}, J 7.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.61 (C, CH_2), 117.87 (к, CF_3 , J 320.2 Гц),

121.71 (2C_{аром.}), 122.45 (1C_{аром.}), 122.73 (2C_{аром.}), 125.95 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}),

128.3 (2C_{аром.}), 128.6 (2C_{аром.}), 130.32 (C_{аром.}), 135.87 (2C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}),

156.09 (C, N–C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1623 (C=N), 1485 (N=N), 1244 (S=O),

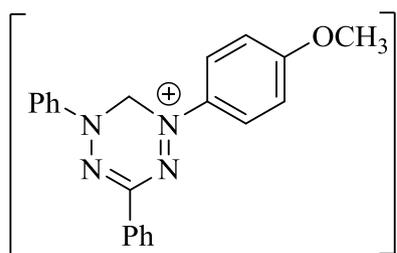
1220, 1171, 1105, 1036 (S=O), 766 (CF_3), 677 (C–Br), 642 (C–F). Найдено, %: С

47.67; Н 2.82; N 16.53. $C_{21}H_{16}BrF_3N_4O_3S$. Вычислено, %: С 47.59; Н 2.98; N

10.35.

Трифлат

1-(4-метоксифенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

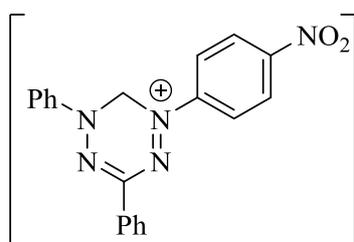


тетразиния (**9g**). Выход 0.34 г (68.1%), т. пл. 192-193 °С (с разл.), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 251, 437, 561. Спектр Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ ,

м.д.: 3.72 (с, 3H, OCH₃), 5.68 (с, 2H, CH₂), 7.23 (д, 2H_{аром.}, J 8.3 Гц), 7.42-7.59 (м, 6H_{аром.}), 7.75-7.84 (м, 4H_{аром.}), 8.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.78 (C, CH₂), 114.34 (2C_{аром.}), 117.83 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.34 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.4 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 129.85 (2C_{аром.}), 130.01 (1C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 150.87 (C_{аром.}), 159.34 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2863 (OCH₃), 1623 (C=N), 1503 (N=N), 1235 (S=O), 1154, 1025 (S=O), 769 (CF₃), 645 (C-F). Найдено, %: С 53.81; Н 3.73; N 11.13. C₂₂H₁₉F₃N₄O₄S. Вычислено, %: С 53.66; Н 3.89; N 11.38.

Трифлат

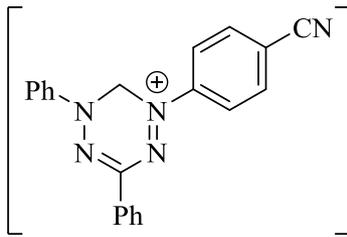
1-(4-нитрофенил)-3,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



тетразиния (**9h**). Выход 0.31 г (62.1%), т. пл. 208-209 °С (с разл.), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 279, 484, 532. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.72 (с, 2H, CH₂), 7.26-7.87

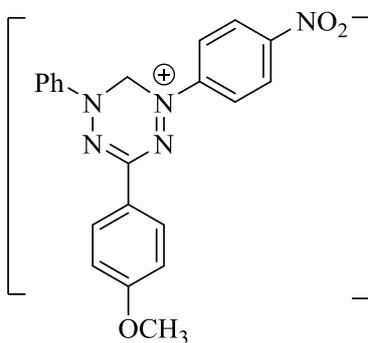
(м, 6H_{аром.}), 8.13-8.27 (м, 6H_{аром.}), 8.48 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.37 (C, CH₂), 117.75 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 121.73 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 125.56 (C_{аром.}), 126.87 (C_{аром.}), 127.34 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.32 (2C_{аром.}), 129.12 (2C_{аром.}), 130.94 (C_{аром.}), 138.32 (C_{аром.}), 147.48 (C_{аром.}), 150.87 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1639 (C=N), 1575 (NO₂), 1523 (N=N), 1235, 1245 (S=O), 765 (CF₃), 643 (C-F). Найдено, %: С 47.58; Н 2.72; N 16.81. C₂₁H₁₆F₃N₅O₅S. Вычислено, %: С 47.77; Н 3.01; N 16.71.

Трифлат



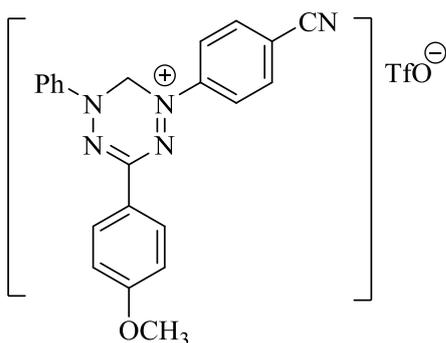
3,5-дифенил-1-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9i). Выход 0.33 г (67.1%), т. пл. 178-179 °С (с разл.), вещество черного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 249, 414, 545. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.76 (с, 2H, CH_2), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.53-7.78 (м, 4H_{аром.}), 7.84-7.98 (м, 4H_{аром.}), 8.13-8.39 (м, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.89 (C, CH_2), 110.68 (C_{аром.}), 117.87 (к, CF_3 , J 320.2 Гц), 118.34 (C, CN), 121.73 (2C_{аром.}), 122.86 (2C_{аром.}), 125.79 (C_{аром.}), 127.65 (2C_{аром.}), 127.86 (4C_{аром.}), 128.24 (2C_{аром.}), 128.45 (2C_{аром.}), 130.23 (C_{аром.}), 138.31 (C_{аром.}), 150.61 (C, N-C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2253 (CN), 1596 (C=N), 1517 (N=N), 1244 (S=O), 1036 (S=O), 831, 766 (CF_3), 642 (C-F). Найдено, %: C 54.37; H 3.16; N 14.51. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 54.21; H 3.31; N 14.37.

Трифлат



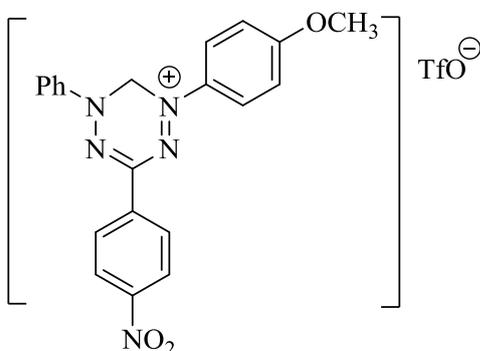
3-(4-метоксифенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9j). Выход 0.34 г (62.7%), т. пл. 213-214 °С (с разл.), вещество черного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 286, 411, 561. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.83 (с, 3H, OCH_3), 5.75 (с, 2H, CH_2), 7.13 (д, 2H_{аром.}, J 7.7 Гц), 7.43 (д, 2H_{аром.}, J 8.1 Гц), 7.64-7.73 (м, 3H_{аром.}), 7.89-7.96 (м, 4H_{аром.}), 8.17 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 56.01 (C, OCH_3), 65.85 (C, CH_2), 114.34 (2C_{аром.}), 117.78 (к, CF_3 , J 320.2 Гц), 121.81 (2C_{аром.}), 122.87 (2C_{аром.}), 125.87 (C_{аром.}), 127.81 (2C_{аром.}), 128.47 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 130.01 (C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 147.56 (C_{аром.}), 150.99 (C_{аром.}), 159.34 (C, N-C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2855 (OCH_3), 1612 (C=N), 1575 (NO_2), 1497 (N=N), 1357 (NO_2), 1316, 1245 (aS=O), 1195, 765 (CF_3), 643 (C-F). Найдено, %: C 49.35; H 3.21; N 13.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 49.16; H 3.38; N 13.03.

Трифлат 3-(4-метокифенил)-1-(4-цианотоллил)-5-фенил-5,6-дигидро-



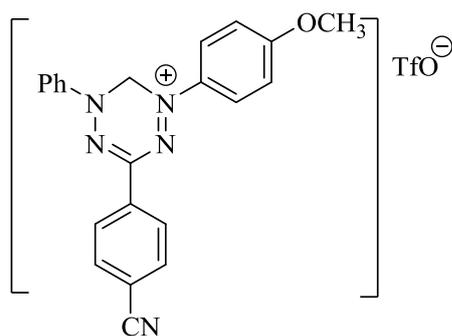
1,2,4,5-тетразиния (9к). Выход 0.36 г (67.3%), т. пл. 201-202 °С (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 279, 407, 568. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.79 (с, 3H, OCH₃), 5.76 (с, 2H, CH₂), 7.11 (д, 2H_{аром.}, J 7.6 Гц), 7.16 (д, 2H_{аром.}, J 8.3 Гц), 7.43-7.56 (м, 3H_{аром.}), 8.01-8.21 (м, 6H_{аром.}), 8.32 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 56.13 (C, OCH₃), 65.85 (C, CH₂), 110.67 (C_{аром.}), 114.34 (2C_{аром.}), 117.76 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 118.67 (C, CN), 121.51 (2C_{аром.}), 122.89 (2C_{аром.}), 125.98 (C_{аром.}), 127.81 (3C_{аром.}), 128.65 (2C_{аром.}), 128.78 (2C_{аром.}), 130.01 (C_{аром.}), 138.65 (C_{аром.}), 150.99 (C_{аром.}), 159.74 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2852 (OCH₃), 2243 (CN), 1650 (C=N), 1495 (N=N), 1270, 1241 (S=O), 763 (CF₃), 648 (C-F). Найдено, %: С 53.53; Н 3.58; N 13.71. C₂₃H₁₈F₃N₅O₄S. Вычислено, %: С 53.38; Н 3.51; N 13.53.

Трифлат



1-(4-метокифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9л). Выход 0.34 г (63.4%), т. пл. 189-190°С (с разл.), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 281, 409, 559. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 3.78 (с, 3H, OCH₃), 5.77 (с, 2H, CH₂), 7.21 (д, 2H_{аром.}, J 8.5 Гц), 7.43 (м, 3H_{аром.}), 7.81-8.05 (м, 6H_{аром.}), 8.34 (д, 2H_{аром.}, J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 56.01 (C, OCH₃), 65.85 (C, CH₂), 114.38 (2C_{аром.}), 117.82 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 121.85 (2C_{аром.}), 122.81 (2C_{аром.}), 123.45 (2C_{аром.}), 125.73 (C_{аром.}), 127.61 (2C_{аром.}), 127.91 (2C_{аром.}), 130.13 (C_{аром.}), 138.13 (C_{аром.}), 147.56 (C_{аром.}), 151.12 (C_{аром.}), 159.98 (C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2855 (OCH₃), 1612 (C=N), 1575 (NO₂), 1497 (N=N), 1357 (NO₂), 1316, 1245 (S=O), 1195, 765 (CF₃), 643 (C-F). Найдено, %: С 49.35; Н 3.21; N 13.21. C₂₂H₁₈F₃N₅O₆S. Вычислено, %: С 49.16; Н 3.38; N 13.03.

Трифлат



1-(4-метокифенил)-3-(4-цианофенил)-5-фенил-5,6-

дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9m). Выход 0.34 г

(64.5%), т. пл. 174-175°C (с разл.), вещество

черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 283,

412, 562. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.:

3.71 (с, 3H, OCH₃), 5.79 (с, 2H, CH₂), 7.19 (д,

2H_{аром.}, J 8.1 Гц), 7.42-7.59 (м, 3H_{аром.}), 7.81-8.17

(м, 8H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.:

56.23 (C, OCH₃), 65.89 (C, CH₂), 110.67 (C_{аром.}), 114.56 (2C_{аром.}), 117.8 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 118.54 (C_{аром.}),

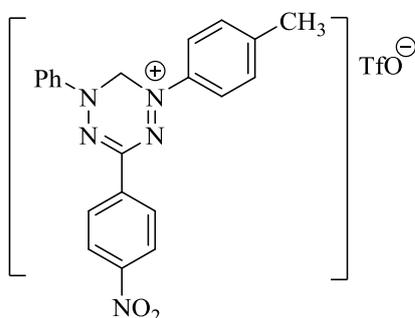
121.51 (2C_{аром.}), 122.56 (2C_{аром.}), 125.71 (C_{аром.}), 127.81 (3C_{аром.}), 128.65 (2C_{аром.}),

128.31 (2C_{аром.}), 130.56 (C_{аром.}), 138.45 (C_{аром.}), 150.99 (C_{аром.}), 159.23 (C, N–

C=N). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2867 (OCH₃), 2238 (CN), 1643 (C=N), 1497 (N=N),

1272, 1243 (S=O), 767 (CF₃), 649 (C–F). Найдено, %: C 53.49; H 3.61; N 13.71.

C₂₃H₁₈F₃N₅O₄S. Вычислено, %: C 53.38; H 3.51; N 13.53.

Трифлат 3-(4-нитрофенил)-1-(*p*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (9n). Выход 0.287 г (55.1%), т. пл.

202-203°C (с разл.), вещество темно-фиолетового

цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 273, 405, 567. Спектр

ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.:

2.40 (с, 3H, CH₃), 5.79 (с, 2H, CH₂), 6.83 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 6.98–7.06 (м,

1H_{аром.}), 7.32-7.45 (м, 6H_{аром.}), 8.16 (д, 2H_{аром.}, J 7.2

Гц), 8.54 (д, 2H_{аром.}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.:

21.28 (C, CH₃), 65.46 (C, CH₂), 117.23 (2C_{аром.}), 117.85 (к CF₃, J 320.2 Гц), 122.78

(2C_{аром.}), 123.64 (2C_{аром.}), 128.72 (C_{аром.}), 129.13 (2C_{аром.}), 129.67 (2C_{аром.}), 133.61

(2C_{аром.}), 135.70 (C_{аром.}), 137.94 (C_{аром.}), 145.47 (C_{аром.}), 145.98 (C_{аром.}), 149.13

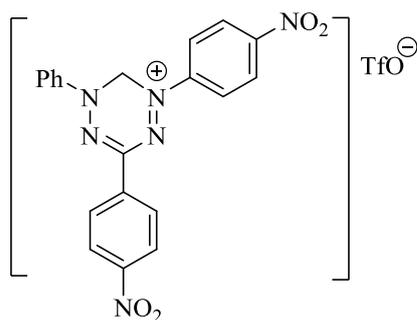
(C_{аром.}), 156.03 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=C), 1585 (C=N), 1504

(NO₂), 1490 (N=N), 1335 (NO₂), 1257 (S=O), 1221, 1168, 1037 с (S=O), 765

(CF₃), 639 (C–F). Найдено, %: C 50.69; H 3.50; N 13.45. C₂₂H₁₈F₃N₅O₅S.

Вычислено, %: C 50.67; H 3.48; N 13.43.

Трифлат



1,3-бис(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-

тетразиния (9о). Выход 0.23 г (52.9%), т. пл. 190-

191°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ

спектр, λ_{max} , нм: 268, 418, 570. Спектр ЯМР ^1H

(DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.74 (с, 2H, CH_2), 6.88 (д,

2H_{аром.}, J 7.4 Гц), 6.99-7.06 (м, 1H_{аром.}), 7.32-7.42 (м,

4H_{аром.}), 8.17 (д, 2H_{аром.}, J 7.2 Гц), 8.34 (д, 2H_{аром.}, J

7.4 Гц), 8.53 (д, 2H_{аром.}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.47

(C, CH_2), 117.54 (2C_{аром.}), 117.91 (к CF_3 , J 320.2 Гц), 122.88 (2C_{аром.}), 123.69

(2C_{аром.}), 128.73 (C_{аром.}), 129.15 (4C_{аром.}), 129.64 (2C_{аром.}), 137.96 (2C_{аром.}), 145.91

(C_{аром.}), 146.34 (C_{аром.}), 149.05 (C_{аром.}), 152.56 (C_{аром.}), 156.04 (C, N-C=N). ИК

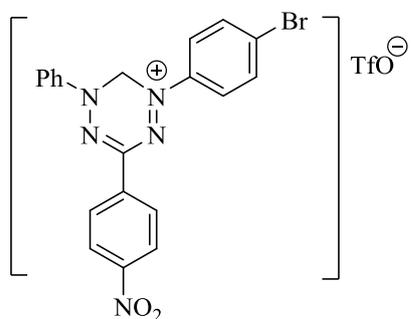
спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1589 (C=N), 1509 (NO_2), 1489 (N=N), 1339 (NO_2),

1267 (S=O), 1216, 1171, 1039 (S=O), 759 (CF_3), 646 (C-F). Найдено, %: C

45.69; H 2.76; N 15.26. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: C 45.66; H 2.74; N

15.21.

Трифлат 1-(4-бромфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (9р). Выход 0.28 г (57.5%), т.

пл. 206-207°C (с разл.), вещество темно-

фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 272, 423,

578. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.68 (с,

2H, CH_2), 6.47 (д, 2H_{аром.}, J 7.4 Гц), 6.98-7.06 (м,

1H_{аром.}), 7.32-7.41 (м, 4H_{аром.}), 7.75 (д, 2H_{аром.}, J 7.4

Гц), 8.16 (д, 2H_{аром.}, J 7.2 Гц), 8.53 (д, 2H_{аром.}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C

(DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.49 (C, CH_2), 117.43 (2C_{аром.}), 117.95 (к CF_3 , J 320.2 Гц),

123.66 (2C_{аром.}), 124.17 (2C_{аром.}), 124.93 (C_{аром.}), 128.74 (2C_{аром.}), 129.15 (2C_{аром.}),

129.66 (2C_{аром.}), 133.67 (2C_{аром.}), 136.44 (2C_{аром.}), 137.95 (C_{аром.}), 145.96 (C_{аром.}),

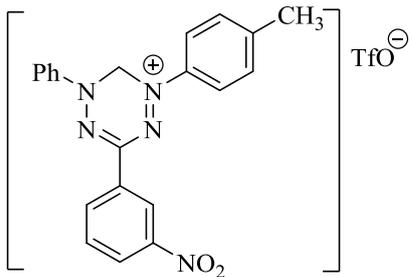
146.81 (C_{аром.}), 149.13 (C_{аром.}), 156.04 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1646

(C=C), 1583 (C=N), 1503 (NO_2), 1493 (N=N), 1331 (NO_2), 1265 (S=O), 1221,

1168, 1035 (S=O), 765 (CF_3), 678 (C-Br), 646 (C-F). Найдено, %: C 43.08; H

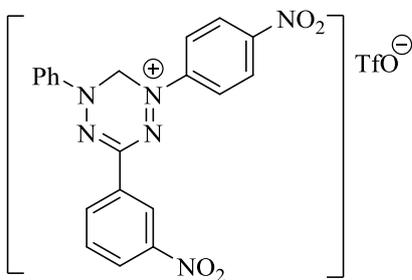
2.59; N 11.92. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrF}_3\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 43.02; H 2.58; N 11.94.

Трифлат 3-(3-нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-



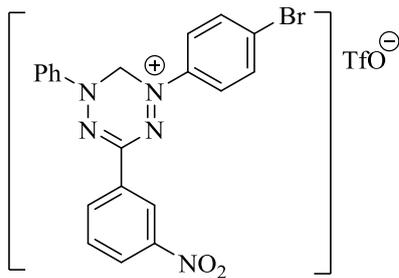
тетразиния (9q). Выход 0.29 г (55.1%), т. пл. 201-203°C (с разл.), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 270, 393, 559. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 2.38 (с, 3H, CH_3), 5.76 (с, 2H, CH_2), 6.79 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 6.98-7.05 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.31-7.46 (м, 6 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.86-7.96 (м, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.31-8.41 (м, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.81 (т, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 21.32 (C, CH_3), 65.53 (C, CH_2), 117.54 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 117.95 (к, CF_3 , J 320.2 Гц), 122.23 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.7 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.75 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.84 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.53 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.92 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.51 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.70 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.94 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 135.71 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.42 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.93 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 149.54 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.01 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1651 (C=C), 1592 (C=N), 1508 (NO_2), 1489 (N=N), 1337 (NO_2), 1263 (S=O), 1219, 1167, 1032 с (S=O), 765 (CF_3), 646 (C-F). Найдено, %: C 50.69; H 3.50; N 13.45. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 50.67; H 3.48; N 13.43.

Трифлат 3-(3-нитрофенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-



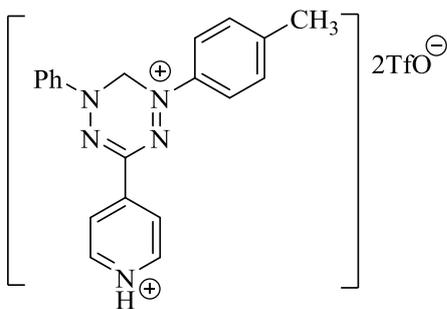
1,2,4,5-тетразиния (9r). Выход 0.33 г (59.9%), т. пл. 194-195°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 274, 408, 566. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.77 с (2H, CH_2), 6.73 (д, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 6.99-7.06 (м, 1 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.32-7.40 (м, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.87-7.95 (м, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.30-8.41 (м, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.82 (т, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.51 (C, CH_2), 117.53 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 117.94 (к, CF_3 , J 320.2 Гц), 122.14 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 122.85 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.67 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.37 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.23 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.94 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 133.43 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 134.94 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 145.95 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 146.36 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 149.54 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 152.52 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 156.08 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1652 (C=C), 1590 (C=N), 1507 (NO_2), 1492 (N=N), 1335 (NO_2), 1271 (S=O), 1226, 1179, 1039 (S=O), 765 (CF_3), 646 (C-F). Найдено, %: C 45.69; H 2.76; N 15.26. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: C 45.66; H 2.74; N 15.21.

Трифлат 1-(4-бромфенил)-3-(3-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразиния (9s). Выход 0.40 г (67.5%), т. пл. 201-202°C (с разл.), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 273, 424, 579. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.76 (с, 2H, CH₂), 6.65 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 6.98-7.05 (м, 1H_{аром.}), 7.32-7.40 (м, 4H_{аром.}), 7.75 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.87-7.94 (м, H_{аром.}), 8.31-8.40 (м, 2H_{аром.}), 8.82 (д, H_{аром.}, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.64 (C, CH₂), 117.53 (2C_{аром.}), 117.8 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 122.13 (C_{аром.}), 124.16 (2C_{аром.}), 124.97 (C_{аром.}), 126.72 (C_{аром.}), 128.74 (C_{аром.}), 129.61 (3C_{аром.}), 133.48 (C_{аром.}), 134.92 (C_{аром.}), 136.35 (2C_{аром.}), 145.94 (C_{аром.}), 146.83 (C_{аром.}), 149.56 (C_{аром.}), 155.97 (C, N-C=N). УФ спектр, λ_{max} , нм: 278, 421, 572. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1644 (C=C), 1590 (C=N), 1502 (NO₂), 1495 (N=N), 1332 (NO₂), 1247 (S=O), 1216, 1173, 1034 (S=O), 761 (CF₃), 678 (C-Br), 643 (C-F). Найдено, %: C 43.08; H 2.59; N 11.92. C₂₁H₁₅BrF₃N₅O₅S. Вычислено, %: C 43.02; H 2.58; N 11.94.

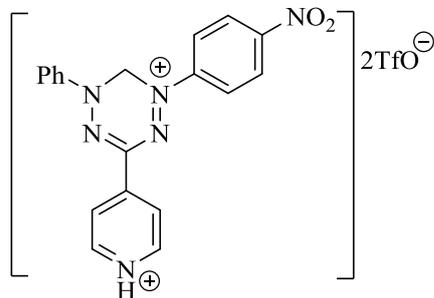
Бис(трифлат)



3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(*p*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9t). Выход 0.37 г (58.1%), т. пл. 201-202°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 280, 441, 589. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 2.36 (с, 3H, CH₃), 5.77 (с, 2H, CH₂), 6.71 (д, 2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 6.97-7.05 (м, 1H_{аром.}), 7.32-7.44 (м, 6H_{аром.}), 8.74 (д, 2H_{аром.}, J 2.0 Гц), 9.49-9.54 (м, 2H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 21.23 (C, CH₃), 65.54 (C, CH₂), 117.53 (2C_{аром.}), 117.9 (к, 2C, CF₃, J 320.2 Гц), 122.7 (2C_{аром.}), 127.84 (2C_{аром.}), 128.75 (C_{аром.}), 129.57 (2C_{аром.}), 133.61 (2C_{аром.}), 135.75 (C_{аром.}), 137.23 (C_{аром.}), 143.12 (2C_{аром.}), 145.45 (C_{аром.}), 145.94 (C_{аром.}), 156.63 (C, N-C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1662 (C=C), 1590 (C=N), 1492 (N=N), 1244 (S=O), 1212, 1177, 1036 (S=O), 766 (CF₃), 642

(C–F). Найдено, %: С 42.14; Н 3.07; N 11.19. $C_{22}H_{19}F_6N_5O_6S_2$. Вычислено, %: С 42.11; Н 3.05; N 11.16.

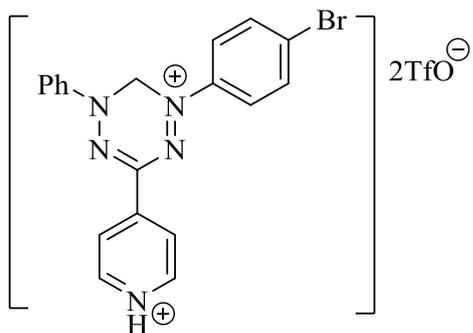
Бис(трифлат) 3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9u). Выход 0.32 г (48.9%), т. пл. 197-198°C (с разл.), вещество черно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 273, 436, 580. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.76 (с, 2H, CH_2), 6.72 (д, $2H_{\text{аром.}}$, J 7.8 Гц), 6.98-7.06 (м, $1H_{\text{аром.}}$), 7.33-7.40 (м, $4H_{\text{аром.}}$), 8.35 (д,

$2H_{\text{аром.}}$, J 7.8 Гц), 8.73 (д, $2H_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц), 9.48-9.55 (м, $2H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.43 (C, CH_2), 117.57 ($2C_{\text{аром.}}$), 118.01 (к, 2C, CF_3 , J 320.2 Гц), 122.83 ($2C_{\text{аром.}}$), 127.76 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.71 ($C_{\text{аром.}}$), 129.23 ($2C_{\text{аром.}}$), 129.65 ($2C_{\text{аром.}}$), 137.28 ($C_{\text{аром.}}$), 143.13 ($2C_{\text{аром.}}$), 145.95 ($C_{\text{аром.}}$), 146.34 ($C_{\text{аром.}}$), 152.41 ($C_{\text{аром.}}$), 156.63 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1649 (C=N), 1590 (C=N), 1503 (NO_2), 1488 (N=N), 1332 (NO_2), 1247 (S=O), 1216, 1173, 1034 (S=O), 761 (CF_3), 643 (C–F). Найдено, %: С 38.34; Н 2.47; N 12.78. $C_{21}H_{16}F_6N_6O_8S_2$. Вычислено, %: С 38.30; Н 2.45; N 12.76.

Бис(трифлат) 1-(4-бромфенил)-3-(пиридиний-1-ил-4)-5-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразиния (9v). Выход 0.41 г (58.5%), т. пл. 215-216°C (с разл.), вещество черно-синего цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 279, 448, 589. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.76 (с, 2H, CH_2), 6.68 (д, $2H_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 6.96-7.06 (м, $1H_{\text{аром.}}$), 7.33-7.40 (м, $4H_{\text{аром.}}$), 7.76 (д, $2H_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 8.73 (д, $2H_{\text{аром.}}$, J 2.0 Гц), 9.50-

9.55 (м, $2H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 65.46 (C, CH_2), 117.53 ($2C_{\text{аром.}}$), 117.96 (к, 2C, CF_3 , J 320.2 Гц), 124.14 ($2C_{\text{аром.}}$), 124.93 ($C_{\text{аром.}}$), 127.82 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.78 ($C_{\text{аром.}}$), 129.63 ($2C_{\text{аром.}}$), 136.37 ($2C_{\text{аром.}}$), 137.24 ($C_{\text{аром.}}$), 143.16 ($2C_{\text{аром.}}$), 145.93 ($C_{\text{аром.}}$), 146.82 ($C_{\text{аром.}}$), 156.61 (C, N–C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=C), 1585 (C=N), 1485 (N=N), 1245 (S=O), 1220, 1171, 1038 (S=O), 761 (CF_3), 677 (C–Br), 643 (C–F). Найдено, %: С 36.47; Н 2.35; N 10.15. $C_{21}H_{16}BrF_6N_5O_6S_2$. Вычислено, %: С 36.43; Н 2.33; N 10.11.

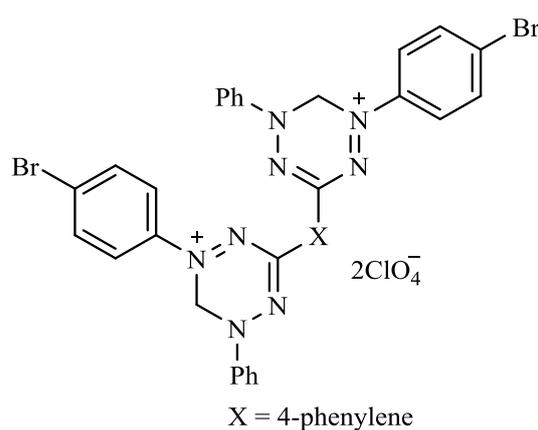
Общая методика синтеза перхлоратов 10 a-f. К раствору 0.001 моль одного из формазанов (**13 a-f**) в 20 мл диоксана при перемешивании добавляли 4 мл 37% формалина и нагревали до 60°C. Реакционной смеси давали охладиться до комнатной температуры и при 20–25°C добавляли по каплям 1.4 мл 70% HClO₄. Реакционную 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 × 10 мл).

Перхлорат 3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) (10a). Выход 0.39 г (52.2 %), т. пл. 215–217°C (с разл.) (диоксан–H₂O), вещество темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 256, 376, 510. ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ, м.д.: 5.95 (с, 4H, CH₂), 7.32 (т, 4H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.38–7.57 (м, 8H_{аром.}), 7.67 (д, 4H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.88 (д, 4H_{аром.}, J 8.2 Гц), 8.15 (д, 4H_{аром.}, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶), δ, м.д.: 71.75 (2C, CH₂), 121.65 (4C_{аром.}), 122.56 (4C_{аром.}), 125.96 (2C_{аром.}), 127.02 (4C_{аром.}), 127.96 (4C_{аром.}), 128.6 (4C_{аром.}), 129.95 (4C_{аром.}), 130.95 (2C_{аром.}), 138.34 (2C_{аром.}), 150.43 (2C, N=C=N). ИК (KBr), ν/cm⁻¹: 1599 (C=N), 1502 (N=N), 1256, 1105 (ClO₄), 752. Найдено (%): C 54.70; H 3.84; N 14.95. C₃₄H₂₈N₈·2ClO₄. Вычислено: C 54.63; H 3.78; N 14.99.

Перхлорат 3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) (10b). Выход 0.41 г (53.3 %), т. пл. 218–220°C (с разл.) (диоксан–H₂O), темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 252, 343, 517. ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ, м.д.: 2.31 (с, 6H, CH₃), 5.91 (с, 4H, CH₂), 7.33 (д, 4H_{аром.}, J 7.3 Гц), 7.42–7.51 (м, 10H_{аром.}), 7.83 (д, 4H_{аром.}, J 8.2 Гц), 8.17 (д, 4H_{аром.}, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶), δ, м.д.: 22.34 (2C, CH₃), 71.83 (2C, CH₂), 121.78 (4C_{аром.}), 122.61

(4C_{аром.}), 125.95 (2C_{аром.}), 127.13 (4C_{аром.}), 128.01 (4C_{аром.}), 128.21 (4C_{аром.}), 130.16 (4C_{аром.}), 138.34 (2C_{аром.}), 141.53 (2C_{аром.}), 150.91 (2C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2951 (CH₃), 1597 (C=N), 1497 (N=N), 1272, 1166, 1102 (ClO₄), 795. Найдено (%): С 55.81; Н 4.11; N 16.42. С₃₆Н₃₂Н₈·2ClO₄. Вычислено: С 55.75; Н 4.16; N 14.45.

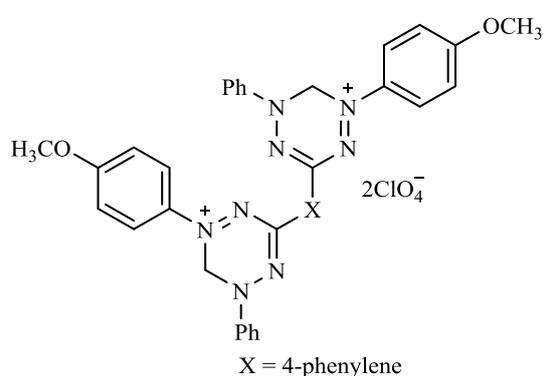
Перхлорат 3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-бромфенил)-5-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразиния) (10c).

Выход 0.45 г (55.0 %), т. пл. 202-204°C (с разл.) (диоксан-H₂O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 255, 350, 576. ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ , м.д.: 6.01 (с, 4H, CH₂), 7.35 (т, 4H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.49–7.63 (м, 6H_{аром.}), 7.75–8.12 (м, 12H_{аром.}, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶), δ , м.д.: 71.78 (2C, CH₂), 121.71 (4C_{аром.}), 122.75 (4C_{аром.}), 125.82 (2C_{аром.}), 126.96 (4C_{аром.}), 127.75 (2C_{аром.}), 128.53 (4C_{аром.}), 130.13 (2C_{аром.}), 130.95 (4C_{аром.}), 134.51 (2C_{аром.}), 138.34 (2C_{аром.}), 150.81 (2C, N=C=N). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1598 (C=N), 1495 (N=N), 1259, 1139, 1097 (ClO₄), 1078, 930, 795. Найдено (%): С 50,07; Н 3,23; N 13,70. С₃₄Н₂₆Br₂Н₈·2ClO₄. Вычислено: С 50.02; Н 3.21; N 13.73.

Перхлорат 3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-

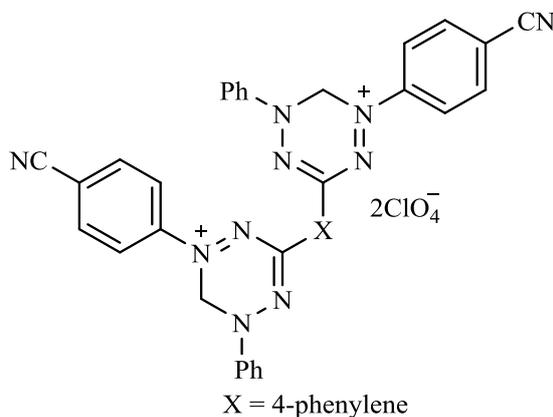


дигидро-1,2,4,5-тетразиния) (10d).

Выход 0.56 г (69.8 %), т. пл. 222-224°C (с разл.) (диоксан-H₂O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 261, 347, 598. ЯМР ¹H (DMSO-d⁶), δ , м.д.: 3.81 (с, 6H, OCH₃), 6.13 (с, 4H, CH₂), 7.23 (м, 4H_{аром.}), 7.42 (д, 4H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.56 (т, 2H_{аром.}, J 7.9 Гц), 7.92 (м, 8H_{аром.}), 8.32 (д, 4H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d⁶), δ , м.д.: 56.13 (2C, OCH₃), 71.79 (2C, CH₂), 114.23 (2C_{аром.}), 121.64 (4C_{аром.}), 122.54 (4C_{аром.}), 125.76 (2C_{аром.}), 127.21 (4C_{аром.}), 128.01 (4C_{аром.}), 128.23 (4C_{аром.}),

130.13 ($2C_{\text{аром.}}$), 138.23 ($2C_{\text{аром.}}$), 150.91 ($2C, N-C=N$). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2850 (OCH_3), 1599 ($C=N$), 1499 ($N=N$), 1277, 1240, 1167, 1096 (ClO_4), 1040, 932. Найдено (%): C 53.48; H, 4.03; N 13.85. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено: C 53.54; H 3.99; N 13.88.

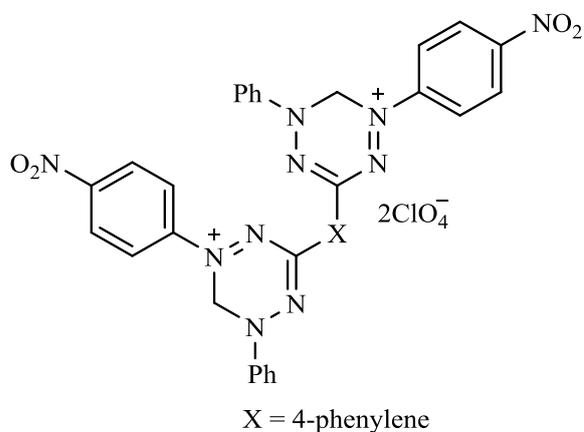
Перхлорат 3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-цианофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) (10e).



Выход 0.39 г (49.3 %), т. пл. 253-255°C (с разл.) (диоксан- H_2O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 262, 385, 612. ЯМР ^1H (DMSO-d^6), δ , м.д.: 6.18 (с, 4H, CH_2), 7.43 (т, $4H_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 7.53 (м, $2H_{\text{аром.}}$), 7.61–7.75 (м, $8H_{\text{аром.}}$), 7.67 (д,

$4H_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 7.88 (д, $4H_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 8.18–8.35 (м, $8H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d^6), δ , м.д.: 71.79 ($2C, \text{CH}_2$), 110.76 ($2C_{\text{аром.}}$), 118.34 ($2C, \text{CN}$), 121.86 ($4C_{\text{аром.}}$), 122.56 ($4C_{\text{аром.}}$), 125.34 ($2C_{\text{аром.}}$), 127.32 ($4C_{\text{аром.}}$), 127.76 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.6 ($4C_{\text{аром.}}$), 129.95 ($2C_{\text{аром.}}$), 130.34 ($2C_{\text{аром.}}$), 138.34 ($2C_{\text{аром.}}$), 150.91 ($2C, N-C=N$). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2255 (CN), 1594 ($C=N$), 1507 ($N=N$), 1270, 1098 (ClO_4), 836. Найдено (%): C 54.23; H 3.30; N 17.55. $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_{10} \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено: C 54.21; H 3.29; N 17.56.

Перхлорат 3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) (10f).



Выход 0.38 г (45.2 %), т. пл. 180-182°C (с разл.) (диоксан- H_2O), темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 248, 415, 604. ЯМР ^1H (DMSO-d^6), δ , м.д.: 6.23 (с, 4H, CH_2), 7.44 (т, $4H_{\text{аром.}}$, J 8.2 Гц), 7.56 (м, $2H_{\text{аром.}}$), 7.65–7.77 (м, $8H_{\text{аром.}}$), 7.67

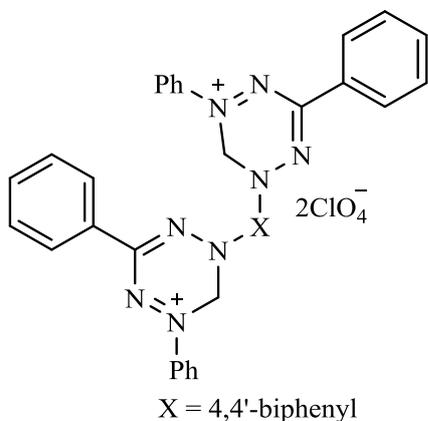
(м, $4H_{\text{аром.}}$), 8.23–8.45 (м, $8H_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d^6), δ , м.д.: 71.75 ($2C, \text{CH}_2$), 121.93 ($4C_{\text{аром.}}$), 122.85 ($4C_{\text{аром.}}$), 125.65 ($2C_{\text{аром.}}$), 127.01 ($4C_{\text{аром.}}$), 127.76 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.6 ($4C_{\text{аром.}}$), 129.95 ($2C_{\text{аром.}}$), 130.34 ($2C_{\text{аром.}}$), 138.34 ($2C_{\text{аром.}}$),

147.34 ($2C_{\text{аром.}}$), 150.91 ($2C, N-C=N$). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1600 ($C=N$), 1556 (NO_2), 1512 ($N=N$), 1351 (NO_2), 1332, 1227, 1110 (ClO_4), 841. Найдено (%): C 48.83; H 3.16; N 16.75. $C_{34}H_{26}N_{10}O_4 \cdot 2ClO_4$. Вычислено: C 48.76; H 3.13; N 16.72.

Общая методика синтеза перхлоратов 18a-j. К раствору 0.001 моль одного из формазанов **17a-j** в 10 мл диоксана при перемешивании добавляли 2 мл 37%-ного раствора формальдегида и нагревали до 50°C до полного растворения формазана. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли по каплям 0.5 мл 70% $HClO_4$. Реакционную смесь перемешивали до полного израсходования исходного формазана (контроль по ТСХ; примерно от 40 до 100 мин), при этом раствор изменял цвет от темно-красного до темно-синего или темно-фиолетового. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 2 мл воды, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром (3×5 мл).

Перхлорат

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3,5-дифенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (18a). Выход

0.438 г (51.9 %), т.пл. $221-223^\circ\text{C}$ (с разл.)

(диоксан- H_2O), темно-синего цвета. УФ спектр,

λ_{max} , нм: 258, 410. Спектр ЯМР 1H ($CF_3COOH-CDCl_3$), δ , м.д.:

4.38 (с, 4H, CH_2), 7.34 (т, $4H_{\text{аром.}}$, J

8.2 Гц), 7.49–7.60 (м, $6H_{\text{аром.}}$), 7.63 (д, $4H_{\text{аром.}}$, J 8.2

Гц), 7.82–8.00 (м, $8H_{\text{аром.}}$), 8.02 (д, $4H_{\text{аром.}}$, J 8.2

Гц), 8.13 (д, $4H_{\text{аром.}}$, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CF_3COOH-CDCl_3$), δ , м.д.:

68.9 ($2C, CH_2$), 121.8 ($4C_{\text{аром.}}$), 124.7 ($6C_{\text{аром.}}$), 126.8 ($2C_{\text{аром.}}$), 127.1 ($4C_{\text{аром.}}$),

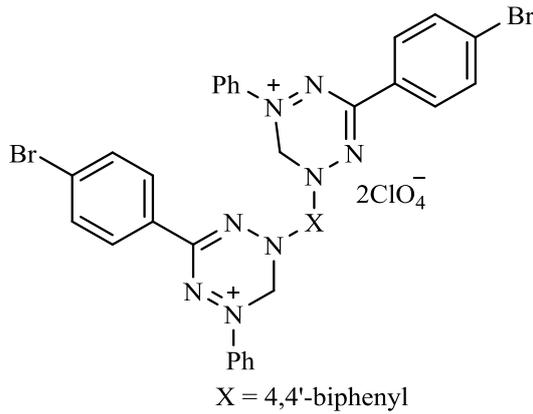
128.9 ($6C_{\text{аром.}}$), 129.2 ($4C_{\text{аром.}}$), 129.3 ($4C_{\text{аром.}}$), 139.0 ($2C_{\text{аром.}}$), 142.4 ($2C_{\text{аром.}}$),

146.4 ($2C_{\text{аром.}}$), 152.3 ($2C, N-C=N$). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1598 ($C=N$), 1499

($N=N$), 1256, 1100 (ClO_4), 623. Найдено, %: C 58.39; H 3.97; N 13.65.

$C_{40}H_{32}N_8 \cdot 2ClO_4$. Вычислено, %: C 58.33; H 3.92; N 13.60.

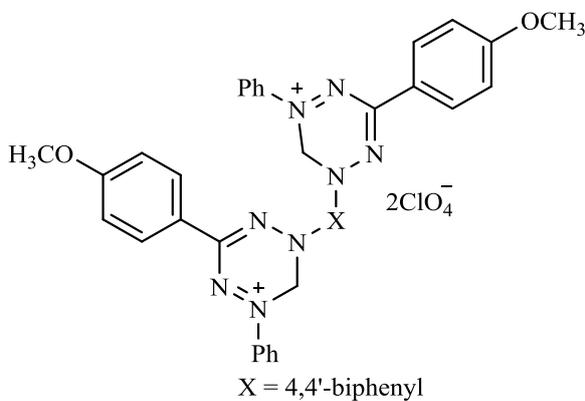
Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-бромфенил)-5-



фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (18b). Выход 0.47 г (48.2%), т.пл. 231-232°C (с разл.) (диоксан-H₂O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 261, 415. Спектр ЯМР ¹H (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 4.53 (с, 4H, CH₂), 7.42 (д.д. 4H_{аром.}, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.56 (т, 2H_{аром.}, *J* 7.9

Гц), 7.67 (д, 4H, *J* 8.7 Гц), 7.78 (д, 4H_{аром.}, *J* 8.8 Гц), 7.96-8.11 (м, 12H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 70.2 (2C, CH₂), 121.8 (4C_{аром.}), 124.6 (6C_{аром.}), 126.8 (2C_{аром.}), 128.1 (4C_{аром.}), 129.1 (8C_{аром.}), 129.8 (4C_{аром.}), 135.7 (2C_{аром.}), 139.4 (2C_{аром.}), 143.3 (2C_{аром.}), 148.1 (2C_{аром.}), 152.9 (2C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1597 (C=N), 1495 (N=N), 1096 (ClO₄), 674. Найдено, %: C 48.89; H 3.11; N 12.48. C₄₀H₃₀Br₂N₈·2ClO₄. Вычислено, %: C 48.95; H 3.08; N 11.42.

Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-метоксифенил)-5-

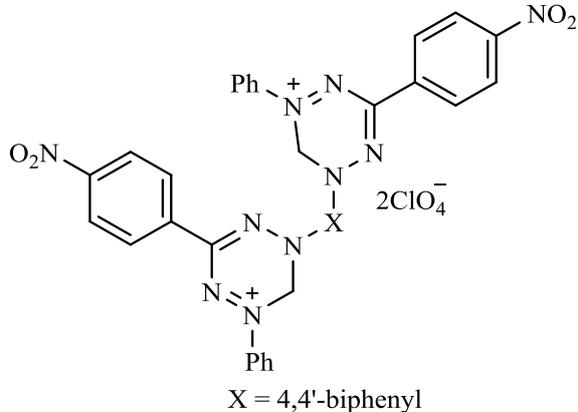


фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (18c). Выход 0.49 г (56.0%), т.пл. 208-209°C (с разл.) (диоксан-H₂O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 265, 420. Спектр ЯМР ¹H (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 4.38 (с, 4H, CH₂), 7.34 (т, 4H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.49-7.60 (м, 6H_{аром.}),

7.61 (д, 4H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 7.82-8.00 (м, 8H_{аром.}), 8.02 (д, 4H_{аром.}, *J* 8.2 Гц), 8.13 (д, 4H_{аром.}, *J* 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 55.5 (2C, OCH₃), 68.1 (2C, CH₂), 114.9 (4C_{аром.}), 121.8 (4C_{аром.}), 124.7 (6C_{аром.}), 126.8 (2C_{аром.}), 128.3 (4C_{аром.}), 129.2 (4C_{аром.}), 129.3 (4C_{аром.}), 139.4 (2C_{аром.}), 143.3 (2C_{аром.}), 147.1 (2C_{аром.}), 152.9 (2C_{аром.}), 160.4 (2C, N=C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2965 (OCH₃), 1601 (C=N), 1500 (N=N), 1252, 1104 (ClO₄), 1033, 840. Найдено,

%, С 57.59; Н 4.13; N 12.65. $C_{42}H_{36}N_8O_2 \cdot 2ClO_4$. Вычислено, %: С 57.55; Н 4.10; N 12.68.

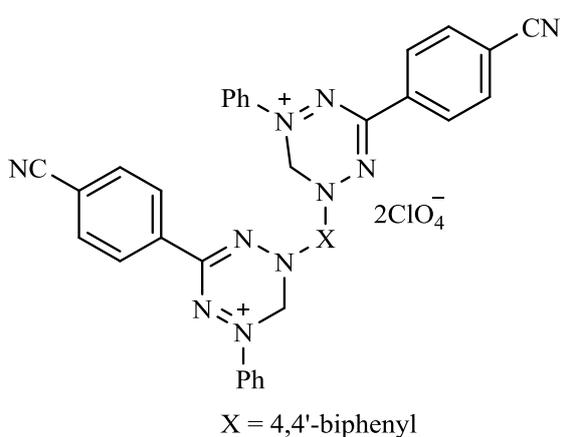
Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-нитрофенил)-5-



фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (18d). Выход 0.51 г (56.0%), т.пл. 208-209°C (с разл.) (диоксан-H₂O), темно-красного цвета.. УФ спектр, λ_{max} , нм: 255, 428. Спектр ЯМР ¹H (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 4.53 (с, 4H, CH₂), 7.43 (д.д., 4H_{аром.}, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.57 (т, 2H_{аром.},

J 7.9, 1.6 Гц), 7.78 (д, 4H_{аром.}, *J* 8.8 Гц), 7.88–7.96 (м, 8H_{аром.}), 8.03 (д, 4H_{аром.}, *J* 8.8 Гц), 8.16 (д, 4H_{аром.}, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 70.2 (2C, CH₂), 117.3 (4C_{аром.}), 121.8 (4C_{аром.}), 124.6 (4C_{аром.}), 124.7 (2C_{аром.}), 126.2 (4C_{аром.}), 126.8 (2C_{аром.}), 129.2 (8C_{аром.}), 139.4 (2C_{аром.}), 140.5 (2C_{аром.}), 143.3 (2C_{аром.}), 148.4 (2C_{аром.}), 155.9 (2C, N-C=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1604 (C=N), 1547 (NO₂), 1506 (N=N), 1355 (NO₂), 1248, 1112 (ClO₄), 853. Найдено, %: С 53.09; Н 3.23; N 15.35. $C_{40}H_{30}N_{10}O_4 \cdot 2ClO_4$. Вычислено, %: С 53.02; Н 3.25; N 15.33.

Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-цианофенил)-5-

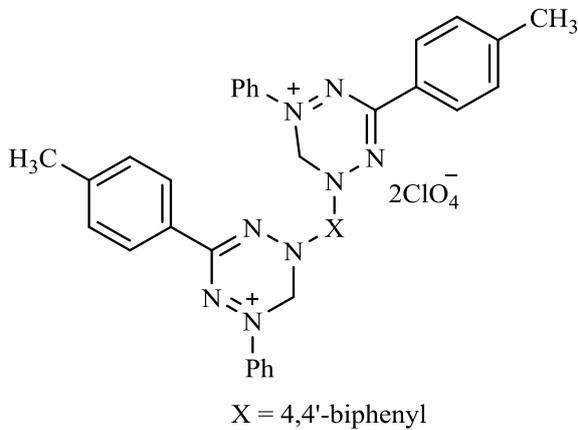


фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) (18e). Выход 0.45 г (51.5%), т.пл. 233-235°C (с разл.) (диоксан-H₂O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 253, 419. Спектр ЯМР ¹H (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 4.76 (с, 4H, CH₂), 7.42 (д.д., 4H_{аром.}, *J* 8.2, 7.9 Гц), 7.78 (д, 4H_{аром.},

J 8.8 Гц), 7.56 (т, 2H_{аром.}, *J* 7.9 Гц), 7.97–8.12 (м, 16H_{аром.}). Спектр ЯМР ¹³C (CF₃COOH-CDCl₃), δ , м.д.: 69.8 (2C, CH₂), 112.3 (2C_{аром.}), 118.5 (2C, CN), 121.8 (4C_{аром.}), 124.6 (4C_{аром.}), 126.8 (2C_{аром.}), 127.3 (4C_{аром.}), 129.2 (8C_{аром.}), 132.1 (4C_{аром.}), 139.5 (2C_{аром.}), 143.3 (2C_{аром.}), 146.4 (2C_{аром.}), 152.9 (2C, N-

C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2247 (CN), 1601 (C=N), 1499 (N=N), 1099 (ClO_4), 871. Найдено, %: С 57.78; Н 3.42; N 16.07. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_{10} \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 57.74; Н 3.46; N 16.03.

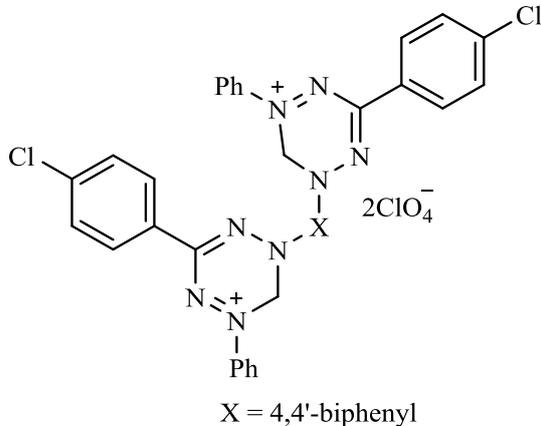
Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(5-фенил-3-(*n*-толил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1)



(18h). Выход 0.49 г (57.0%), т.пл. 235-237 °С (с разл.) (диоксан- H_2O), темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 260, 430. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 2.25 (с, 6H, CH_3), 7.19 (д, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.0 Гц), 7.37 (д, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 11.2 Гц), 7.42 (д.д., 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2, 7.9 Гц), 7.57

(т, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.9 Гц), 7.78 (д, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.8 Гц), 7.98–8.06 (м, 8 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.17 (д, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 26.1 (2C, CH_3), 68.1 (2C, CH_2), 121.8 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.7 (6 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.8 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.1 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 127.5 (6 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.0 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.4 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.1 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 143.1 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 147.0 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 153.0 (2C, N=C=N). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2967, 1597 (C=N), 1493 (N=N), 1252, 1098 (ClO_4), 620. Найдено, %: С 59.29; Н 4.27; N 13.15. $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_8 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 59.23; Н 4.26; N 13.16.

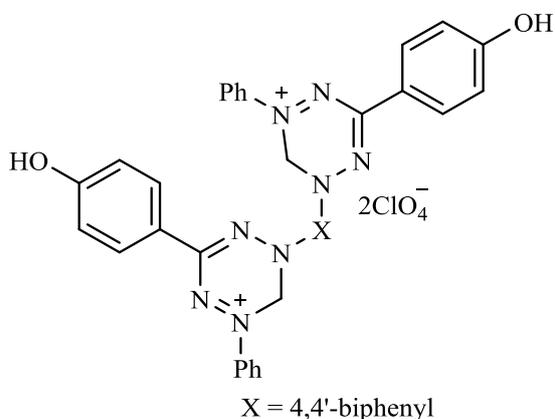
Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-хлорфенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1)



(18i). Выход 0.40 г (45.2%), т.пл. 223-225 °С (с разл.) (диоксан- H_2O), черного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 264, 423. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 4.42 (с, 4H, CH_2), 7.42 (д.д. 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2, 7.9 Гц), 7.51–7.59 (м, 6 $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.78 (д, 4 $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.8 Гц), 7.96–8.05 (м, 12 $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 70.2 (2C, CH_2), 121.8 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 124.6 (6 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 126.8 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 128.1 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.1 (8 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 129.8 (4 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 135.7 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 139.4 (2 $\text{C}_{\text{аром.}}$), 143.3

($2C_{\text{аром.}}$), 148.1 ($2C_{\text{аром.}}$), 152.91 ($2C$, $N-C=N$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1598 ($C=N$), 1496 ($N=N$), 1099 о.с (ClO_4), 781, 595 ($C-Cl$). Найдено, %: С 53.79; Н 3.34; N 12.58. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 53.83; Н 3.38; N 12.55.

Перхлорат 1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-гидроксифенил)-5-

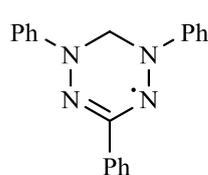


фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-

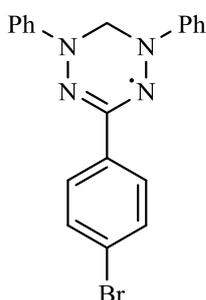
1) (18j). Выход 0.44 г (52.0%), т.пл. 204-206°C (с разл.) (диоксан- H_2O), темно-синего цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 264, 412. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 4.59 (с, 4H, CH_2), 7.09 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.6 Гц), 7.56 (т, $2\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7.9 Гц), 7.42 (д.д.

$4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.2, 7.9 Гц), 7.78 (д, $4\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8.8 Гц), 7.96-8.09 (м, $12\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.58 (уш. с., 2H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 68.1 ($2C$, CH_2), 116.3 ($4C_{\text{аром.}}$), 121.8 ($4C_{\text{аром.}}$), 124.7 ($6C_{\text{аром.}}$), 126.9 ($2C_{\text{аром.}}$), 128.0 ($4C_{\text{аром.}}$), 128.5 ($4C_{\text{аром.}}$), 129.5 ($4C_{\text{аром.}}$), 139.3 ($2C_{\text{аром.}}$), 142.4 ($2C_{\text{аром.}}$), 147.1 ($2C_{\text{аром.}}$), 152.9 ($2C_{\text{аром.}}$), 158.2 ($2C$, $N-C=N$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3450 (OH), 1602 ($C=N$), 1499 ($N=N$), 1252, 1103 (ClO_4), 620. Найдено, %: С 56.58; Н 3.72; N 13.05. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 56.61; Н 3.77; N 13.09.

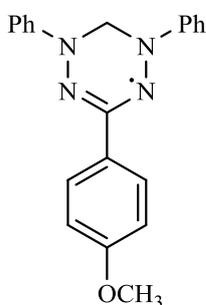
Вердазилы (1 а-в). Общая методика. К раствору 0.001 моль тетразиниевой соли в 40 мл хлороформа при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 0.005 моль D-глюкозы в 20 мл H_2O и сразу после этого 3 мл 25%-ного раствора аммиака. Постепенно реакционная смесь изменяла цвет на коричнево-зеленый. Перемешивание продолжали от 15 мин до 2 ч, контролируя по ТСХ исчезновение трифлатов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3×20 мл) и сушили над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя, полученный остаток очищали с помощью флеш-хроматографии на силикагеле, элюент – гексан–этилацетат, 6:1.

2,4,6-трифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (1a). Выход 0.173 г

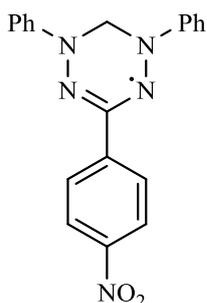
(55.2 %), т. пл. 139-140°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 273, 405, 716. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1585 (C=C), 1488 (N=N), 1323.00, 1265.15, 1207.29, 1145.6, 752.15. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, нонет, $a_{\text{N-1}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.00$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.00$ Г. Найдено (%): С, 76.92; Н, 5.51; N, 17.74. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4$. Вычислено: С, 76.65; Н, 5.47; N, 17.88.

6-(4-Бромфенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил

(1b). Выход 0.197 г (50.2 %), т. пл. 162-163°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 280, 410, 720. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1597 (C=C), 1504.6, 1485 (N=N), 1374, 1234, 1207, 1150, 825, 671 (C-Br). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{\text{N-1}} = 5.40$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.15$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.25$ Г. Найдено (%): С, 61.32; Н, 4.21; N, 14.41. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrN}_4$. Вычислено: С, 61.24; Н, 4.11; N, 14.28.

6-(4-Метоксифенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил

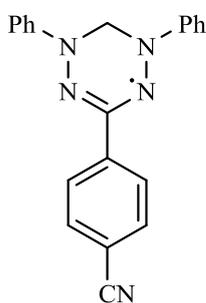
(1c). Выход 0.197 г (50.2 %), т. пл. 122-123°C (метанол), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 323, 390, 735. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2868 (OCH₃), 1589 (C=C), 1489 (N=N), 1400, 1234, 1207, 1155, 825. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.65$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.78$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.10$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.25$ Г. Найдено (%): С, 73.51; Н, 5.51; N, 16.29. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено: С, 73.45; Н, 5.58; N, 16.32.

6-(4-Нитрофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил

(1d). Выход 0.161 г (45.1 %), т. пл. 153-155°C (метанол), вещество красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 290, 345, 740. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1589 (C=C), 1533 (NO₂), 1496 (N=N), 1348 (NO₂), 1207, 1153, 736. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.58$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.28$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.35$ Г. Найдено

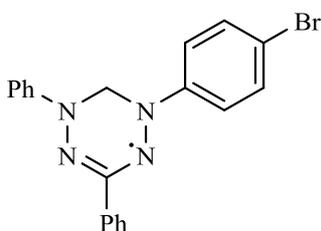
(%): C, 67.11; H, 4.53; N, 19.49. $C_{20}H_{16}N_5O_2$. Вычислено: C, 67.03; H, 4.50; N, 19.54.

6-(4-Цианофенил)-2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил



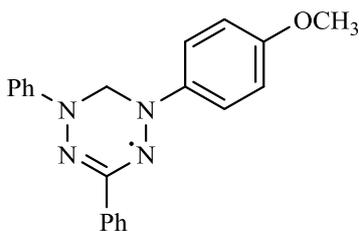
(**1e**). Выход 0.149 г (43.9 %), т. пл. 137-138°C (метанол), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 288, 344, 735. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2243.1 (CN), 1587 (C=C), 1495 (N=N), 1210, 1151, 738. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{N-1} = 5.61$ Г, $a_{N-2} = 5.80$ Г, $a_{N-4} = 6.20$ Г, $a_{N-5} = 6.30$ Г. Найдено (%): C, 74.61; H, 4.79; N, 20.62. $C_{21}H_{16}N_5$. Вычислено: C, 74.54; H, 4.77; N, 20.70.

2-(4-Бромфенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (1f).



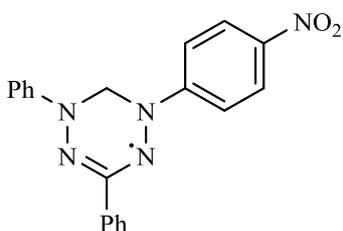
Выход 0.157 г (40.2 %), т. пл. 145-146°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 278, 405, 715. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1597 (C=C), 1507 (N=N), 1483, 1373, 1235, 1209, 1156, 823, 669 (C-Br).. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{N-1} = 5.38$ Г, $a_{N-2} = 5.80$ Г, $a_{N-4} = 6.10$ Г, $a_{N-5} = 6.20$ Г. Найдено (%): C, 61.32; H, 4.21; N, 14.41. $C_{20}H_{16}BrN_4$. Вычислено: C, 61.24; H, 4.11; N, 14.28.

2-(4-Метоксифенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил



(**1g**). Выход 0.197 г (50.2 %), т. пл. 71-72°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 319, 388, 730. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2857 (OCH₃), 1589 (C=C), 1488 (N=N), 1399, 1233, 1207, 1105, 825. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{N-1} = 5.60$ Г, $a_{N-2} = 5.70$ Г, $a_{N-4} = 6.20$ Г, $a_{N-5} = 6.30$ Г. Найдено (%): C, 73.51; H, 5.51; N, 16.29. $C_{21}H_{19}N_4O$. Вычислено: C, 73.45; H, 5.58; N, 16.32.

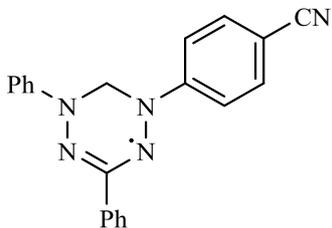
2-(4-Нитрофенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил



(**1h**). Выход 0.147 г (41.1 %), т. пл. 120-122°C (метанол), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 293, 350, 738. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1589 (C=C), 1532 (NO₂), 1495 (N=N), 1349 (NO₂), 1208, 1152, 740.

ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{N-1} = 5.50$ Г, $a_{N-2} = 5.80$ Г, $a_{N-4} = 6.20$ Г, $a_{N-5} = 6.30$ Г. Найдено (%): С, 67.11; Н, 4.53; N, 19.49. $C_{20}H_{16}N_5O_2$. Вычислено: С, 67.03; Н, 4.50; N, 19.54.

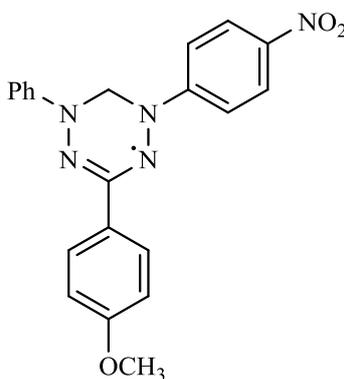
2-(4-Цианофенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил



(1i). Выход 0.121 г (36.0 %), т. пл. 117-119°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 287, 334, 740. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2241.0 (CN), 1589 (C=C), 1495 (N=N), 1208, 1152, 740. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g

2.0034, $a_{N-1} = 5.61$ Г, $a_{N-2} = 5.80$ Г, $a_{N-4} = 6.20$ Г, $a_{N-5} = 6.30$ Г. Найдено (%): С, 74.48; Н, 4.73; N, 20.59. $C_{21}H_{15}N_5$. Вычислено: С, 74.54; Н, 4.77; N, 20.70.

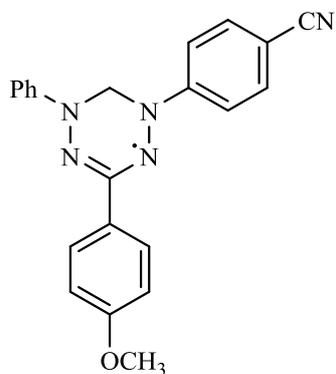
6-(4-Метоксифенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-



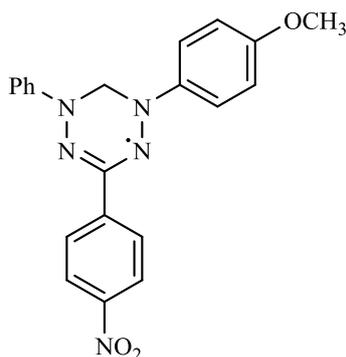
тетразин-1-ил (1j). Выход 0.17 г (44.1 %), т. пл. 90-92°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 280, 325, 740. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2873 (OCH₃), 1589 (C=C), 1522 (NO₂), 1495 (N=N), 1345 (NO₂), 1208, 1154, 824. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0031, $a_{N-1} = 5.50$ Г, $a_{N-2} = 5.80$ Г, $a_{N-4} = 6.10$ Г, $a_{N-5} = 6.25$ Г.

Найдено (%): С, 64.88; Н, 4.71; N, 18.09. $C_{21}H_{18}N_5O_3$. Вычислено: С, 64.94; Н, 4.67; N, 18.03.

6-(4-Метоксифенил)-2-(4-цианофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-

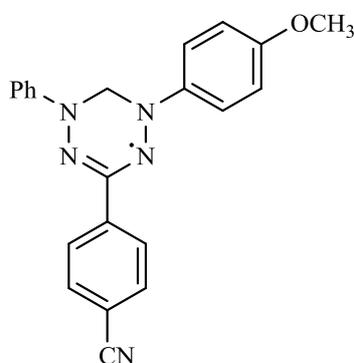


тетразин-1-ил (1k). Выход 0.17 г 46.1 %), т. пл. 83-84°C (метанол). УФ спектр, λ_{max} , нм: 282, 393, 742. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2865 (OCH₃), 2241 (CN), 1587 (C=C), 1494 (N=N), 1205, 1157, 820. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{N-1} = 5.60$ Г, $a_{N-2} = 5.75$ Г, $a_{N-4} = 6.18$ Г, $a_{N-5} = 6.29$ Г. Найдено (%): С, 71.81; Н, 4.88; N, 19.09. $C_{22}H_{18}N_5O$. Вычислено: С, 71.72; Н, 4.92; N, 19.01.



2-(4-Метоксифенил)-6-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (1l).

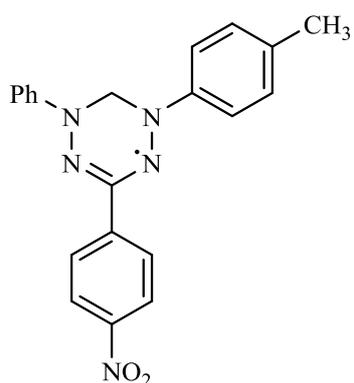
Выход 0.15 г (29.2 %), т. пл. 111-113°C (метанол), вещество темно-коричневого. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 285, 325, 735 ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1590 (C=C), 1533 (NO₂), 1495 (N=N), 1349 (NO₂), 1209, 1154, 822. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0032, $a_{\text{N-1}} = 5.40$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.70$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.20$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.30$ Г. Найдено (%): С, 64.88; Н, 4.71; N, 18.09. C₂₁H₁₈N₅O₃. Вычислено: С, 64.94; Н, 4.67; N, 18.03.



2-(4-Метоксифенил)-6-(4-цианофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (1m).

Выход 0.141 г (41.0 %), т. пл. 91-93°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 286, 390, 730. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2874 (OCH₃), 2223 (CN), 1591 (C=C), 1488 (N=N), 1400, 1234, 1207, 1155, 825. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0032, $a_{\text{N-1}} = 5.50$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.75$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.30$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.40$ Г. Найдено (%): С, 71.77; Н, 4.98; N, 19.08. C₂₂H₁₈N₅O. Вычислено: С, 71.72; Н, 4.92; N, 19.01.

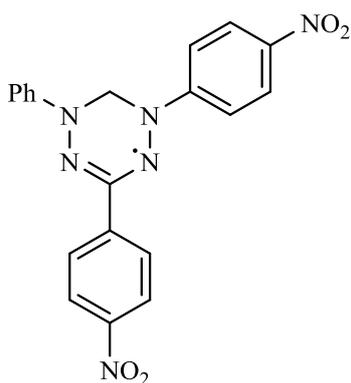
6-(4-Нитрофенил)-4-фенил-2-(*n*-толил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-



тетразин-1-ил (1n).

Выход 0.156 г (41.9%), т. пл. 151-152°C (гексан-этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 285, 337, 717. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2871, 1665 (C=C), 1565 (C=N), 1514 (NO₂), 1494 (N=N), 1335 (NO₂), 1267, 1143, 752. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0036, $a_{\text{N-1}} = 5.65$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.73$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.20$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.34$ Г. Найдено, %: С 67.75; Н 4.86; N 18.83. C₂₁H₁₈N₅O₂. Вычислено, %: С 67.73; Н 4.87; N 18.81.

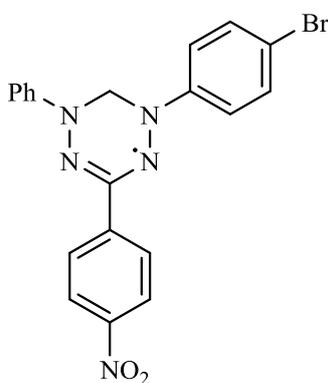
2,6-Бис(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил



(1o). Выход 0.156 г (38.7%), т. пл. 142-144°C (гексан-этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 288, 410, 740. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2865, 1590 (C=N), 1512 (NO_2), 1497 (N=N), 1340 (NO_2), 1207, 1153. ЭПР спектр: g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.29$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.48$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.47$ Г. Найдено, %: С 59.58;

Н 3.73; N 20.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 59.55; Н 3.75; N 20.83.

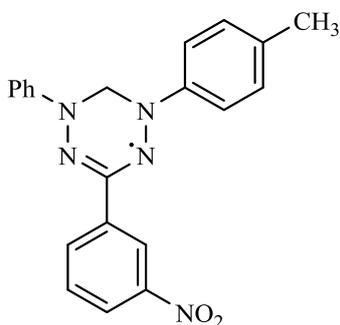
2-(4-Бромфенил)-6-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-



тетразин-1-ил (1p). Выход 0.191 г (43.7%), т. пл. 186-187°C (гексан-этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 288, 415, 726. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2871, 1665 (C=C), 1565 (C=N), 1514 (NO_2), 1494 (N=N), 1335 (NO_2), 1267, 1143, 752, 678 (C-Br). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{\text{N-1}} = 5.66$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.70$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.22$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.37$ Г. Найдено, %: С 54.97; Н 3.45; N 16.04.

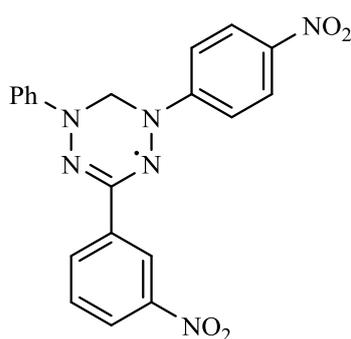
$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrN}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 54.94; Н 3.46; N 16.02.

6-(3-Нитрофенил)-4-фенил-2-(*n*-толил)-3,4-

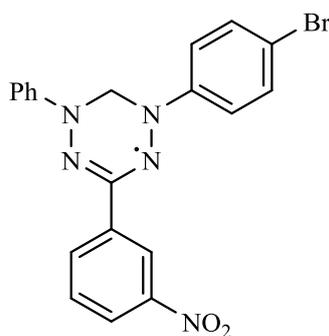


дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (1q). Выход 0.162 г (43.5%), т. пл. 147-148°C (гексан-этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 283, 412, 705. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2869, 1664 (C=C), 1561 (C=N), 1518 (NO_2), 1490 (N=N), 1338 (NO_2), 1261, 1139, 756.

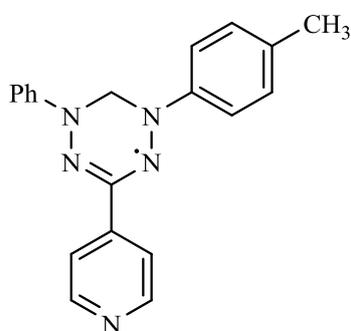
ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{\text{N-1}} = 5.65$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.75$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.20$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.35$ Г. Найдено, %: С 67.75; Н 4.86; N 18.83. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 67.73; Н 4.87; N 18.81.

6-(3-Нитрофенил)-2-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-

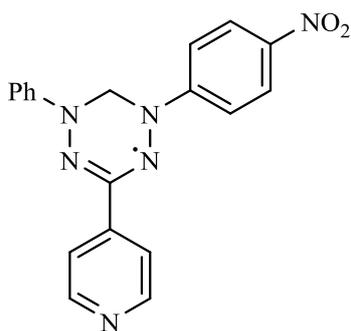
тетразин-1-ил (1r). Выход 0.156 г (38.7%), т. пл. 142-144°C (гексан-этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 290, 410, 740. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2869, 1592 (C=N), 1515 (NO_2), 1496 (N=N), 1338 (NO_2), 1205, 1145. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, $a_{\text{N-1}} = 5.81$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.30$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.45$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.49$ Г. Найдено, %: С 59.58; Н 3.73; N 20.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 59.55; Н 3.75; N 20.83.

2-(4-Бромфенил)-6-(3-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-

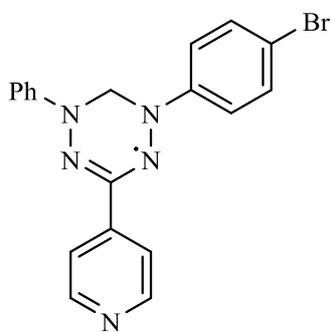
тетразин-1-ил (1s). Выход 0.191 г (43.7%), т. пл. 186-187°C (гексан-этилацетат), вещество зелёно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 283, 421, 725. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2876, 1658 (C=C), 1561 (C=N), 1516 (NO_2), 1499 (N=N), 1333 (NO_2), 1248, 1147, 761, 673 (C-Br). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{\text{N-1}} = 5.76$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.26$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.47$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.50$ Г. Найдено, %: С 54.97; Н 3.45; N 16.04. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrN}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 54.94; Н 3.46; N 16.02.

6-(Пиридин-4-ил)-4-фенил-2-(*n*-толил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-

1-ил (1t). Выход 0.162 г (43.5%), т. пл. 139-140°C (гексан-этилацетат), вещество темно-оранжевого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 291, 422, 683. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3094, 2864, 1664 (C=C), 1578 (C=N), 1552, 1490 (N=N), 1266, 1141, 753. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{\text{N-1}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.30$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.50$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.45$ Г. Найдено, %: С 67.75; Н 4.86; N 18.83. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 67.73; Н 4.87; N 18.81.

6-(Пиридин-4-ил)-2-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-ди

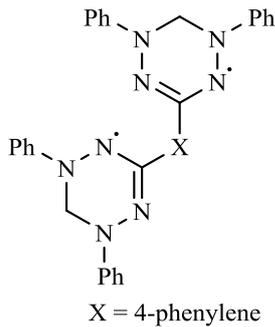
гидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (1u). Выход 0.156 г (38.7%), т. пл. 146-147°C (гексан-этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 410, 740. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2869, 1592 (C=N), 1552, 1517 (NO₂), 1493 (N=N), 1339 (NO₂), 1212, 1142. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, $a_{\text{N-1}} = 5.77$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.28$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.52$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.44$ Г. Найдено, %: С 63.52; Н 4.20; N 23.37. C₁₉H₁₅N₆O₂. Вычислено, %: С 63.50; Н 4.21; N 23.39.

2-(4-Бромфенил)-6-(пиридин-4-ил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-

тетразин-1-ил (1v). Выход 0.191 г (43.7%), т. пл. 186-187°C (гексан-этилацетат), вещество зелёно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 421, 725. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2876, 1658 (C=C), 1592 (C=N), 1555, 1502 (N=N), 1248, 1147, 761, 673 (C-Br). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.81$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.34$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.49$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.40$ Г. Найдено, %: С 58.05; Н 3.83; N 17.83. C₁₉H₁₅BrN₅. Вычислено, %: С 58.03; Н 3.84; N 17.81.

Вердазины (16 a-f). Общая методика. К раствору 0.001 моль тетразиниевой соли **10a-f** в 40 мл этилацетата при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 0.01 моль D-глюкозы в 40 мл H₂O и сразу после этого 6 мл 25%-ного раствора аммиака. Постепенно реакционная смесь изменяла цвет на коричнево-зеленый. Перемешивание продолжали от 15 мин до 1 ч, контролируя по ТСХ исчезновение солей 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3 × 20 мл) и сушили над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя, полученный остаток очищали с помощью флеш-хроматографии на силикагеле, элюент – гексан–этилацетат, 6:1.

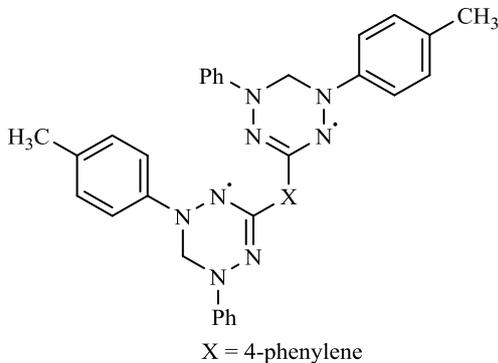
6,6'-(1,4-фенилен)бис[2,4-дифенил-3,4-дигидро-



1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (16a). Выход 0.29 г (53.5 %), т. пл. 193-195°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 376, 731. ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1575 (C=N), 1523 (NO₂), 1499 (N=N), 1256, 1105, 752. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.00$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.00$ Г Найдено (%): С 74.55; Н 4.88; N 20.56.

C₃₄H₂₈N₈. Вычислено: С 74.43; Н 5.14; N 20.42.

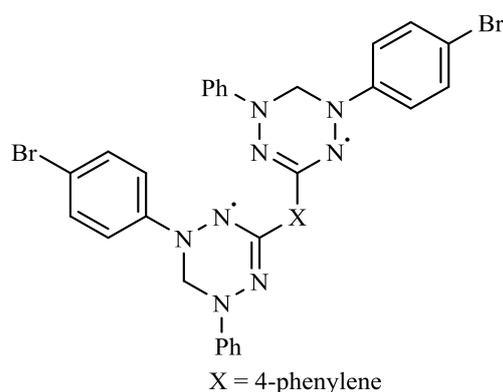
6,6'-(1,4-фенилен)бис[2-(*n*-толил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-



тетразин-1-2H-ил] (16b). Выход 0.31 г (54.1 %), т. пл. 201-202°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 381, 728. ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2956 (CH₃), 1601 (C=N), 1495 (N=N), 1277, 1175, 799. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, $a_{\text{N-1}} = 5.55$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.70$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.10$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.20$

Г. Найдено (%): С 75.99; Н 5.39; N 19.52. C₃₆H₃₂N₈. Вычислено: С 74.98; Н 5.59; N 19.43.

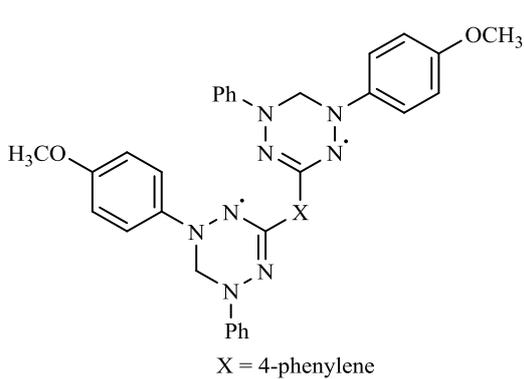
6,6'-(1,4-фенилен)бис[4-фенил-2-(4-бромфенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-



тетразин-1-2H-ил] (9c). Выход 0.41 г (58.3 %), т. пл. 217-219°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 391, 742. ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1601 (C=N), 1498 (N=N), 1259, 1139, 1078, 930, 795, 678 (C-Br). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{\text{N-1}} = 5.40$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.15$ Г, $a_{\text{N-5}} =$

6.25 Г. Найдено (%): С 57.86; Н 3.58; N 14.99. C₃₄H₂₆Cl₂N₈. Вычислено: С 57.81; Н 3.71; N 14.86.

6,6'-(1,4-фенилен)бис[2-(4-метоксифенил)-4-фенил-3,4-дигидро-



1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (9d). Выход 0.36

г (59.2 %), т. пл. 194-195°C (метанол),

вещество темно-зеленого цвета. УФ

спектр, λ_{\max} , нм: 350, 710. ИК (KBr), ν/cm^{-1} :

2855 (OCH₃), 1605 (C=N), 1495 (N=N),

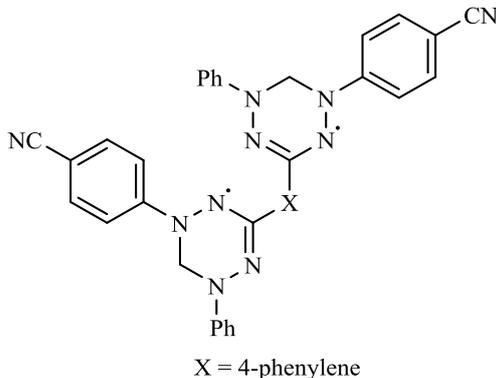
1273, 1245, 1153, 1046, 937. ЭПР спектр

(бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.65$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.78$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.10$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.25$

Г. Найдено (%): С 71.15; Н, 5.19; N 18.51. C₃₆H₃₂N₈O₂. Вычислено: С 71.04; Н

5.30; N 18.41.

6,6'-(1,4-фенилен)бис[4-фенил-2-(4-цианофенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-



тетразин-1-2H-ил] (9e). Выход 0.27 г (43.6

%), т. пл. 233-234°C (метанол), вещество

темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм:

395, 721. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2256 (CN), 1599

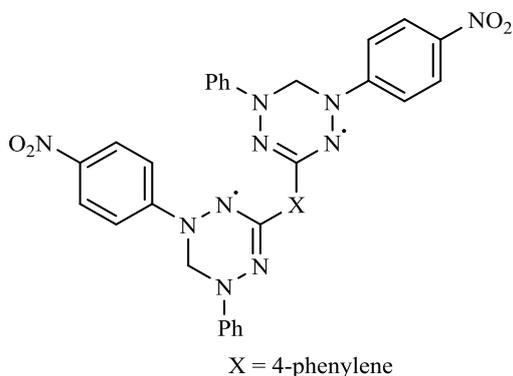
(C=N), 1513 (N=N), 1285, 843. ЭПР спектр

(бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.61$ Г, $a_{\text{N-2}}$

= 5.80 Г, $a_{\text{N-4}} = 6.20$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.30$ Г. Найдено

(%): С 64.13; Н 3.97; N 21.75. C₃₆H₂₆N₁₀. Вычислено: С 63.94; Н 4.10; N 21.93

6,6'-(1,4-фенилен)бис[2-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-



тетразин-1-2H-ил] (9f). Выход 0.26 г (44.5

%), т. пл. 197-198°C (метанол), вещество

коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм:

410, 735. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1605 (C=N),

1559 (NO₂), 1507 (N=N), 1349 (NO₂), 1312,

1234, 841. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g

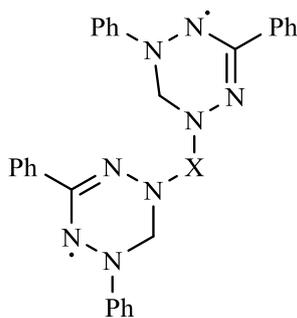
2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.50$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.20$

Г, $a_{\text{N-5}} = 6.30$ Г. Найдено (%): С 72.13; Н 4.27; N 23.61. C₃₄H₂₆N₁₀O₄.

Вычислено: С 72.23; Н 4.38; N 23.40.

Вердазилы (19a-j). Общая методика. К раствору 0.001 моль тетразиниевой соли **18a-j** в 40 мл этилацетата при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 0.01 моль D-глюкозы в 40 мл H₂O и сразу после этого 6 мл 25%-ного раствора аммиака. Постепенно реакционная смесь изменяла цвет на коричнево-зеленый. Перемешивание продолжали от 15 мин до 1 ч, контролируя по ТСХ исчезновение солей 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3 × 20 мл) и сушили над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя, полученный остаток очищали с помощью флеш-хроматографии на силикагеле, элюент – гексан–этилацетат, 6:1.

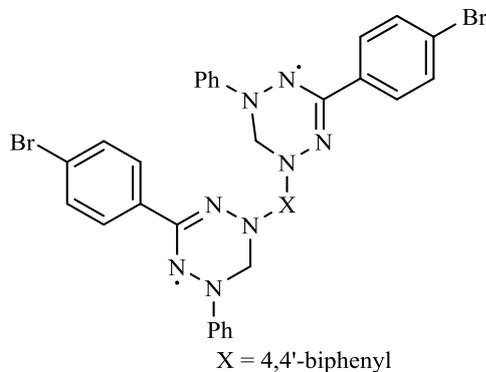
4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(2,6-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил) (19a). Выход 0.32 г (51.4 %), т.пл. 200-201°C (метанол), вещество зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 295, 749. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1592 (C=N), 1493 (N=N), 1251, 623. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, a_{N-1} = 5.80 Г, a_{N-2} = 5.80 Г, a_{N-4} = 6.00 Г, a_{N-5} = 6.00 Г. Найдено, %: С 77.16; Н 5.80; N 17.05. C₄₀H₃₂N₈.



X = 4,4'-biphenyl

Вычислено, %: С 77.28; Н 5.56; N 17.17.

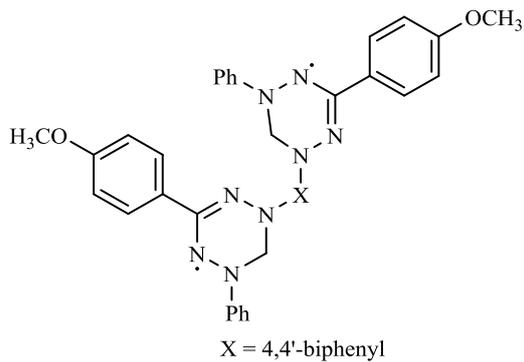
4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(6-(4-бромфенил)-2-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил) (19b).



X = 4,4'-biphenyl

Выход 0.37 г (47.9 %), т.пл. 217-219°C (метанол), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max}, нм: 301, 761. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1611 (C=N), 1507 (N=N), 1143, 674 (C-Br). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0035, a_{N-1} = 5.40 Г, a_{N-2} = 5.80 Г, a_{N-4} = 6.15 Г, a_{N-5} = 6.25 Г. Найдено, %: С 61.54; Н 4.01; N 14.18. C₄₀H₃₀Br₂N₈. Вычислено, %: С 61.39; Н 3.86; N 14.32.

4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(6-(4-метоксифенил)-2-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил). (19c).

Выход 0.37 г (54.7 %), т.пл. 199-200°C (метанол), вещество темно-зеленого цвета.

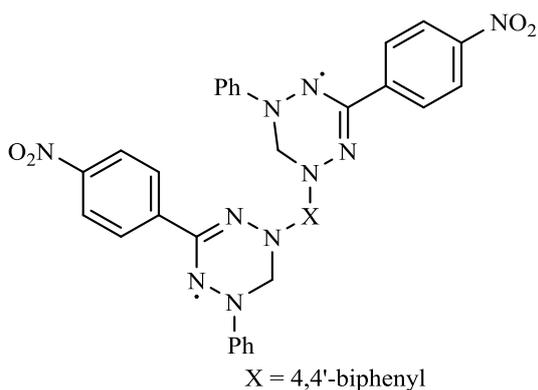
УФ спектр, λ_{\max} , нм: 270, 730. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2978 (OCH_3), 1595 ($\text{C}=\text{N}$), 1485 ($\text{N}=\text{N}$), 1267, 1045, 847. ЭПР спектр (бензол, 9.5

ГГц): g 2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.65$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.78$ Г,

$a_{\text{N-4}} = 6.10$ Г, $a_{\text{N-5}} = 6.25$ Г. Найдено, %: С 73.58; Н 5.41; N 16.28. $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2$.

Вычислено, %: С 73.67; Н 5.30; N 16.36.

4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(6-(4-нитрофенил)-2-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил). (19d). Выход 0.32 г (39.4 %), т.пл. 211-

212°C (метанол), вещество темно-

коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм:

315, 771. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{N}$), 1549 (NO_2), 1496 ($\text{N}=\text{N}$), 1355 (NO_2), 1248,

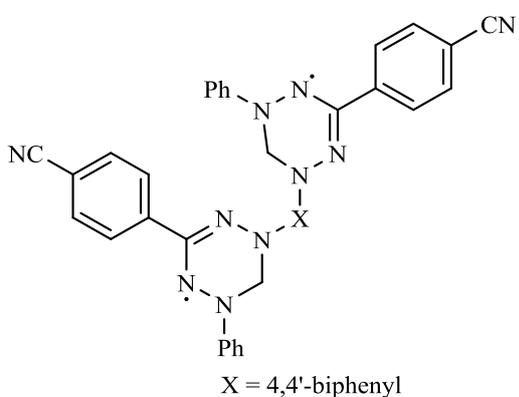
853. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g

2.0034, $a_{\text{N-1}} = 5.58$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.28$

Г, $a_{\text{N-5}} = 6.35$ Г. Найдено, %: С 67.04; Н

4.15; N 19.72. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 67.22; Н 4.23; N 19.60.

4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(2-фенил-6-(4-цианофенил)-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил). (19e).

Выход 0.28 г (41.1 %), т.пл. 239-240 °C (метанол), вещество темно-зеленого цвета..

УФ спектр, λ_{\max} , нм: 299, 758. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2252 (CN), 1603 ($\text{C}=\text{N}$), 1497 ($\text{N}=\text{N}$),

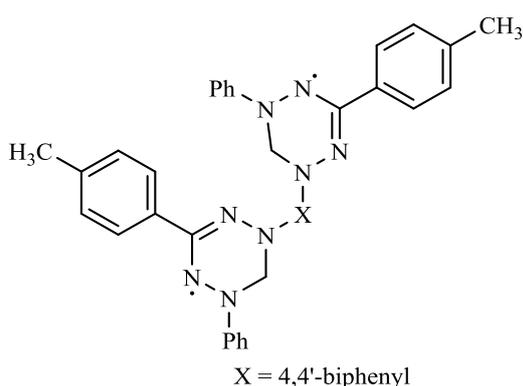
871. ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0034,

$a_{\text{N-1}} = 5.61$ Г, $a_{\text{N-2}} = 5.80$ Г, $a_{\text{N-4}} = 6.20$ Г, $a_{\text{N-5}} =$

6.30 Г. Найдено, %: С 74.63; Н 4.38; N 20.99. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_{10}$. Вычислено, %: С

74.76; Н 4.48; N 20.76.

4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(6-(*n*-толил)-2-фенил-5,6-дигидро-



1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил) (19f). Выход

0.37 г (57.6 %), т.пл. 205-206 °С (метанол),

вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр,

λ_{\max} , нм: 291, 742. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2975,

1601 (C=N), 1498 (N=N), 1259, 620. ЭПР

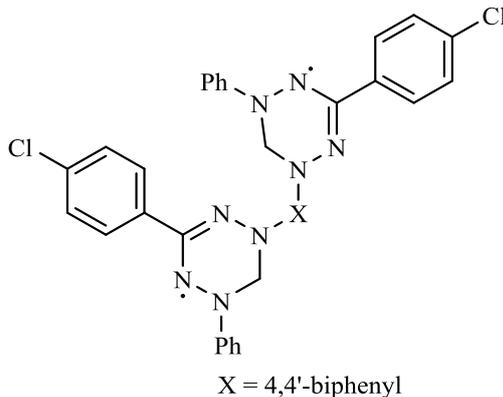
спектр (бензол, 9.5 ГГц): g 2.0033, $a_{N-1} =$

5.55 Г, $a_{N-2} = 5.70$ Г, $a_{N-4} = 6.10$ Г, $a_{N-5} = 6.20$

Г. Найдено, %: С 77.39; Н 5.38; N 17.24. $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 77.28; Н

5.56; N 17.17.

4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(2-фенил-6-(4-хлорфенил)-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил). (19i).

Выход 0.31 г (44.5 %), т.пл. 212-213°С

(метанол), вещество темно-зеленого цвета.

УФ спектр, λ_{\max} , нм: 302, 755. ИК спектр, ν ,

cm^{-1} : 1601 (C=N), 1488 (N=N), 1089, 781, 495

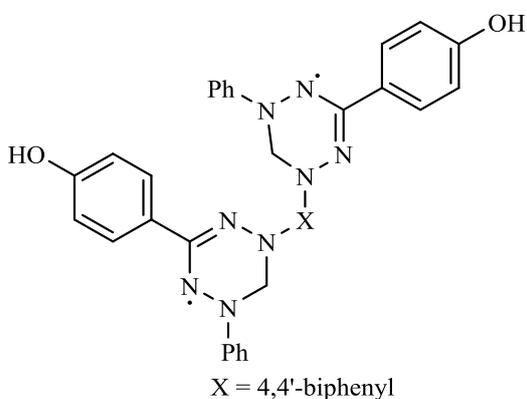
(C-Cl). ЭПР спектр (бензол, 9.5 ГГц): g

2.0034, $a_{N-1} = 5.35$ Г, $a_{N-2} = 5.70$ Г, $a_{N-4} = 6.17$

Г, $a_{N-5} = 6.28$ Г. Найдено, %: С 69.09; Н 4.52; N 16.29. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8$.

Вычислено, %: С 69.26; Н 4.36; N 16.15.

4,4'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(6-(4-гидроксифенил)-2-фенил-5,6-



дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил) (19j).

Выход 0.33 г (50.1%), т.пл. 235-237°С

(метанол), вещество темно-коричневого

цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 344, 794. ИК

спектр, ν , cm^{-1} : 3457 (ОН), 1608 (C=N),

1504 (N=N), 1258, 626. ЭПР спектр (бензол,

9.5 ГГц): g 2.0035, $a_{N-1} = 5.60$ Г, $a_{N-2} = 5.80$

Г, $a_{N-4} = 6.30$ Г, $a_{N-5} = 6.40$ Г. Найдено, %: С 73.26; Н 5.03; N 16.93.

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 73.15; Н 4.91; N 17.06.

ВЫВОДЫ

1. Разработана модификация синтеза солей вердазилия, имеющих в своем составе различные по электронному действию заместители. С использованием данного метода получено более 70 неизвестных ранее перхлоратов, тетрафторборатов и трифлатов вердазилия, содержащих в своём составе широкий набор заместителей.

2. Разработан новый метод синтеза вердазилов Куна, заключающийся в действии D-глюкозы в присутствии NH_4OH на соли вердазилия. Впервые получены вердазилы Куна, содержащие в своём составе широкий набор заместителей, в том числе электроноакцепторные заместители. С использованием данного метода получено 25 неизвестных ранее вердазильных радикалов

3. На основе терефталевого альдегида получена серия симметричных биядерных перхлоратов вердазилия, содержащих в качестве спейсера п-фениленовый фрагмент и заместители различной природы в ариле в положении 1. С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучен процесс электрохимического восстановления полученных перхлоратов. Показано, что данные перхлораты являются перспективными предшественниками симметричных бирадикалов

4. Используя бис-дiazониевую соль бензидина получена серия симметричных биядерных перхлоратов вердазилия, содержащих в качестве спейсера бифенильный фрагмент и заместители различной природы в ариле в положении 3. На основе данных соединений получены соответствующие бирадикалы.

5. Обнаружена корреляция «структура–свойство», на основании которой были найдены замещенные триарилвердазильные радикалы с рекордными показателями значения «электрохимической щели». Показано, что заместитель ароматического кольца в положении 3 вердазильного фрагмента влияет на значение потенциала окисления радикала, но не влияет на значение

потенциалов восстановления, в то время как заместитель ароматического кольца в положении *1* влияет на значения потенциалов восстановления и практически не влияет на значения потенциала окисления.

6. Описана новая методология создания электроактивных компонентов для органических аккумуляторов (АО), основанная на построении «молекулярной платформы» на основе вердазилов Куна.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Kuhn R. Uber Verdazyl nene klasse cyclischer N-hattiger Radikale / R. Kuhn, H. Trischmann // *Monatsh. Chem.* – 1964. – Bd. 95, № 3. – S. 457–479.
- 2 Peehmann H. Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure / H. Peehmann // *Ber. Dtseh. Chem. Ges.* – 1892. – Bd. 25. – S. 3175–3183.
- 3 Полумбрик О. М. Химия вердазильных радикалов / О. М. Полумбрик. – Киев: Наук. Думка, 1984. – 252 с.
- 4 Нестеренко А. М. Синтез пентафенилвердазила / А. М. Нестеренко, И. Г. Рябоконь, О. М. Полумбрик, Л. Н. Макровский // *Журнал органической химии.* – 1981. – Том. 17, № 3. – С. 671–672.
- 5 McConnachie G. On the cyclisation of N-alkylformazans to leucoverdazyls (1,2,3,4-tetrahydro-s-tetrazines) / G. McConnachie, F. A. Neugebauer // *Tetrahedron.* – 1975. – Vol. 31, № 6. – P. 555–560.
- 6 Чернышев В. А. Химия формазанов / В. А. Чернышев // *Современные проблемы органической химии* – 1976. – № 5. – С. 135–163.
7. Neugebauer F. A. Hochaufgelöste Elektronenspinresonanz substituierter Verdazyle / F. A. Neugebauer // *Monatsh. Chem.* – 1967. – Bd. 98, № 2. – S. 231–244.
- 8 Katritzky A.R. Syntheses of 3-(substituted)-2,4,6-triphenylverdazyls / A. R. Katritzky, S.A. Belyakov, H.D. Durst, R. Xu, N. S. Dalal // *Can. J. Chem.* – 1994. – Vol. 72. – P. 72–77.
- 9 Gilroy J.B. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals / J.B. Gilroy, S. D. J. McKinnon, B. D. Koivisto, R. G. Hicks // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 23, № 9. – P. 4837–4840.
- 10 Шипанов В. П. Синтез 1-(5-тетразолил)-3,5-дифенилвердазила / В.П. Шипанов, А. А. Скачалова // *Химия гетероциклических соединений* – 1974. – № 6. – С. 857–858.

11 Щипанов В. П. Исследование свойств и превращений 1-(5-тетразолил)-3,5-дифенилвердазила / В. П. Щипанов // Химия гетероциклических соединений – 1974. – № 10. – С. 1428–1431.

12 Щипанов В. П. Производные тетразола. Исследование синтеза и превращений 1-(метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила / В. П. Щипанов, Г. Д. Кадочникова // Химия гетероциклических соединений – 1978. – № 8. – С. 1137–1140.

13 Щипанов В. П. Производные тетразола. Строение продуктов автопревращения 1-(метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила / В. П. Щипанов, Н. А. Ключев // Химия гетероциклических соединений – 1981. – № 11. – С. 1560–1562.

14 Katritzky A.R. Direct One-Step Preparation of Triarylverdazylum Salts from the Corresponding Triarylformazans / A. R. Katritzky, S. A. Belyakov // Synthesis. – 1997. – № 1. – P. 17–19.

15 Katritzky A. R. New podands with terminal chromogenic moieties derived from formazans / A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, O.V. Deniskom, U. Maran, N. J. Dalal // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 1998. – № 2. – P. 611–616.

16 Elwahy A. H. M. Synthetic Approaches towards New Bisformazans and Bisverdazyls / A. H. M. Elwahy, A. A. Abbas, Y. A. Ibrahim. // J. Chem. Res. (S) – 1998. – № 1. – P. 184–185.

17 Concepcio J. B. Synthesis and study of a stable polyradical macromolecule with a helical structure. A poly(iminomethylene) with verdazyl radicals as side groups / J. B. Concepcio, R. J. Veciana, C. C. F. Palacio // Synth. Met. – 1993. – Vol. 55, № 2–3. – P. 1141–1146.

18 McConnachie G. On the cyclisation of N-alkylformazans to leucoverdazyls (1,2,3,4-tetrahydro-s-tetrazines) / G. McConnachie F. A. Neugebauer // Tetrahedron – 1975. – Vol. 31, № 6. – P. 555–560.

19 Neugebauer F. A. Die 1,5-ungleich substituierter Formazanr / F. A. Neugebauer, M. Jenne / Chem. Ber. – 1969. – Bd. 102, № 9. – S. 3082–3087.

20 Kuhn R. Aminoalkylierung von Formazanen und Ringerweiterung von Tetrazoliumsalzen zu Verdazylen / R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann // *Monatsh. Chem.* – 1966. – Vol. 97, № 3. – P. 846–852.

21 Tang J. Manganese (III)-mediated cyclodimerization of a hydrazinyl derivative generating an unprecedented 1,2,3,5,6-substituted leucoverdazyl ring / J. Tang, S. Nayak, J. S. Costa // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39, № 4. – P. 1361–1365.

22 Neugebauer F. A. 6-Oxo- und 6-Thioxoverdazyle / F.A. Neugebauer, H. Fischer, R. Siegel. // *Chem. Ber.* – 1988. – Vol. 121, № 5. – P. 815–822.

23 Barr C. L. Synthesis and Characterization of Verdazyl Radicals Bearing Pyridine or Pyrimidine Substituents: A New Family of Chelating Spin-Bearing Ligands C. L. Barr, P. A. Chase, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, C. L. Stevens. *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64, № 24. – P. 8893–8897.

24 Pare E.C. Synthesis of 1,5-diisopropyl substituted 6-oxoverdazyls / E. C. Pare, D. J. R. Brook, A. Brieger, M. Badik, M. Schinke // *Org. Biomol. Chem.* – 2005. – Vol. 3. – P. 4258–4261.

25 Brook D.J.R. Structure–Property Relationships of Stable Free Radicals: Verdazyls with Electron-Rich Aryl Substituents // V. Chemistruck, D. Chambers, D. J. R. Brook. *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74, № 5. – P. 1850–1857.

26 Callabretta R. Sodium Cyanoborohydride Reduction of (Benzyloxycarbonyl)- and (tert-Butoxycarbonyl)hydrazones / R. Callabretta, C. Gallina, C. Giordano // *Synth.* – 1991. – Vol. 7. – P. 536–539.

27 Brook D.J.R. Radical–Radical Interaction through a Saturated Link: Methylenebis-6-oxoverdazyl / D. J. R. Brook, G.T. Yee. *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, № 13. – P. 4889–4895.

28 Neugebauer F. A. Verdazyls. Part 33. EPR and ENDOR studies of 6-oxo- and 6-thioxoverdazyls. X-Ray molecular structure of 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl and 3-tert-butyl-1,5-diphenyl-6-thioxoverdazyl / F. A. Neugebauer, H. Fischer, C. Krieger // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1993. – Vol. 2. – P. 535–544.

29 Milcen R. New general synthesis of tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one derivatives and stable 3,4-dihydro-3-oxo-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl radical derivatives

/ R. Milcent, G. Barbier, S. Capelle, J. P. Catteau // *J. Heterocycl. Chem.* – 1994. – Vol. 31, № 2. – P. 319–324.

30 Georges M. K. New general synthesis of tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one derivatives and stable 3,4-dihydro-3-oxo-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl radical derivatives / M. Bancercz, M. K. Georges // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76, № 15. – P. 6377–6382.

31 Georges M. K. A Hydrazine- and Phosgene-Free Synthesis of Tetrazinanones, Precursors to 1,5-Dialkyl-6-Oxoverdazyl Radicals / M. Bancercz, B. Youn, M. V. DaCosta, M. K. Georges. // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77, № 5. – P. 2415–2421.

32 Chahma M. Synthesis and Characterization of a New Family of Spin Bearing TTF Ligands / M. Chahma, X.S. Wang, A. Est, M. Pilkington // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, № 7. – P. 2415–2421.

33 Chahma M. Synthesis and characterization of a TTF- π -verdazyl radical—a new building block for conducting and/or magnetic systems/ M. Chahma, K. Macnamara, A. Est, A. Alberola, V. Polo, M. Pilkington // *New J. Chem.* – 2007. – Vol. 31. – P. 1973–1978

34 Awaga K. Hybrid Organic/Inorganic Magnets / K. Awaga, E. Coronado, M. Drillon // *MRS Bull.* – 2000. – Vol. 25. – P. 52–57.

35 Palacio F. A dual-action material / F. Palacio, J. S. Miller // *Nature.* – 2000. – Vol. 408. – P. 421–422

36 Teki Y. Excited High-Spin Quartet ($S = 3/2$) State of a Novel π -Conjugated Organic Spin System, Pyrene–Verdazyl Radical / Y. Teki, M. Kimura, S. Narimatsu, K. Ohara, K. Mukai // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – Vol. 77, № 1. – P. 95–99.

37 Toichi T. Design, synthesis, and physical property of a π -conjugated photo-excited organic high-spin systems toward the functional material / T. Toichi, Y. Teki. // *Polyhedron.* – 2005. – Vol. 24, № 16. – P. 2337–2340.

38 Teki Y. First Evidence for a Uniquely Spin-Polarized Quartet Photoexcited State of a π -Conjugated Spin System Generated via the Ion-Pair State / Y. Teki, H.

Tamekuni, J. Takeuchi, Y. Miura // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45, № 28. – P. 4666–4670.

39 Mihara N. Electronic ground state, magnetic property, and photo-excited state of ferrocene substituted phenylanthracene verdazyl radical / N. Mihara, Y. Teki. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 361, № 14. – P. 3891–3894.

40 Teki Y. Design, synthesis, and uniquely electron-spin-polarized quartet photo-excited state of a π -conjugated spin system generated via the ion-pair state / Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, Y. Miura // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 381–391.

41 Kuo W. F. The Syntheses of 4-Arylamino-1,2,3-Triazoles and Stable 6-Sydnonyl Verdazyls from Sydnone Derivatives and Their Fragments / W. F. Kuo, T. Lin, S. W. Sun, M. Y. Yeh // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 48, № 4. – P. 769–782

42 Nakatsuji S. CT Complexes Derived from Verdazyl Radicals / S. Nakatsuji, A. Kitamura, A. Takai, K. Nishikawa, Y. Morimoto, N. Yasuoka, H. Kawamura, H. Anzai // *Naturforsch.* – 1998. – Vol. 53. – P. 495–502.

43 Boere R. T. Electrochemical evidence for the existence of three stable oxidation states for heterocycles of the type $X-C_6H_4-CN_2E_2$ ($E = S, Se$). X-ray crystal structure of the dimer with $X = Cl, E = S$ / R. T. Boere, K. H. Moock, M. Parvez. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – Vol. 620, № 9. – P. 1589–1598.

44 Aherne, Electrochemical studies of some dithiadiazolylium cations; evidence for the dithiadiazolide anion, $[PhCNSSN]$ / C. M. Aherne, A. J. Banister, I.B.Gorrell, M. I. Hansford, Z. V. Hauptman, A. W. Luke, J. M. Rawson // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – Vol. 6, № 1. – P. 967–972.

45 Kaszynski P. Theoretical Analysis of Heteroaromatic Thioaminylium Radicals. Part 2: A Comparison of Ab Initio and Density Functional Methods in the Description of Redox Processes / P. Kaszynski // *J. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 105, № 32. – P. 726–733.

46 Neugebauer F. A. HydrazidinyI Radicals: 1,2,4,5-Tetraazapentenyls, Verdazyls, and Tetrazolinyls / F. A. Neugebauer // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1973. – Vol. 12, № 6. – P. 455–464.

47 Neugebauer F. A. 6-Oxo- und 6-Thioxoverdazyle / F. A. Neugebauer, H. Fischer, R. Siegel // *Chem. Ber.* – 1988. – Bd. 121, № 5. – S. 815–822.

48 Kuhn R. Surprisingly Stable Nitrogenous Free Radicals / R. Kuhn, H. Trischmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1963. – Vol. 2. – P. 155–166.

49 Кулик Н. И. Аномалия температурной зависимости скорости реакции йода вердазильным радикалом / Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, Г. Ф. Дворко / *Теор. и экспер. Хим.* – 1975. – Том 11, № 2. – С. 235–238.

50 Kuhn R. Über Verdazyliumsalze / R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann // *Monatsh. Chem.* – 1966. – Bd. 97 – S. 1280–1289.

51 Дворко Г. Ф. Реакции трифенилвердазильного радикала и дифенилпикрилгидразонильного радикала с кислотами Льюиса. / Г. Ф. Дворко, Л. С. Дягтерев, А. К. Томашик // *Доклад АН СССР* – 1972. – Том 202, № 5. – С. 1073–1075.

52 Дворко Г. Ф. О реакции трифенилвердазила с сулемой / Г. Ф. Дворко, Л. С. Дягтерев // *Журн. Орг. Химии.* – 1974. – Том 10, № 7. – С. 1554–1555.

53 Tomilenko E. I. Transformation of 2,4,6-triarylverdazyls into 1,2,4-triazole derivatives by the action of bromocyanomethanes / E. I. Tomilenko, A. M. Nesterenko, V. N. Kalinin, V. I. Staninets // *Chem. of Het. Comp.* – 1987. – Vol. 23, №. 7 – P. 806–809.

54 Neugebauer F. A. Verdazyle, 21. Zur thermischen Disproportionierung des 1.3.5-Triphenyl-verdazyls / F. A. Neugebauer, W. Otting, H. O. Smith, Trischmann // *Chem. Ber.* – 1972. – Bd. 105, № 2. – S. 549–553.

55 Banczerz M. Triphenyl verdazyl radicals' reactivity with alkyne carboxylates as a synthetic route to 1-(phenyldiazenyl)isoquinoline-3,4-dicarboxylates / M. Banczerz, E. Prack, M. K. Georges // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – Vol 35. №. 18. – P. 4026–4029.

56 Miura Y. Reactions of a stable free nitrogen-centered radical, 3,4-dihydro-2,4,6-triphenyl-1,2,4,5-tetrazin-1(2h)-yl, with grignard reagents / Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita // Chem. Lett. – 1975. – № 1. – P. 19–20.

57 Miura Y. The Reaction of a Stable Free Nitrogen-centered Radical, 3,4-Dihydro-2,4,6-triphenyl-2H-1,2,4,5-tetrazin-1-yl, with Organolithium Compounds / Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita // Bull. of the Chem. Soc. of Jap. – 1976. – Vol. 49, № 1. – P. 1715–1716.

58 Miura Y. Reaction of a Stable Free Nitrogen-Centered Radical, 3,4-Dihydro-2,4,6-triphenyl-2H-1,2,4,5-tetrazin-1-yl, with Orgranoaluminum Compounds / Y. Miura, Y. Morimoto, M. Kinoshita // Bull. of the Chem. Soc. of Jap. – 1975. – Vol. 48, № 12. – P. 3765–3766.

59 Miura Y. Vinyl polymerization. 263. Anionic polymerization of vinyl verdazyl / Y. Miura, M. Imoto, M. Kinoshita // Makromol. Chem. – 1971. – Vol. 146, № 1. – P. 69–77.

60 Miura Y. Vinyl polymerization. 280. Anionic polymerization of vinyl verdazyl. Polymers containing stable free radicals, 6†. Reactions of 2,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-s -tetrazin-1 (2H)-yl(1,3,5-triphenylverdazyl) with organometallic compounds / Y. Miura, M. Imoto, M. Kinoshita // Makromol. Chem. – 1972. – Vol. 157, № 1. – P. 51–61.

61 Калашникова Л. А. Энергии разрыва связей О–Н в тритечнобутилфеноле, некоторых гидроксилaminaх и прочность коплекса радикала дианизилазотокси с бензолом // Л. А. Калашникова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман / Журн. Физ. Хим. – 1969. – Том 43, № 1. – С. 64–71.

62 Походенко В. Д. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов / В. Д. Походенко, А. А. Белодед, В. Г. Кошечко, Киев: Наук. Думка, 1977. – с. 276.

63 Худяков И. В. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов / И. В. Худяков, В. А. Кузьмин // Успехи химии. – 1969. – Том 47, № 1. – С. 39–82.

64 Полумбрик О. О комплексообразовании молекулярного кислорода с трифенилвердазильным радикалом // О. Полумбрик / Журн. Общ. Хим. – 1977. – Том 47, № 10. – С. 2396–2397.

65 Kuhn R. Ringöffnung von Verdazylen zu N-Formyl-formazanen // R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann // Monatsh. Chem. – 1967. – Bd. 98. – S. 726–730.

66 Arenas L. F. Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges / L. F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh // Curr. Opin. Electrochem. – 2019. – Vol. 16. – P. 117–126.

67 Lucas A. Smart grid energy storage controllers for frequency regulation and peak shaving, using a vanadium redox flow battery / A. Lucas, S. Chondrogiannis // Int. J. Elec. Power. – 2016. – Vol. 80. – P. 26–36.

68 Darling R. M. Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries / R.M. Darling, K.G. Gallagher, J.A. Kowalski, S. Ha, F. R. Brushett // Energy Environ. Sci. – 2014. – Vol. 7. – P. 3549–3477.

69 Leung. P Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review / P. Leung, A.A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, F. C. Walsh, M. R. mohamed // J. Power Sources. – 2017. – Vol. 360. – P. 243–283.

70 Luo J. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage / J. Luo, B. Hu, M. Hu, Y. Zhao, T. L. Liu // ACS Energy Lett. – 2019. – Vol. 4. – P. 2220–2240.

71 Winsberg J. Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials / J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M.D. Hager and U.S. Schubert, // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56, № 3. – P. 686–711.

72 Jiang H. R. A high-power density and long cycle life vanadium redox flow battery / H. R. Jiang, J. Sun, L. Wie, M. C. Wu, W. Shyy, T. S. Zhao // Energy Storage Mater. – 2020. – Vol. 24. – P. 529–540.

73 Jiang H. R. A bi-porous graphite felt electrode with enhanced surface area and catalytic activity for vanadium redox flow batteries / H. R. Jiang, W. Shyy, M. C. Wu, T. S. Zhao // Appl. Energy. – 2019. – Vol. 233. – P. 105–113.

74 Yan Y. Mechanism-Based Design of a High-Potential Catholyte Enables a 3.2 V All-Organic Nonaqueous Redox Flow Battery / Y. Yan, S.G. Robinson, M.S. Sigman, M. S. Sanford // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – P. 15301–15306.

75 Wang W. Redox flow batteries go organic / W. Wang, V. Sprenkle // *Nat. Chem.* – 2016. – Vol. 8. – P. 204–206.

76 Chen H. Aqueous organic redox flow batteries / H. Chen, G. Cong, Y.C. Lu, // *J. Energy Chem.* – 2018. – Vol. 27. – P. 1304–1325.

77 Ning G. H. Networked Spin Cages: Tunable Magnetism and Lithium-Ion Storage via Modulation of Spin-Electron Interactions / G. H. Ning, B. Tian, L.M. Tan, Z. Ding, T. S. Heng, J. Ding // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55, № 19. – P. 9892–9897.

78 Muench S. Polymer-Based Organic Batteries / S. Muench, A. Wild, C. Friebe // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116, № 16. – P. 9438–9484.

79 Dyker C. A. A bipolar verdazyl radical for a symmetric all-organic redox flow-type battery / C. A. Dyker, G.D. Charlton, S. M. Barbon, J. B. Gilroy // *J. Energy Chem.* – 2019. – Vol. 34. – P. 52–56.

80 Pal A. K. Ferrocene-based diradicals of imino nitroxide, nitronyl nitroxide and verdazyl, and their cations are possible SMM: A quantum chemical study / A. K. Pal, S. N. Datta // *Chem. Phys. Lett.* – 2017. – Vol. 676. – P. 70–76.

81 Miyamoto S. Magnetic properties of honeycomb-based spin models in verdazyl-based salts / S. Miyamoto, Y. Iwasaki, N. Uemoto, Y. Hosokoshi, H. Fukiwara, S. Shimono // *Phys. Rev. Materials.* – 2019. – Vol. 3, № 6. – P. 1–7.

82 Rogers J. M. Computational Assessment of Verdazyl Derivatives for Electrochemical Generation of Carbon-Centered Radicals / J. M. Rogers, L. Coote // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 20174–20180.

83 Tsukiyama H. Crystal structures and magnetic properties of verdazyl-based complexes with transition metals / H. Tsukiyama, S. Morota, S. Shimono, Y. Iwasaki, M. Hagiwara, Y. Hosokoshi, and H. Yamaguchi // *Phys. Rev. Materials.* – 2022. – Vol. 6, № 9. – P. 1–13.

84 Solea A. Versatile synthesis of chiral 6-oxoverdazyl radical ligands – new building blocks for multifunctional molecule-based magnets / A. Solea, T. Wohlhauser, P. Abbasi, Y. Mongbanziama, A. Crochet, K. Fromm, G. Novitchi, C. Train, M. Pilkington, O. Mamula // Dalton Trans. – 2018. – Vol. 47. – P. 4785–4789.

85 Novitchi G. Investigation by Chemical Substitution within 2p-3d-4f Clusters of the Cobalt (II) Role in the Magnetic Behavior of [vdCoLn]₂ (vd = Verdazyl Radical) / G. Novitchi, S. Shova, C. Train // Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 61, № 43. – P. 17037–17048.

86 Roseiro P. Combining Open-Shell Verdazyl Environment and Co(II) Spin-Crossover: Spinmerism in Cobalt Oxoverdazyl Compound / P. Roseiro, N. Ben Amor, V. Robert // ChemPhysChem. – 2022. – Vol. 23, № 9. – P. 1–13.

87 Brook D.J.R. Strong ferromagnetic metal–ligand exchange in a nickel bis(3,5-dipyridylverdazyl) complex / D. J. R. Brook, C. J. Richardson, B. C. Haller, M. Hundleyb, G. T. Yeeb // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46, № 35. – P. 6590–6592.

88 Rota J. Inspection of the duality of a verdazyl-based radical in transition metal complexes: A π^* donor ligand and a magnetic partner / J. Rota, L. Norel, C. Train, N. Amor, D. Maynau, V. Vincent // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 139, № 31. – P. 10380 – 10385.

89 Iwasaki Y. Magnetic properties of a spin-2 antiferromagnet with metal-radical hybrid spins/ Y. Iwasaki, T. Okabe, N. Uemoto, Y. Kono, Y. Hosokoshi, S. Nakamura, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Hagiwara, T. Kawakami, H. Yamaguchi// Phys. Rev. B. – 2020. – Vol. 101, № 17. – P. 1–6.

90 Barclay T. M. Verdazyl Radicals as Oligopyridine Mimics: Structures and Magnetic Properties of M(II) Complexes of 1,5-Dimethyl-3-(2,2'-bipyridin-6-yl)-6-oxoverdazyl (M = Mn, Ni, Cu, Zn) / T. M. Barclay, R. B. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson // Inorg. Chem. – Vol. 42, № 7. – P. 2261–2267.

91 Piazza E. Ruthenium Carbon-Rich Complexes as Redox Switchable Metal Coupling Units / E. Piazza, E. Merhi, A. Norel, L. Norel, S. Choua, P. Turek, S. Rigaut // Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 54, № 13. – P. 6347–6355.

92 McKinnon S. D. J. Binuclear ruthenium complexes of a neutral radical bridging ligand. A new "spin" on mixed valency / S. D. J. McKinnon, B. Patrick, A. B. P. Lever, R. G. Hicks // *Inorg. Chem.* – Vol. 52, № 14. – P. 8053 – 8066.

93 Yamaguchi H. $S = 1/2$ ferromagnetic-antiferromagnetic alternating Heisenberg chain in a zinc-verdazyl complex / H. Yamaguchi, Y. Shinpuku, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Hosokoshi // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 91, № 8. – P. 1–7.

94 Anderson K. J. Redox properties of zinc complexes of verdazyl radicals and diradicals / K. J. Anderson, B. J. Gilroy, B. Patrick, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Hicks // *Inorg. Chem. Acta.* – Vol. 374, № 1. – P. 480–488.

95 Chen K. Y. Verdazyl-Mediated Living-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate / K. Y. Chen, J. Teertstra, D. Chang-Seng, P. O. Otieno, R. G. Hicks // *Macromolecules.* – 2007. – Vol. 40, № 24. – P. 8609–8616.

96 Teertstra J. Verdazyl-Mediated Polymerization of Styrene / J. Teertstra, E. Chan-Seng // *Macromol. Symp.* – 2007. – Vol. 1. – P. 117–125.

97 Oka H. DYE sensitized solar cell / H. Oka, J. Tanabe, T. Termann, R. Takanashi, P. Nesvadba // Patent WO121900. 28 Oct. 2010.

98 Ouchi N. Secondary battery / N. Ouchi, M. Sato // Patent US195297 9 Feb. 2011.

99 Sekiguchi T. Photoelectric Element / T. Sekiguchi, M. Yaguchi, T. Yamaki, H. Nishide, K. Oyaizu, F. Kato, M. Suzuka, S. Kambe // Patent CN102804481A 16 Jun 2010.

100 Ishige O. Display device / O. Ishige, K. Ono, T. Hattori, T. Hakii // Patent JP198770 03 Sep. 2009.

101 Votkina D. Alkylverdazyls as a Source of Alkyl Radicals for Light-Triggered Cancer Cell Death Molecular Pharmaceutics / D. Votkina, E. Plotnikov, P. Petunin [et. al.] // *Mol. Pharmaceutics.* – 2022. – Vol. 19, № 1. – P. 354–357.

102 Liu Y. Trityl-nitroxide biradicals as unique molecular probes for the simultaneous measurement of redox status and oxygenation / Y. Liu, F. A.

Villamena, A. Rockenbauer, J. L. Zweier // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, № 4. – P. 628–630.

103 Wisser D. BDPA-Nitroxide Biradicals Tailored for Efficient Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR at Magnetic Fields up to 21.1 T / D. Wisser, G. Karthikeyan, A. Lund, G. Casano, H. Karoui, M. Yulikov, G. Menzildjian, A. C. Pinon, A. Porea, F. Engelke // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140, № 41. – P. 13340–13349.

104 Bothe S. Novel Biradicals for Direct Excitation Highfield Dynamic Nuclear Polarization S. Bothe, J. Nowag, V. Klimavičius, M. Hoffmann, T. I. Troitskaya, E. V. Amosov, V. M. Tormyshev, I. Kirilyuk, A. Taratayko, A. Kuzhelev, D. Parkhomenko, E. Bagryanskaya, T. Gutmann, G. Buntkowsky // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol. 122, № 21. – P. 11422–11432.

105 Plainchont B. Dynamic Nuclear Polarization Opens New Perspectives for NMR Spectroscopy in Analytical Chemistry / B. Plainchont, P. Berruyer, J. N. Dumez, S. Jannin, P. Giraudeau // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90, № 6. – P. 3639–3650.

106 Gaudenzi R. Redox-Induced Gating of the Exchange Interactions in a Single Organic Diradical / R. Gaudenzi, J. De Bruijckere, D. Reta, I. D.P.R. Moreira, C. Rovira, J. Veciana, H. S. J. Van Der Zant, E. Burzurí // *ACS Nano* – 2017. – Vol. 11, № 6. – P. 5879–5883.

107 Lim C. K. Manipulating Magneto-Optic Properties of a Chiral Polymer by Doping with Stable Organic Biradicals / C. K. Lim, M. J. Cho, A. Singh, Q. Li, W. J. Kim, H. S. Jee, K. L. Fillman, S.H. Carpenter, M. L. Neidig, A. Baev, M.T. Swihart, P.N. Prasad // *Nano Lett.* – 2016. – Vol. 16, № 6. – P. 5451–5455.

108 Simão C. A robust molecular platform for non-volatile memory devices with optical and magnetic responses / C. Simão, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, V. Lloveras, J. M. Artés, P. Gorostiza, J. Veciana, C. Rovira // *Nat. Chem.* – 2011. – Vol. 3. – P. 359–364.

109 C. Simão Multichannel Molecular Switch with a Surface-Confined Electroactive Radical Exhibiting Tunable Wetting Properties / C. Simão, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11, № 10. – P. 4382–4385.

110 Kurata T. An unpaired electron-based hole-transporting molecule: Triarylamine-combined nitroxide radicals / T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 2, № 28. – P. 2986–2988.

111 Shil S. A high-spin organic diradical as a spin filter / S. Shil, D. Bhattacharya, A. Misra, D. J. Klein // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17, № 36. – P. 23378–23383.

112 Jasiński M. Functional Group Transformations in Derivatives of 6-Oxoverdazyl / M. Jasiński, J. S. Gerding, A. Jankowiak, K. Gębicki, J. Romański, K. Jastrzębska, A. Sivaramamoorthy, K. Mason, D. H. Evans, M. Celeda, P. Kaszyński // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78, № 15. – P. 7445–7454.

113 Dane E. L. Synthesis of a BDPA-TEMPO Biradical / E. L. Dane, T. Maly, G. T. Debelouchina, R. G. Griffin, T. M. Swager // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11, № 9. – P. 1871–1874.

114 Liu Y. Structural Factors Controlling the Spin–Spin Exchange Coupling: EPR Spectroscopic Studies of Highly Asymmetric Trityl–Nitroxide Biradicals / Y. Liu, F. A. Villamena, A. Rockenbauer, Y. Song, J. L. Zweier // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, № 6. – P. 2350–2356.

115 Lloveras V. Magnetic and Electrochemical Properties of a TEMPO-Substituted Disulfide Diradical in Solution, in the Crystal, and on a Surface / V. Lloveras, E. Badetti, K. Wurst, V. Chechik, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Vol. 22, № 5. – P. 1805–1815.

116 Kanaya T. Single-component ferrimagnetics: triplet–doublet composite molecules as constituents of purely organic molecule-based ferrimagnets / T. Kanaya, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui // *Polyhedron.* – 2001. – Vol. 20, № 11. – P. 1397–1402.

117 Valers S. A Modular Approach for the Synthesis of Nanometer-Sized Polynitroxide Multi-Spin Systems / S. Valera, J. E. Taylor, D. S. Daniels, D. M.

Dawson, K. S. Athukorala Arachchige, S. E. Ashbrook, A. M. Slawin, B. E. Bode // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79, № 17. – P. 8313–8323.

118 Liu Y. Trityl-nitroxide biradicals as unique molecular probes for the simultaneous measurement of redox status and oxygenation / Y. Liu, F. A. Villamena, A. Rockenbauer, J. L. Zweier // *Chem. Comm.* – 2010. – Vol. 46. – P. 628–630.

119 Yau W. M. Synthesis and evaluation of nitroxide-based oligoradicals for low-temperature dynamic nuclear polarization in solid state NMR / W. M. Yau, K. R. Thurber, R. Tycko // *J. Magn. Reson.* – 2014. – Vol. 244. – P. 98–106.

120 Zheng Z. Magnetic Superhydrophobic Polymer Nanosphere Cage as a Framework for Micellar Catalysis in Biphasic Media / Z. Zheng, J. Wang, H. Chen, L. Feng, R. Jing, M. Lu, B. Hu, B. J. Ji // *ChemCatChem.* – 2014. – Vol. 6, № 6. – P. 1626–1634.

121 Fernández-de-Alba C. Matrix-Free DNP-Enhanced NMR Spectroscopy of Liposomes Using a Lipid-Anchored Biradical / C. Fernández-de-Alba, H. Takahashi, A. Richard, Y. Chenavier, L. Dubois, V. Maurel, D. Lee, S. Hediger, G. De Paëpe // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21, № 12. – P. 4512–4517.

122 Stroh C. Suzuki Reactions with Stable Organic Radicals – Synthesis of Biphenyls Substituted with Nitronyl-Nitroxide Radicals / C. Stroh, M. Mayor, C. von Hänisch // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 2005, № 17. – P. 3697–3703.

123 Bodzioch A. Functional Group Transformations in Derivatives of 1,4-Dihydrobenzo[1,2,4]triazinyl Radical / A. Bodzioch, M. Zheng, P. Kaszyński, G. Utecht // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79, № 16. – P. 7294–7310.

124 Petunin P. V. Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions / P. V. Petunin, E. A. Martynko, M. E. Trusova, M. S. Kazantsev, T. V. Rybalova, R. R. Valiev, M. N. Uvarov, E. A. Mostovich, P. S. Postnikov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – Vol. 2018, № 34. – P. 4802–4811.

125 Petunin P. V. Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions / Pavel V., T. Rybalova, M. Trusova, M.

Uvarov, M. Kazantsev, E. Mostovich, L. Postulka // *ChemPlusChem*. – 2020. – Vol. 85, № 1. – P. 159–162.

126 Petunin V. Preparation of Multi-Spin Systems: A Case Study of Tolane-Bridged Verdazyl-Based Hetero-Diradicals / D. Votkina, P. Petunin, S. Zhivetyeva, I. Bagryanskaya, M. Uvarov, M. Kazantsev, M. Trusova, E. Tretyakov, P. Postnikov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 2020, № 13. – P. 1996–2004.

127 Tretyakov E. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Triradical with Quartet Ground State / E. Tretyakov, P. Petunin, S. Zhivetyeva, D. Gorbunov, N. Gritsan, M. Fedin, D. Strass, R. Samoiloa, M. Kazantsev, M. Trusova, P. Postnikov // *J Am. Chem. Soc.* – 2021. – Vol. 143, № 21. – P. 8164–8176.

128 Das P. J., Microwave mediated solvent free synthesis of formazans catalyzed by simple ionic liquids derived from dialkylammonium salts / Das P. J., J. Begum. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, № 55. – P. 44605–44609.

129 Кострюков С.Г. Триарилвердазильные радикалы как перспективные редокс-активные компоненты органических аккумуляторов / С.Г. Кострюков, О.Ю. Черняева, А.Ш. Козлов, Б.С. Танасейчук, М.К. Прянишникова, А.А. Буртасов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2019. – Т. 2019, № 7. – С. 1321–1329.

130 Кострюков С.Г. Синтез и электрохимические свойства 2-(4-R¹-фенил)-6-(4-R²-фенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-илов / С.Г. Кострюков, М.К. Прянишникова, А.Ш. Козлов, Е.В. Крайнов, О.Ю. Черняева, Ахматова, Ю.И. Люкшина // *Журнал общей химии.* – 2020. – Т. 90, № 3. – С. 353–364.

131 Li P., Synthesis of Substituted 1H-Indazoles from Arynes and Hydrazones / P. Li, C. Wu, J. Zhao, D. C. Rogness, F. Shi // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 77, № 7. – P. 3149–3158.

132 Hu J. R., Synthesis of Substituted 1H-Indazoles from Arynes and Hydrazones / J. R. Hu, W. J. Zhang, D. G. Zheng // *Tetrahedron.* – 2015. – Vol. 69, № 46 – P. 9865–9869.

133 Цебулаева Ю. В. Синтез 1,5-дифенил-3-арилвердазолов / Ю. В. Цебулаева, Б. С. Танасейчук, М. К. Пряничникова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Том 61, № 1. – С. 23–30.

134 Кострюков С.Г. Синтез трифлатов 3-арил(пиридин-4-ил)5-фенил-1-(4-R-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния и 6-арил(пиридин-4-ил)-4-фенил-2(4-R-фенил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинилов / С.Г. Кострюков, А.Ш. Козлов, И.А. Конушкин, А.Ю. Асфандеев, К.В. Саврасов, Н.В. Янцен // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92, № 5. – С. 724–734.

135 Кострюков С. Г. Модифицированный метод синтеза 1-(4-R¹-фенил)-3-(4-R²-фенил)-5-фенилвердазолов / С.Г. Кострюков, А.Ш. Козлов, И.А. Конушкин, Д.А. Краснов, Н.В. Янцен // Журнал органической химии. – 2022. – Т. 58, № 10. – С. 1080–1087.

136 Кострюков С.Г. 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 // Известия Высших Учебных Заведений. Серия «Химия и Химическая технология». – 2021. – Т. 65, № 5. – С 4–11.

137 Кострюков С.Г. Синтез симметричных биядерных перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния / С.Г. Кострюков, А.Ш. Козлов, Д.А. Краснов, А.А. Буртасов, П.С. Петров, В.С. Тезикова, А.Ю. Асфандеев, Т.Д. Идрис // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, № 4. – С. 531–538.

138 Chuprun S. [3+2]-Cycloaddition of α -Diazocarbonyl Compounds with Arenediazonium Salts Catalyzed by Silver Nitrate Delivers 2,5-Disubstituted Tetrazoles / S. Chuprun, D. Dar'in, G. Kantin, M. Krasavin // Synthesis. – 2019. – Vol. 51, № 21. P. 3998-4005

139 Turkoglu G. Synthesis, optical, electrochemical and antiproliferative activity studies of novel formazan derivatives / G. Turkoglu, S. Akkoc // J. Mol. Struct. – 2020. – Vol. 1211. № 128028.

140 Khodja A. I. Synthesis, biological evaluation, theoretical investigations, docking study and ADME parameters of some 1,4-bisphenylhydrazone derivatives as

potent antioxidant agents and acetylcholinesterase inhibitors // A. I. Khodja, H. Boulebd // *Mol. Divers.* – 2020. – Vol. 54. – P. 279–290.

141 Кострюков С.Г. Синтез 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенилформазапов) и перхлоратов 1,1'-([1,1'-бифенил]диил-4,4')бис(3-арил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния-1) / С.Г. Кострюков, В.С. Тезикова, А.Ш. Козлов, Ю.Ю. Мастерова, Т.Д.И. Идрис, Д.Х.К. Алалван // *Журнал органической химии.* – 2021. – Т. 57, № 10. – С. 1403–1412.

142 Ponomareva E. A. Bildungsweise von Triphenylverdazyl aus Triphenylverdazilium-Salzen aus Triphenylformazan // E. A. Ponomareva, P. V. Tarasenko, G. F. Dvorko, // *Angew. Chem.* – 1975. – Vol. 87, № 12. – P. 453–454.

143 Тарасенко П. В. Кинетика и механизм щелочного расщепления вердазилиевых солей. Эффект заместителя, изокинетическая зависимость / П. В. Тарасенко, Э. А. Пономарева, Дворко Г. Ф., Бабин Е. П. // *Реакц. способность орг. соединений.* – 1976. – Том. 13, № 1. – С. 5–21.