

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

© 2020 г. С. Г. Кострюков*, А. В. Баландина, А. Ш. Козлов, Е. В. Крайнов,
М. К. Пряничникова, О. Ю. Черняева, А. А. Ахматова, Ю. И. Люкшина

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
имени Н. П. Огарёва, ул. Большевистская 68, Саранск, 430005 Россия
e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 сентября 2019 г.

После доработки 17 сентября 2019 г.

Принято к печати 20 сентября 2019 г.

Описана новая методология создания электроактивных компонентов для органических аккумуляторов, основанная на построении молекулярной платформы на основе стабильных 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ильных радикалов. Получена серия 2-(4-R¹-фенил)-6-(4-R²-фенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-илов с заместителями различной природы. Показано, что заместители R¹ ароматического кольца в положении 2 тетразинильного фрагмента, влияют на значение потенциала окисления радикала, но не влияют на значение потенциалов восстановления, в то время как заместители R² ароматического кольца в положении 6 влияют на значения потенциалов восстановления и практически не влияют на значения потенциала окисления. На основе полученных электрохимических данных установлена корреляция структура–значение потенциала для катодного и анодного процесса, с помощью которой были получены триарилзамещенные 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ильные радикалы с высокими значениями электрохимической щели.

Ключевые слова: 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил, электронодонорный заместитель, электроноакцепторный заместитель, электродный потенциал, электрохимическая щель

DOI: 10.31857/S0044460X2003004X

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

Вердазилы являются единственным семейством нейтральных радикалов, стабильность которых конкурирует со стабильностью известных ни-

троксильных радикалов [3]. Подходящими свойствами вердазильных радикалов, обуславливающих их возможность применения в органических радикальных батареях [4], является отсутствие склонности к димеризации, а также воздухо- и водостойкость [5].

В настоящее время основными направлениями исследования вердазильных радикалов является

Схема 1.

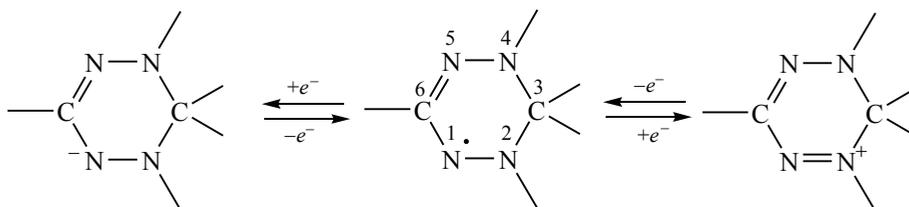
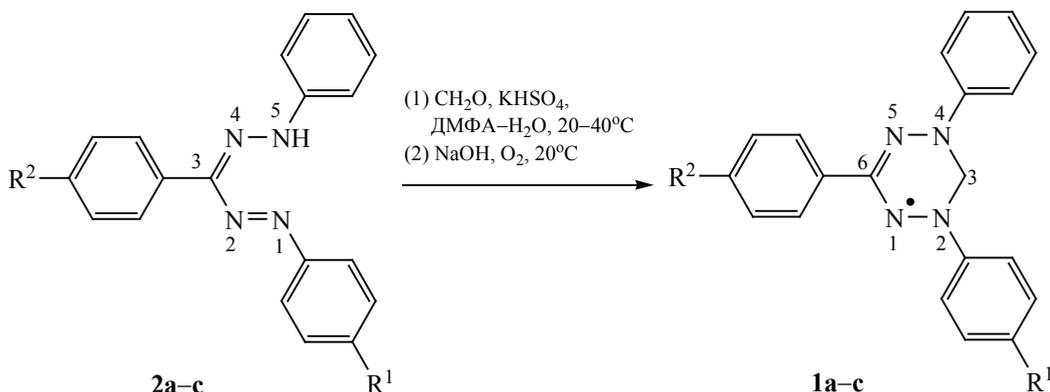


Схема 2.



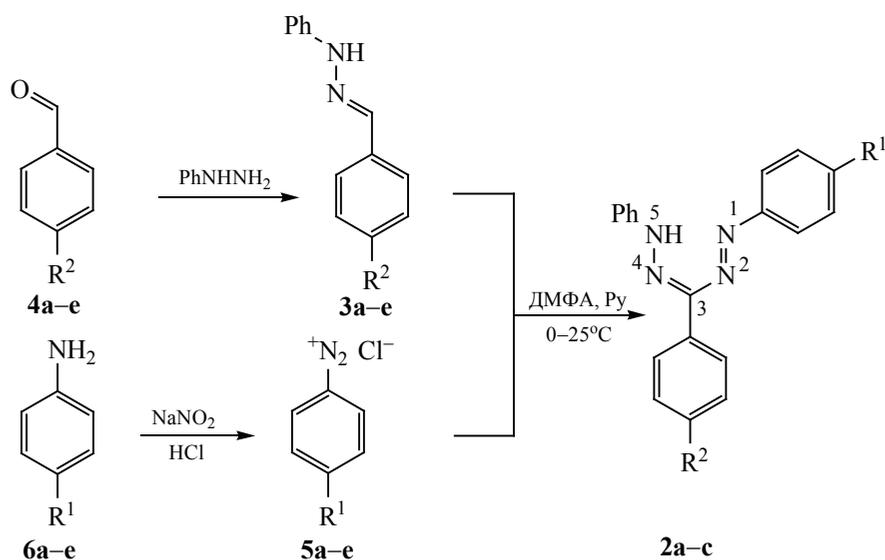
$R^1 = R^2 = H$ (**a**); $R^1 = H, R^2 = Me$ (**б**); $R^1 = H, R^2 = OMe$ (**в**); $R^1 = H, R^2 = NMe_2$ (**г**); $R^1 = H, R^2 = NO_2$ (**д**);
 $R^1 = H, R^2 = CN$ (**е**); $R^1 = Me, R^2 = H$ (**ж**); $R^1 = OMe, R^2 = H$ (**з**); $R^1 = NMe_2, R^2 = H$ (**и**); $R^1 = NO_2,$
 $R^2 = H$ (**к**); $R^1 = CN, R^2 = H$ (**л**); $R^1 = CN, R^2 = Me$ (**м**); $R^1 = CN, R^2 = OMe$ (**н**); $R^1 = CN, R^2 = NMe_2$ (**о**);
 $R^1 = Me, R^2 = CN$ (**п**); $R^1 = OMe, R^2 = CN$ (**р**); $R^1 = NMe_2, R^2 = CN$ (**с**).

ся изучение их магнитных свойств [6–10] и комплексообразования [11–15]. В то же время окислительно-восстановительные свойства радикалов данного типа исследовались значительно меньше. Например, в работе [16] было исследовано электрохимическое поведение трифенилвердазильного радикала в ДМФА в присутствии карбоновых кислот. В работе [17] методом циклической вольтамперометрии были изучены окислительно-восстановительные свойства некоторых вердазильных радикалов. Найдена корреляция между распределением спинов электронов и окислительно-восстановительными свойствами. Показано, что граничные орбитали, по которым протекают процессы окисления и восстановления, локализованы на разных участках молекулы: наибольший вклад в процесс окисления вносит ВЗМО атома азота в положении 2, а наибольший вклад в процесс восстановления – НСМО атома углерода в положении 6. В дальнейшем была исследована симметричная цельноорганическая неводная окислительно-восстановительная батарея проточного типа с использованием в качестве материала для хранения заряда 3-фенил-1,5-ди-*n*-толилвердазила, который может быть обратимо окислен и восстановлен в одноэлектронных процессах [18]. О возможности использования вердазильных радикалов в качестве материалов для хранения электроэнергии упоминается также в обзоре [19]. В работе [20] описан синтез 6-оксовердазильных радикальных

полимеров, обладающего перестраиваемыми электрохимическими свойствами, что подтверждает возможность их использования для изготовления функциональных окислительно-восстановительных тонких пленок.

Уникальная структура тетразиновых радикалов позволяет тонко регулировать редокс-свойства путем варьирования природы заместителей у атома азота (положение 2) и углерода (положение 6) 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинового фрагмента. В настоящей работе представлены данные по синтезу вердазильных радикалов с заместителями различной природы, находящимся в пара-положениях бензольных колец. Показано, что заместители, ароматического кольца в положении 6 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинового фрагмента, сильно влияют на значения потенциалов восстановления и практически не влияют на значения потенциала окисления, тогда как заместители ароматического кольца в положении 2, наоборот, сильно влияют на значение потенциала окисления, но не влияют на значение потенциалов восстановления. На основе полученных электрохимических данных установлена корреляция типа структура–значение потенциала для катодного и анодного процесса, с помощью которой были получены замещенные триарилвердазильные радикалы с рекордными показателями значения электрохимической щели. В качестве экспресс-метода оценки значений электрохимической щели полученных вердазильных

Схема 3.



R¹, R² = H (а), Me (б), MeO (в), NMe₂ (г), NO₂ (д), CN (е).

радикалов использовали метод циклической вольтаметрии (ЦВА).

В качестве объектов исследования были выбраны триарилвердазильные радикалы **1а–с**, имеющие заместители различной природы в *para*-положениях бензольных фрагментов в положениях 2 и 6 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинового цикла. Радикалы **1а–с** получали по классической схеме исходя из соответствующих формазанов **2а–с** (схема 2).

Соединения **2а–с** синтезировали по реакции фенилгидразонов **3а–е** замещенных бензальдегидов **4а–е** с солями арилдиазония **5а–е**, синтезированных из *para*-замещенных анилинов **6а–е**. Формазаны **2а–с** циклизовали по реакции с формальдегидом в присутствии KHSO₄ (схема 3). Однако при наличии заместителей в ароматических кольцах формазанов **2б–с** циклизация протекает труднее, поэтому реакции проводили при 40°C. Полученные лейкооснования окисляли пропуская воздух до радикалов **1а–с**. Следует отметить, что при наличии заместителей последняя стадия окисления требовала большего времени.

Данный способ получения вердазильных радикалов, широко применяется, хотя и с некоторыми ограничениями, например, при наличии сильных электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце бензальдегида, выходы формазанов

обычно низкие [17]. В работе [21] на примере синтеза 1,5-дифенил-3-арилвердазилов было показано, что выходы формазанов увеличиваются при использовании в качестве растворителя системы ДМФА–пиридин.

Гидразоны **3а–е** получены конденсацией альдегидов **4а–е** с фенилгидразином с выходом 60–90% по литературным методикам, их константы соответствуют литературным данным.

Строение формазанов **2а–с** подтверждено методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и масс-спектрометрии. Так, в ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N (1600–1590 см⁻¹), N–H (3400–3300 см⁻¹) и N=N (1500–1480 см⁻¹). Вердазильные радикалы **1а–с** были охарактеризованы с использованием ИК, УФ, ЭПР спектроскопии и масс-спектрометрии. В целом, все 2,6-диарил-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-илы **1а–с** представляют собой мелкокристаллические вещества зеленого или коричневого цвета. В ИК спектрах присутствует данных соединений полоса колебаний в области ~1150–1160 нм, характеризующая вердазильные радикалы. Для бензольных растворов радикалов **1а–с** регистрируются устойчивые во времени типичные спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий с отношением интенсивности 1:4:10:16:19:16:10:4:1, обусловленным взаимодей-

Электрохимические характеристики 2-(4-R¹-фенил)-6-(4-R²-фенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-илов **1a–c**

№	R ¹	R ²	E_{ox} , В	E_{red} , В	$E_{\text{щели}}$, В	№	R ¹	R ²	E_{ox} , В	E_{red} , В	$E_{\text{щели}}$, В
1a	H	H	0.31	-0.81	1.12	1к	NO ₂	H	0.32	-0.64	0.96
1б	H	Me	0.24	-0.81	1.01	1л	CN	H	0.34	-0.65	0.99
1в	H	OMe	0.20	-0.85	1.05	1м	CN	Me	0.23	-0.70	0.93
1г	H	NMe ₂	0.16	-0.86	1.02	1н	CN	OMe	0.20	-0.67	0.87
1д	H	NO ₂	0.41	-0.65	1.06	1о	CN	NMe ₂	0.17	-0.67	0.84
1е	H	CN	0.38	-0.67	1.05	1п	Me	CN	0.33	-0.86	1.19
1ж	Me	H	0.29	-0.82	1.11	1р	OMe	CN	0.36	-0.87	1.23
1з	OMe	H	0.26	-0.87	1.13	1с	NMe ₂	CN	0.38	-0.88	1.24
1и	NMe ₂	H	0.24	-0.88	1.12						

ствием неспаренного электрона с четырьмя спектрально эквивалентными атомами азота тетразинового кольца. На рис. 1 представлен спектр ЭПР вердазила **1г**.

Электрохимические свойства радикалов **1a–c** исследовали методом циклической вольтамперометрии в растворе ацетонитрила с использованием в качестве фонового электролита Bu₄NBF₄. В качестве рабочего использовали стеклоуглеродный электрод, вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения – стандартный хлоридсеребряный. Практически все радикалы, за исключением нитропроизводного **1д**, демонстрируют полностью обратимые процессы окисления и восстановления. Потенциалы окисления вердазилов **1a–c** находятся в диапазоне от 0.17 до 0.41 В (Ag/AgCl/KCl). Восстановление этих ра-

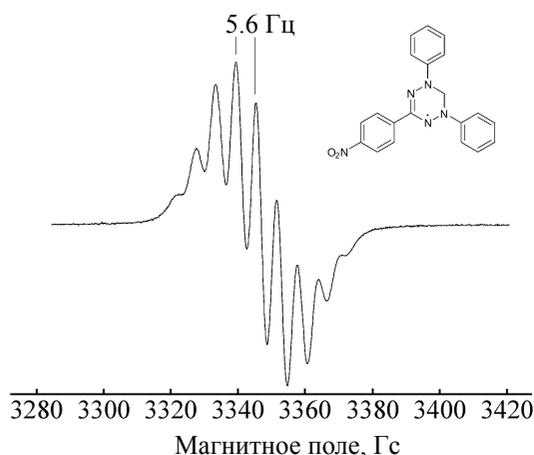


Рис. 1. ЭПР спектр вердазила **1д**.

дикалов происходит при отрицательных потенциалах от -0.64 до -0.88 В (Ag/AgCl/KCl). В таблице приведены электрохимические характеристик соединений **1a–c**.

Как видно из таблицы, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца положения 2 сильнее влияет на процесс окисления и значительно меньше – на процесс восстановления. Так, донорные заместители облегчают процесс окисления, смещая E_{ox} в катодную область [для вердазила **1б** (Me) на 0.07 В, радикала **1в** (OMe) на 0.11 В, вердазила **1г** (NMe₂) на 0.15 В по сравнению с радикалом **1а**]. На процесс восстановления метильный радикал не влияет, метокси- и диметиламиногруппы незначительно смещают E_{red} в анодную область на 0.04 и 0.05 В соответственно по сравнению с вердазилем **1а**. Акцепторные заместители облегчают процесс восстановления, сдвигая E_{red} в катодную область [для вердазила **1д** (NO₂) на 0.16 В и вердазила **1е** (CN) на 0.14 В по сравнению с радикалом **1а**].

Заместитель ароматического кольца в положении 6 сильнее влияет на процесс восстановления и значительно меньше – на процесс окисления. Так, потенциал окисления (E_{ox}) незначительно смещается в катодную область в случае соединений с акцепторными заместителями **1к** (NO₂) и **1л** (CN), а в случае соединений с донорными заместителями (Me, OMe, NMe₂) – в анодную область. В то же время наблюдается достаточно сильное влияние на потенциал восстановления (E_{red}). Так, электро-

ноакцепторные нитро- и цианогруппы смещают величину E_{red} в катодную область относительно соединения **1к** (NO₂) на 0.17 В, а для вердазила **1л** (CN) по сравнению с соединением **1а**. Донорные заместители незначительно влияют на потенциал восстановления, смещая значение E_{red} в анодную область: на 0.02 (**1ж**, Me), 0.05 (**1з**, OMe) и 0.07 В (**1и**, NMe₂) по сравнению с вердазилом **1а**.

В целом для вердазильных радикалов **1б–л** величина электрохимической щели ($E_{\text{щели}} = |E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}|$) не сильно изменяется по сравнению с радикалом **1а**.

При одновременном присутствии донорного (положение 2) и акцепторного (положение 6) заместителей (вердазильные радикалы **1п–с**) наблюдается более существенное увеличение значения электрохимической щели. Это обусловлено тем, что электронодонорные группы в положении 2 смещают значение E_{ox} в катодную область, а электроноакцепторная CN-группа в положении 6 смещает величину E_{ox} в анодную область, тем самым увеличивая разницу между пиковыми значениями потенциалов окисления и восстановления.

При обратном распределении заместителей (вердазила **1м–о**) наблюдается сужение электрохимической щели, так как акцепторная нитрильная группа, находящаяся в положении 6 смещает величину E_{ox} в анодную область, а донорные группы смещают величину E_{ox} в катодную область, тем самым уменьшая разницу между пиковыми значениями потенциалов окисления и восстановления.

На рис. 2 представлены ЦВА-кривые некоторых вердазильных радикалов, которые наилучшим образом показывают изменения в электрохимическом поведении соединений **1а**, **1о** и **1с**, обусловленные влиянием заместителей.

Величина электрохимической щели влияет на емкость аккумулятора на основе нейтральных радикалов [22], поэтому использование в органических аккумуляторах радикалов, имеющих значительную разницу между электрохимическими потенциалами окисления и восстановления позволяет значительно увеличить емкость устройства хранения энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием сушили и перегоняли. Все реагенты – коммерческие продук-

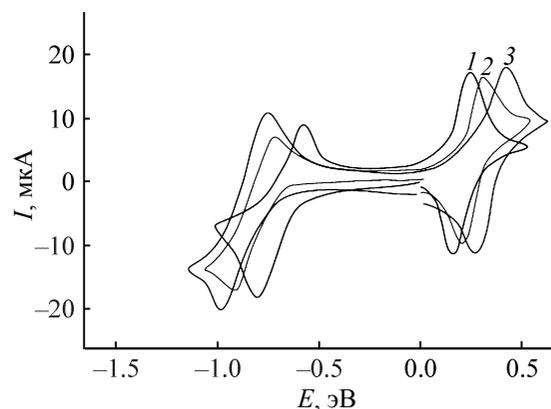


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений **1а**, **1м** и **1с**.

ты (Sigma Aldrich, Merk), были использованы без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометре JNM-ECX400 Jeol (400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в CDCl₃. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – бензол, метилен хлористый–этилацетат (2:1), проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100μ; элюент – бензол. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler Toledo, Швейцария). Масс-спектры получены с помощью электронной ионизации (70 эВ) на спектрометре KONIK RBK-HRGC 5000B-MSQ12 (Испания) в режиме положительной ионизации. Электронные спектры в видимой области регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Спектры ЭПР регистрировали с помощью ЭПР-спектрометра ESP 70–03XD/2. Электрохимические данные были получены методом циклической вольтамерометрии в растворе ацетонитрила (0.1 М. *n*-Bu₄NBF₄) с использованием потенциостата Gamry (Канада) в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод, $S^2 = 0.125 \text{ см}^2$. Электрод тщательно полировали и промывали перед измерениями. Вспомогательным электродом выступал платиновый, электродом сравнения – стандартный

хлоридсеребряный электрод ($E^0 = 0.33$ В в CH_3CN vs Fc/Fc^+). Все растворы были полностью деаэрированы путем продувания через них аргона.

Общая методика получения фенилгидразонов 3а–е. К раствору 4.34 г (0.03 моль) солянокислого фенилгидразина и 2.46 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавляли при постоянном перемешивании небольшими порциями раствор 0.02 моль альдегида 4а–е в 25 мл диоксана. По окончании прибавления реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре ~20–60 мин. Осадок отфильтровывали и промывали на фильтре водой, затем сушили на воздухе. Целевые продукты очищали перекристаллизацией. Температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

1-Бензилиден-2-фенилгидразон (3а). Выход 4.19 г (72.6%), т. пл. 155–156°C (этанол).

1-(4-Метилбензилиден)-2-фенилгидразон (3б). Выход 4.35 г (68.9%), т. пл. 113–114°C (этанол).

1-(4-Метоксибензилиден)-2-фенилгидразон (3в). Выход 4.42 г (65.2%), т. пл. 119–120°C (этанол).

1-(4-Диметиламинобензилиден)-2-фенилгидразон (3г). Выход 3.90 г (54.3%), т. пл. 147–148°C (этанол).

1-(4-Нитробензилиден)-2-фенилгидразон (3д). Выход 5.43 г (75.1%), т. пл. 158–159°C (этанол).

1-(4-Цианобензилиден)-2-фенилгидразон (3е). Выход 4.72 г (71.2%), т. пл. 177–178°C (этанол).

Общая методика синтеза формазанов 2а–с. Раствор 0.01 моль фенилгидразона 3а–е в смеси 5 мл пиридина и 10 мл ДМФА охлаждали до –10–5°C. Отдельно готовили соль арендиазония 5а–е: к 0.011 моль анилина 6а–е добавляли раствора 0.011 моль NaNO_2 в 3 мл H_2O , затем 3.5 мл концентрированной соляной кислоты, поддерживая температуру в интервале 0–5°C. Полученную суспензию соответствующей соли арендиазония 5а–е при постоянном перемешивании добавляли небольшими порциями к раствору фенилгидразона 3а–е, не допуская повышения температуры выше 5°C. При этом реакционная смесь приобретала интенсивную темно-вишневую окраску. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при температуре ~5°C и 12 ч при комнатной температуре, затем разбавляли 20 мл воды. Формазан экстрагировали

CH_2Cl_2 (3×20 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (3×10 мл), затем пропускали через слой нейтрального Al_2O_3 и удаляли растворитель в вакууме. Полученный продукт растирали с метанолом.

1,3,5-Трифенилформазан (2а). Выход 1.97 г (65.6%), т. пл. 148–150°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 752.3 ср, 1018.3 с, 1234.5 с, 1493.1 с (N=N), 1511.9 с (N=N), 1597.2 с (C=N), 3353.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.60–7.25 м (9H), 7.73 д. д (4H, $J = 8.0, 1.2$ Гц), 8.15 д. т (2H, $J = 8.0, 1.4$ Гц), 15.38 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 119.3, 122.7, 126.4, 128.1, 128.4, 129.0, 129.5, 129.6, 130.0, 130.4, 138.0, 141.7, 148.5. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 270 (17250), 300 (22000), 488 (14250). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 (30) $[\text{M}]^+$, 285 (25), 272 (33), 246 (34), 194 (100), 167 (40), 103 (40), 63 (50). Найдено, %: C 76.16; H 5.54; N 18.36. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 75.98; H 5.37; N 18.65.

3-(*n*-Толил)-1,5-дифенилформазан (2б). Выход 1.51 г (48.3%), т. пл. 156–157°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 812.3 ср, 1015.3 с, 1226.5 с, 1493.1 с (N=N), 1509.4 с (N=N), 1598.2 с (C=N), 3353.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.22 с (3H, CH_3), 7.20–7.30 м (4H), 7.34 т. т (1H, $J = 7.6, 1.2$ Гц), 7.42 д. д. д (2H, $J = 8.1, 7.6, 1.5$ Гц), 7.51–7.68 м (5H), 7.62 д. д (2H, $J = 8.0, 1.7$ Гц), 15.36 с (1H NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.3, 114.5, 122.2, 124.7, 125.5, 129.2, 129.4, 131.7, 139.7, 145.4, 153.1, 154. 5. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 279 (18600), 306 (25500), 498 (17000). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 (14) $[\text{M}]^+$, 299 (25), 286 (23), 222 (49), 209 (100), 63 (50). Найдено, %: C 76.36; H 5.74; N 17.96. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 76.41; H 5.77; N 17.82.

3-(4-Метоксифенил)-1,5-дифенилформазан (2в). Выход 1.48 г (45.0%), т. пл. 172–173°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1172.3 с, 1226.0 с, 1250.2, 1358.7, 1487.1 с (N=N), 1512.4 с (N=N), 1597.3 с (C=N), 3354.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.85 с (3H, CH_3O), 7.58–7.27 м (6H), 7.76 д (4H, $J = 8.0$ Гц), 8.02 д (2H, $J = 9.0$ Гц), 8.31 д (2H, $J = 9.0$ Гц), 15.45 с (1H NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 55.8, 113.6, 120.4, 123.1, 124.8, 127.0, 128.3, 129.2, 129.9, 131.8, 145.4, 148.2, 154.1, 160.3. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 279 (20700), 308 (27400), 522 (15900). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 330 (10) $[\text{M}]^+$, 315 (37), 238 (40), 226 (58), 224 (55),

93 (100), 65 (30). Найдено, %: С 72.36; Н 5.51; N 17.01. C₂₀H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 72.71; Н 5.49; N 16.96.

3-[4-(Диметиламино)фенил]-1,5-дифенилформазан (2г). Выход 1.48 г (43.0%), т. пл. 207–209°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 739.4 с, 1172.3 с, 1226.0 с, 1250.2, 1358.7, 1487.1 с (N=N), 1512.4 с (N=N), 1597.3 с (C=N), 2987.5 с, 3354.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.81 с [6H, (CH₃)₂N], 6.60 д. д (2H, $J=8.2$, 1.1 Гц), 7.26 д. т (2H, $J=8.1$, 1.2 Гц), 7.31–7.46 м (3H), 7.54 д. д. д (2H, $J=8.1$, 1.4, 1.3 Гц), 7.58–7.68 м (4H), 7.65 т. т (1H, $J=7.7$, 1.4 Гц), 15.45 с (1H NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 40.31 [(CH₃)₂N], 113.8, 114.5, 122.2, 124.7, 126.2, 129.2, 129.2, 131.7, 145.4, 151.4, 153.1, 155.1. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{\max} , нм (ϵ , М·см⁻¹): 276 (20200), 405 (17000), 530 (21500). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 (10) [M]⁺, 327 (20), 251 (35), 239 (55), 93 (100). Найдено, %: С 73.52; Н 6.20; N 20.51. C₂₁H₂₁N₅. Вычислено, %: С 73.44; Н 6.16; N 20.39.

3-(4-Нитрофенил)-1,5-дифенилформазан (2д). Выход 1.52 г (44.0%), т. пл. 207–209°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 740.3 с, 1242.5 с, 1350.7 (NO₂), 1493.1 с (N=N), 1527.1 (NO₂), 1561.9 с (N=N), 1597.2 с (C=N), 3353.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.58–7.27 м (10H), 7.77 д (2H, $J=8.0$ Гц), 8.41 д (2H, $J=9.0$ Гц), 15.80 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 113.6, 120.6, 122.8, 124.6, 127.5, 128.4, 129.8, 140.7, 144.4, 148.5, 152.3, 154.9. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{\max} , нм (ϵ , М·см⁻¹): 266 (20200), 419 (17000), 490 (20900). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 (56) [M]⁺, 328 (46), 299 (66), 241 (100), 105 (62). Найдено, %: С 65.96; Н 4.41; N 20.21. C₁₉H₁₅N₅O₂. Вычислено, %: С 66.08; Н 4.38; N 20.28.

3-(4-Цианофенил)-1,5-дифенилформазан (2е). Выход 1.30 г (41.0%), т. пл. 177–178°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 741.3 с, 1243.5 с, 1473.1 с (N=N), 1512.4 с (N=N), 1598.2 с (C=N), 2255.1 (CN), 3359.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.58–7.27 м (10H), 7.65 д (2H, $J=8.0$ Гц), 8.37 д (2H, $J=9.0$ Гц), 15.78 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 113.1, 118.6 (CN), 119.6, 120.8, 121.6, 123.4, 126.5, 127.8, 139.7, 141.4, 145.5, 148.3, 150.9. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{\max} , нм (ϵ , М·см⁻¹): 272 (30200), 338 (27000), 488 (21000). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 (28) [M]⁺, 297 (31), 271 (22), 219 (100), 192 (40), 105 (40). Найдено, %: С 73.96; Н 4.61; N 21.41. C₂₀H₁₅N₅. Вычислено, %: С 73.83; Н 4.65; N 21.52.

1-(*n*-Толил)-3,5-дифенилформазан (2ж).

Выход 1.69 г (54.1%), т. пл. 153–154°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 815.3 с, 1017.3 с, 1228.5 с, 1494.1 с (N=N), 1510.4 с (N=N), 1599.2 с (C=N), 3352.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.15 с (3H, CH₃), 7.11 д. д (2H, $J=8.0$, 1.6 Гц), 7.22–7.30 м (3H), 7.34 т. т (1H, $J=7.6$, 1.2 Гц), 7.43–7.57 м (4H), 7.63 д. д (2H, $J=8.1$, 1.5 Гц), 8.26 д. т (2H, $J=8.5$, 1.4 Гц), 15.33 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 21.2 (CH₃), 114.5, 122.3, 124.7, 125.4, 128.9, 129.2, 131.7, 132.4, 145.4, 149.5, 154.1. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{\max} , нм (ϵ , М·см⁻¹): 275 (16600), 310 (26700), 496 (16800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 (7), 286 (24), 207 (30), 195 (55), 105 (100). Найдено, %: С 76.25; Н 5.84; N 17.91. C₂₀H₁₈N₄. Вычислено, %: С 76.41; Н 5.77; N 17.82.

1-(4-Метоксифенил)-3,5-дифенилформазан (2з).

Выход 1.33 г (40.1%), т. пл. 119–120°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1176.3 с, 1229.0 с, 1255.2, 1348.7, 1485.9 с (N=N), 1511.4 с (N=N), 1598.4 с (C=N), 3355.1 сл (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.82 с (3H, CH₃O), 7.60–7.15 м (10H), 7.92 д (2H, $J=9.0$ Гц), 8.15 д (2H, $J=8.0$ Гц), 15.40 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 55.7 (CH₃O), 113.6, 115.1, 122.1, 125.0, 128.0, 128.8, 129.6, 131.8, 135.4, 140.4, 144.2, 153.1, 160.6. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{\max} , нм (ϵ , М·см⁻¹): 280 (20200), 310 (25100), 520 (14700). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 330 (10) [M]⁺, 303 (25), 276 (20), 195 (55), 122 (100), 104 (51), 93 (70). Найдено, %: С 72.36; Н 5.51; N 17.01. C₂₀H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 72.71; Н 5.49; N 16.96.

1-(4-Диметиламинофенил)-3,5-дифенилформазан (2и).

Выход 1.51 г (44.0%), т. пл. 147–149°C (метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 740.4 с, 1171.5 с, 1225.8 с, 1251.6, 1359.2, 1481.7 с (N=N), 1509.4 с (N=N), 1596.9 с (C=N), 2986.5 с, 3355.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.90 с [6H, (CH₃)₂N], 7.05 д. д (2H, $J=8.2$, 2.0 Гц), 7.19–7.29 м (3H), 7.34 т. т (1H, $J=7.6$, 1.2 Гц), 7.42 д. д (2H, $J=8.2$, 1.5 Гц), 7.52 д. д. д (2H, $J=8.5$, 7.6, 1.3 Гц), 7.63 д. д. д (2H, $J=8.1$, 7.6, 1.5 Гц), 8.25 д. т (2H, $J=8.5$, 1.4 Гц), 15.40 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 40.4 [(CH₃)₂N], 111.6, 114.5, 124.7, 125.4, 125.5, 128.9, 127.7, 129.2, 131.7, 145.4, 150.5, 153.0, 155.1. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{\max} , нм (ϵ , М·см⁻¹): 278 (17900), 420 (20400), 520 (19800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 (9), 328 (59), 315 (37), 195 (94), 135 (100). Найдено, %: С 73.48; Н 6.20; N 20.31. C₂₁H₂₁N₅. Вычислено, %: С 73.44; Н 6.16; N 20.39.

1-(4-Нитрофенил)-3,5-дифенилформазан (2к). Выход 1.86 г (54.0%), т. пл. 197–198°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 739.9 ср, 1241.5 с, 1352.7 (NO_2), 1492.1 с ($\text{N}=\text{N}$), 1526.7 (NO_2), 1562.1 с ($\text{N}=\text{N}$), 1598.7 с ($\text{C}=\text{N}$), 3358.2 сл ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.58–7.27 м (10H), 7.79 д (2H, $J = 8.0$ Гц), 8.33 д (2H, $J = 9.0$ Гц), 15.40 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 113.9, 122.4, 123.6, 124.7, 126.8, 127.9, 128.8, 130.1, 135.7, 144.2, 148.2, 153.3, 155.8. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 266 (20800), 424 (17100), 490 (20200). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 (10) [M] $^+$, 317 (12), 299 (14), 224 (19), 195 (100), 123 (12). 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 (2л). Выход 1.79 г (55.0%), т. пл. 173–175°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 741.3 ср, 1243.9 с, 1473.1 с ($\text{N}=\text{N}$), 1511.9 с ($\text{N}=\text{N}$), 1597.2 с ($\text{C}=\text{N}$), 2253.1 (CN), 3359.2 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.65–7.30 м (10H), 8.09 д. д (2H, $J = 8.0$, 1.5 Гц), 8.27 д. д (2H, $J = 9.0$, 1.5 Гц), 15.40 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 106.3, 113.9, 118.4 (CN), 123.0, 124.1, 125.4, 127.3, 128.5, 129.1, 131.9, 136.2, 146.2, 150.3, 155.1. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 273 (33400), 340 (26000), 489 (21500). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 (22) [M] $^+$, 310 (30), 297 (43), 271 (30), 220 (61), 194 (100), 167 (40), 130 (50). 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-Цианофенил)-3-(*n*-толил)-5-фенилформазан (2м). Выход 1.46 г (43.0%), т. пл. 152–153°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 743.5 ср, 1244.5 с, 1463.8 с ($\text{N}=\text{N}$), 1510.4 с ($\text{N}=\text{N}$), 1599.0 с ($\text{C}=\text{N}$), 2235.1 (CN), 2967.5, 3359.2 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.22 с (3H, CH_3), 7.24 д. д (2H, $J = 7.9$, 1.2 Гц), 7.30–7.45 м (3H), 7.59–7.69 м (6H), 8.20 д. д (2H, $J = 8.3$, 1.6 Гц), 15.66 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.3 (CH_3), 106.3, 114.5, 118.5 (CN), 123.1, 124.7, 125.5, 129.2, 129.3, 131.7, 133.4, 139.7, 145.4, 150.5, 155.05. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 276 (14300), 428 (12500), 498 (16800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 (24), 297 (43), 220 (63), 194 (100), 130 (50), 91 (67). Найдено, %: C 74.43; H 5.07; N 20.57. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 74.32; H 5.05; N 20.63.

1-(4-Цианофенил)-3-(4-метоксифенил)-5-фенилформазан (2н). Выход 1.53 г (43.1%), т. пл.

142–144°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 742.3 ср, 1223.5 с, 1244.5 ср, 1470.1 с ($\text{N}=\text{N}$), 1510.4 с ($\text{N}=\text{N}$), 1598.2 с ($\text{C}=\text{N}$), 2255.1 (CN), 2996.1, ср, 3359.2 сл ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.80 с (3H, CH_3O). 7.05 д. д (2H, $J = 8.5$, 1.2 Гц), 7.30–7.45 м (3H), 7.56 д. д (2H, $J = 8.3$, 1.8 Гц), 7.59–7.69 м (4H), 8.20 д. д (2H, $J = 8.5$, 1.6 Гц), 14.66 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 55.5 (CH_3O), 106.4, 114.0, 114.8, 118.6 (CN), 123.1, 124.7, 127.0, 129.3, 131.2, 133.5, 145.3, 150.4, 155.1, 160.2. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 272 (12900), 420 (10500), 492 (15800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 355 (12) [M] $^+$, 340 (38), 327 (35), 250 (45), 238 (37), 226 (68), 118 (90), 93 (100). 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-Цианофенил)-3-(4-диметиламинофенил)-5-фенилформазан (2о). Выход 1.80 г (49.0%), т. пл. 151–152°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 741.2 ср, 1220.1 с, 1240.8 ср, 1469.2 с ($\text{N}=\text{N}$), 1508.4 с ($\text{N}=\text{N}$), 1596.9 с ($\text{C}=\text{N}$), 2254.1 (CN), 2995.8 с, 3355.2 сл ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.82 с [6H, (CH_3) $_2\text{N}$], 6.61 д. д (2H, $J = 8.2$, 1.1 Гц), 7.35 т. т (1H, $J = 7.6$, 1.3 Гц), 7.42 д. т (2H, $J = 8.0$, 1.3 Гц), 7.59–7.70 м (6H), 8.19 д. д (2H, $J = 8.3$, 1.6 Гц), 14.66 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.3 [(CH_3) $_2\text{N}$], 106.4, 113.8, 114.5, 118.6 (CN), 123.0, 124.7, 126.2, 129.2, 131.7, 133.4, 145.4, 150.5, 151.4, 155.1. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 277 (14700), 436 (14500), 505 (20800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 368 (11) [M] $^+$, 353 (65), 340 (39), 261 (65), 238 (60), 118 (90), 93 (100). Найдено, %: C 71.78; H 5.49; N 22.75. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6$. Вычислено, %: C 71.72; H 5.47; N 22.81.

1-(*n*-Толил)-3-(4-цианофенил)-5-фенилформазан (2п). Выход 1.46 г (43.0%), т. пл. 152–153°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 747.5 ср, 1249.5 с, 1468.1 с ($\text{N}=\text{N}$), 1515.1 с ($\text{N}=\text{N}$), 1598.8 с ($\text{C}=\text{N}$), 2237.0 (CN), 2969.5, 3358.2 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.15 с (3H, CH_3), 7.12 д. д (2H, $J = 8.0$, 1.6, 0.5 Гц), 7.35 т. т (1H, $J = 7.6$, 1.3 Гц), 7.39–7.51 м (4H), 7.64 д. д. д (2H, $J = 8.1$, 7.6, 1.5 Гц), 7.87 д. д (2H, $J = 8.6$, 1.5 Гц), 8.01 д. д (2H, $J = 8.3$, 1.6 Гц), 15.60 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.2 (CH_3), 112.2, 114.5, 118.4 (CN), 122.2, 124.7, 127.1, 128.9, 129.2, 131.7, 132.0, 132.4, 145.4, 150.5, 155.0. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 275 (15300), 426 (13500), 496 (15900). Масс-спектр, m/z

($I_{\text{отн}}$, %): 325 (24), 297 (43), 220 (63), 194 (100), 130 (50), 91 (67). Найдено, %: С 74.39; Н 5.01; N 20.59. $C_{21}H_{17}N_5$. Вычислено, %: С 74.32; Н 5.05; N 20.63.

1-(4-Метоксифенил)-3-(4-цианофенил)-5-фенилформазан (2p). Выход 1.10 г (31.0%), т. пл. 135–137°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 742.0 ср, 1222.9 ср, 1243.8 ср, 1468.1 с (N=N), 1509.5 с (N=N), 1597.8 с (C=N), 2250.9 (CN), 2996.1, ср, 3359.2 сл (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.82 с (3H, CH_3O), 6.99 д. д (2H, $J=8.3, 2.4$ Гц), 7.35 т. т (1H, $J=7.6, 1.3$ Гц), 7.42 д. т (2H, $J=8.1, 1.3$ Гц), 7.59–7.69 м (4H), 7.85 д. д (2H, $J=8.6, 1.7$ Гц), 8.00 д. д (2H, $J=8.6, 1.7$ Гц), 14.65 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 55.2, 112.2, 114.5, 114.6, 118.5, 124.7, 125.5, 127.1, 129.2, 131.7, 132.2, 145.4, 150.5, 154.9, 159.8. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}\cdot\text{см}^{-1}$): 273 (12900), 424 (10500), 490 (15800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 355 (10) $[M]^+$, 340 (22), 327 (25), 234 (49), 220 (56), 129 (55), 121 (100), 93 (71). Найдено, %: С 70.88; Н 4.89; N 19.65. $C_{21}H_{17}N_5O$. Вычислено, %: С 70.97; Н 4.82; N 19.71.

1-(4-Диметиламинофенил)-3-(4-цианофенил)-5-фенилформазан (2c). Выход 1.18 (32.1%), т. пл. 144–145°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 745.2 ср, 1224.1 с, 1242.1 ср, 1470.1 с (N=N), 1510.2 с (N=N), 1598.1 с (C=N), 2255.3 (CN), 2996.1 с, 3353.8 сл (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.90 с [$6\text{H}, (\text{CH}_3)_2\text{N}$], 7.05 д. д (2H, $J=8.2, 1.5$ Гц), 7.30–7.47 м (5H), 7.64 д. д. д (2H, $J=8.1, 7.6, 1.4$ Гц), 7.84 д. д (2H, $J=8.6, 1.7$ Гц), 8.00 д. д (2H, $J=8.6, 1.7$ Гц), 14.87 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.7 [$(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 111.6, 112.2, 114.5, 118.5 (CN), 124.7, 125.5, 127.1, 129.2, 131.7, 132.3, 145.4, 150.5, 153.3, 159.5. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}\cdot\text{см}^{-1}$): 280 (15900), 440 (14500), 510 (19800). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 368 (8) $[M]^+$, 353 (23), 340 (33), 234 (52), 220 (75), 134 (100), 93 (76). Найдено, %: С 71.69; Н 5.44; N 22.79. $C_{22}H_{20}N_6$. Вычислено, %: С 71.72; Н 5.47; N 22.81.

Общая методика получения вердазилом 1a–c. Смесь 0.001 моль одного из формазанов **2a–c**, 50 мл ДМФА, 1.36 г (0.01 моль) KHSO_4 и 1.5 г параформа перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, затем реакционную смесь отфильтровывали. В фильтрат при перемешивании последовательно добавляли по каплям 12 мл 37%-ный раствор формалина и 10 мл 2 н. раствора NaOH. Перемешивание продолжали в зависимости

от исходного формазана от 0.5 ч до 24 ч при постоянном пропускании воздуха, после чего реакционную смесь разбавляли 100 мл воды. Продукт экстрагировали C_6H_6 (3×50 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (3×50 мл), затем сушили безводным MgSO_4 . Фильтровали через слой силикагеля и удаляли растворитель в вакууме. Полученный продукт кристаллизовали из метанола.

2,4,6-Трифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1a). Продолжительность окисления воздухом – 0.5 ч. Выход 0.173 г (55.2%), т. пл. 139–140°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 752.5 с, 1145.6 ср, 1207.3 ср, 1265.1 ср, 1323.0 ср, 1488.9 с, 1585.3 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}\cdot\text{см}^{-1}$): 273 (62300), 405 (7500), 716 (3600). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 $[M]^+$ (32), 299 (15), 286 (16), 209 (60), 104 (100). Найдено %: С 76.92; Н 5.51; N 17.74. $C_{20}H_{17}N_4$. Вычислено, %: С 76.65; Н 5.47; N 17.88.

2,4-Дифенил-6-(*n*-толил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1b). Продолжительность окисления воздухом – 2 ч. Выход 0.17 г (52.0%), т. пл. 111–112°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 780.1 с, 820.1 ср, 1146.2 ср, 1208.7 ср, 1260.3 ср, 1385.1 ср, 1490.1 с, 1586.0 с, 2967.1 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}\cdot\text{см}^{-1}$): 245 (12300), 284 (19500), 325 (9500), 395 (6500), 720 (3900). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 (30) $[M]^+$, 301 (80), 254 (44), 223 (52), 133 (49), 120 (100). Найдено, %: С 77.09; Н 5.81; N 17.09. $C_{21}H_{19}N_4$. Вычислено, %: С 77.04; Н 5.85; N 17.11.

2,4-Дифенил-6-(4-метоксифенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1в). Продолжительность окисления воздухом – 3 ч. Выход 0.197 г (50.2%), т. пл. 71–72°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 825.5 с, 1105.6 ср, 1207.7 ср, 1233.6 ср, 1399.5 с, 1488.8 с, 1589.1 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M}\cdot\text{см}^{-1}$): 280 (28400), 319 (10500), 388 (7300), 730 (3200). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 (15) $[M]^+$, 317 (100), 315 (50), 301 (60), 267 (50), 242 (70), 151 (44), 136 (90). Найдено, %: С 73.51; Н 5.51; N 16.29. $C_{21}H_{19}N_4O$. Вычислено, %: С 73.45; Н 5.58; N 16.32.

2,4-Дифенил-6-(4-диметиламинофенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1г). Продолжительность окисления воздухом – 5 ч. Выход 0.135 г (38.0%), т. пл. 124–125°C (метанол). ИК

спектр, ν , см^{-1} : 765.9 с, 800.1 ср, 1126.2 ср, 1212.7 ср, 1270.9 ср, 1390.1 ср, 1491.9 с, 1592.1 с, 2969.1 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 290 (29400), 325 (11500), 405 (7300), 740 (4200). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 (23) $[M]^+$, 342 (47), 330 (80), 315 (44), 254 (78), 239 (60), 149 (100), 106 (83). Найдено, %: С 74.11; Н 6.31; N 19.59. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 74.13; Н 6.22; N 19.65.

2,4-Дифенил-6-(4-нитрофенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1д). Продолжительность окисления воздухом – 10 ч. Выход 0.147 г (41.1%), т. пл. 120–122°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 740.5 с, 1152.3 ср, 1208.9 ср, 1349.7 с (NO_2), 1495.1 с, 1532.1 с (NO_2), 1589.9 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 293 (45300), 350 (14500), 738 (8400). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358 (21) $[M]^+$, 334 (100), 308 (48), 275 (59), 261 (80), 257 (82), 151 (60), 106 (100). Найдено, %: С 67.11; Н 4.53; N 19.49. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 67.03; Н 4.50; N 19.54.

2,4-Дифенил-6-(4-цианофенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1е). Продолжительность окисления воздухом – 10 ч. Выход 0.121 г (36.0%), т. пл. 117–119°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 740.5 ср, 1152.3 ср, 1208.9 ср, 1495.1 с, 1589.9 с, 2241.0 ср (CN). УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 287 (34300), 334 (12500), 740 (9400). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 (17) $[M]^+$, 324 (80), 312 (86), 286 (35), 237 (74), 146 (48), 131 (85), 106 (100). Найдено, %: С 74.48; Н 4.73; N 20.59. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 74.54; Н 4.77; N 20.70.

2-(*n*-Толил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1ж). Продолжительность окисления воздухом 5 ч. Выход 0,104 г (32.0%), т. пл. 138–139°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 746.1 с, 1143.2 с, 1205.7 ср, 1387.1 ср, 1494.1 с, 1590.0 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 246 (9900), 280 (22500), 320 (12400), 398 (7400), 721 (3400). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 (17) $[M]^+$, 301 (85), 251 (60), 224 (65), 120 (74), 106 (100). Найдено, %: С 77.08; Н 5.91; N 17.16. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 77.04; Н 5.85; N 17.11.

2-(4-Метоксифенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1з). Продолжительность окисления воздухом – 3 ч. Выход 0.197 г (50.2%), т. пл. 71–72°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 880.5 ср, 1120.7 ср, 1249.6 с, 1506.8 с, 1609.1 ср, 1708.1 ср. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} ,

нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 280 (28400), 319 (10500), 388 (7300), 730 (3200). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 343 (15) $[M]^+$, 317 (100), 315 (50), 301 (60), 267 (50), 242 (70), 151 (44), 136 (90). 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.

2-(4-Диметиламинофенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1и). Продолжительность окисления воздухом – 3 ч. Выход 0.181 г (51.1%), т. пл. 95–96°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 770.9 с, 812.1 ср, 1131.2 ср, 1227.0 ср, 1280.2 ср, 1395.2 ср, 1495.9 с, 1595.1 с, 2970.1 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 288 (28400), 320 (10600), 400 (6300), 736 (3200). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 (11) $[M]^+$, 342 (36), 330 (80), 255 (65), 164 (50), 149 (65), 106 (100). Найдено, %: С 74.21; Н 6.21; N 19.59. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 74.13; Н 6.22; N 19.65.

2-(4-Нитрофенил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1к). Продолжительность окисления воздухом – 10 ч. Выход 0.147 г (41.1%), т. пл. 120–122°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 755.5 с, 1161.3 ср, 1210.8 ср, 1350.7 с (NO_2), 1490.1 с, 1536.1 с (NO_2), 1591.0 с. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 290 (35300), 340 (12500), 735 (7400). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 358 (21) $[M]^+$, 334 (100), 275 (56), 261 (83), 257 (85), 151 (62), 106 (100). Найдено, %: С 67.11; Н 4.53; N 19.49. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2$. 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(2H)-ил (1л). Продолжительность окисления воздухом – 10 ч. Выход 0.122 г (36.0%), т. пл. 103–104°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 745.6 ср, 1160.3 ср, 1211.9 ср, 1489.1 с, 1592.1 с, 2245.0 ср (CN). УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ , $\text{M} \cdot \text{см}^{-1}$): 290 (29300), 344 (10500), 756 (7300). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 (17) $[M]^+$, 312 (90), 286 (35), 286 (35), 237 (80), 146 (48), 131 (85), 106 (100). Найдено, %: С 74.48; Н 4.73; N 20.59. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 74.54; Н 4.77; N 20.70.

2-(4-Цианофенил)-6-(*n*-толил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1м). Продолжительность окисления воздухом – 24 ч. Выход 0.117 (33.2%), т. пл. 125–126°C (метанол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 740.6 ср, 856.1 с, 1165.3 ср, 1219.2 ср, 1490.4 с, 1596.0 с, 2245.6 ср (CN). УФ

спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε, М·см⁻¹): 292 (29800), 346 (11800), 760 (6300). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 352 (17) [M]⁺, 326 (100), 300 (32), 276 (45), 237 (73), 223 (47), 133 (60), 122 (90). Найдено, %: С 74.88; Н 5.13; N 19.79. C₂₂H₁₈N₅. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.15; N 19.87.

2-(4-Цианофенил)-6-(4-метоксифенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1н). Продолжительность окисления воздухом – 24 ч. Выход 0.1915 г (52.1%), т. пл. 83–84°C (метанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 820.2 с, 1157.6 с, 1205.2 с, 1494.0 с, 1587.8 с, 2241.1 с (CN). УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε, М·см⁻¹): 282 (48400), 330 (11500), 393 (8300), 742 (4000). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 368 (14) [M]⁺, 344 (60), 342 (85), 340 (76), 326 (54), 237 (74), 146 (63), 133 (86), 131 (100), 106 (75). Найдено, %: С 71.81; Н, 4.88; N 19.09. C₂₂H₁₈N₅O. Вычислено, %: С 71.72; Н 4.92; N 19.01.

2-(4-Цианофенил)-6-(4-диметиламинофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1о). Продолжительность окисления воздухом – 24 ч. Выход 0.126 г (33.1%), т. пл. 122–123°C (метанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 820.2 с, 1076 с, 1157.6 с, 1205.2 с, 1494.0 с, 1587.8 с, 2241.1 с (CN), 2982.6 с. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε, М·см⁻¹): 293 (38400), 356 (14500), 420 (9200), 761 (4400). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 381 (14) [M]⁺, 355 (90), 262 (50), 254 (81), 237 (68), 149 (84), 133 (76), 106 (106). Найдено, %: С 72.35; Н 5.58; N 22.09. C₂₃H₂₁N₆. Вычислено, %: С 72.42; Н 5.55; N 22.03.

2-(п-Толил)-6-(4-цианофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1п). Продолжительность окисления воздухом – 24 ч. Выход 0.158 г (45.0%), т. пл. 130–131°C (метанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 755.1 с, 862.7 с, 1196.3 с, 1224.2 с, 1495.4 с, 1599.0 с, 2246.1 с (CN). УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε, М·см⁻¹): 285 (42400), 335 (12500), 398 (7300), 750 (4000). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 352 (18) [M]⁺, 328 (70), 326 (100), 324 (65), 249 (50), 228 (65), 121 (70), 106 (74), 79 (63). Найдено, %: С 74.88; Н 5.13; N 19.79. C₂₂H₁₈N₅. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.15; N 19.87.

2-(4-Метоксифенил)-6-(4-цианофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1р). Продолжительность окисления воздухом –

24 ч. Выход 0.141 г (41.0%), т. пл. 91–93°C (метанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 825.5 с, 1155.1 с, 1207.5 с, 1234.1 с, 1400.5 с, 1488.6 с, 1591.6 с, 2223.1 с (CN). УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε, М·см⁻¹): 286 (37500), 330 (12500), 390 (7500), 730 (4200). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 368 (14) [M]⁺, 342 (78), 326 (51), 300 (38), 236 (69), 151 (49), 131 (100), 121 (84), 106 (89). Найдено, %: С 71.77; Н 4.98; N 19.08. C₂₂H₁₈N₅O. Вычислено, %: С 71.72; Н 4.92; N 19.01.

2-(4-Диметиламинофенил)-6-(4-цианофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1(2H)-ил (1с). Продолжительность окисления воздухом – 24 ч. Выход 0.171 г (45.0%), т. пл. 101–102°C (метанол). ИК спектр, ν, см⁻¹: 817.2 с, 1066 с, 1145.6 с, 1200.9 с, 1496.9 с, 1590.8 с, 2245.1 с (CN), 2989.6 с. УФ спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε, М·см⁻¹): 290 (35500), 335 (14500), 400 (8500), 735 (3600). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 381 (15) [M]⁺, 367 (40), 355 (100), 326 (54), 277 (49), 255 (74), 236 (67), 149 (65), 106 (69). Найдено, %: С 72.35; Н, 5.58; N 22.09. C₂₃H₂₁N₆. Вычислено, %: С 72.42; Н 5.55; N 22.03.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-43-130002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn R., Trischman H. // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. N 2. P. 457. doi 10.1007/BF00901311
2. Fabian J., Hartmann H. // J. Pr. Chem. 1984. Vol. 326. N 5. P. 443. doi 10.1002/prac.19843260313
3. Chemistnick V., Chambers D., Brook D.J.R. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. N 5. P. 1850. doi 10.1021/jo8019829
4. Nishide H., Iwasa S., Pu Y.-J., Suga T., Nakahara K., Satoh M. // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 50. N 2–3. P. 827. doi 10.1016/j.electacta.2004.02.052
5. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 8. С. 701; Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 8. P. 701. doi 10.1070/RC2013v082n08ABEN004341

6. Koivisto B.D., Hicks R.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. N 23. P. 2612. doi 10.1016/j.ccr.2005.03.012
7. Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H. // *Phys. Rev. Mater.* 2019. Vol. 3. N 6. P. 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410
8. Brook D.J.R., Fleming C., Chung D., Richardson C., Ponce S., Das R., Srikanth H., Heindl R., Noll B.C. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 18. P. 6351. doi 10.1039/c8dt00805a
9. Solea A.B., Wohlhauser T., Abbasi P., Mongbanziana Y., Crochet A., Fromm K.M., Novitchi G., Train C., Pilkington M., Mamul O. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 14. P. 4785. doi 10.1039/c8dt00840j
10. Iwase K., Yamaguchi H., Ono T., Shimokawa T., Nakano H., Matsuo A., Kindo K., Nojiri H., Hosokoshi Y. // *J. Phys. Soc. Japan.* 2013. Vol. 82. N 7. P. 074719. doi 10.7566/JPSJ.82.074719
11. Brook D.J.R. // *Comm. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
12. Kumar V., Shova S., Novitchi G., Train C. // *Compt. Rend. Chim.* 2019. Vol. 22. N 6–7. P. 541. doi 10.1016/j.crci.2019.03.008
13. Sanz C.A., McKay Z.R., Maclean S.W.C., Patrick B.O., Hicks R.G. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 33. P. 12674. doi 10.1039/c9dt02549a
14. Wang C., Lin S.-Y., Shi W., Cheng P., Tang J. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 12. P. 5364. doi 10.1039/c4dt03354j
15. McKinnon S.D.J., Patrick B.O., Lever A.B.P., Hicks R.G. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 14. P. 8053. doi 10.1021/ic400704j
16. Jaworski J.S., Krawczyk I. // *Monat. Chem.* 1992. Vol. 123. N 1–2. P. 43. doi 10.1007/BF01045295
17. Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. N 9. P. 4837. doi 10.1021/ol702163a
18. Charlton G.D., Barbon S.M., Gilroy J.B., Dyker C.A. // *J. Energy Chem.* 2019. Vol. 34. P. 52. doi 10.1016/j.jechem.2018.09.020
19. Nevers D.R., Brushett F.R., Wheeler D.R. // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 352. P. 226. doi 10.1016/j.jpowsour.2017.03.077
20. Price J.T., Paquette J.A., Harrison C.S., Bauld R., Fanchini G., Gilroy J.B. // *Polym. Chem.* 2014. Vol. 5. P. 5223. doi 10.1039/c4py00829d
21. Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2018. Т. 61. № 1. С. 23.
22. Wilcox D.A., Agarkar V., Mukherjee S., Boudouris B.W. // *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2018. Vol. 9. P. 83. doi 10.1146/annurev-chembioeng-060817-083945

Synthesis and Electrochemical Properties of 2-(4-R¹-Phenyl)-6-(4-R²-phenyl)-4-phenyl-3,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yls

S. G. Kostryukov*, A.V. Balandina, A. Sh. Kozlov, E.V. Kraynov, M. K. Pryanichnikova, O. Yu. Chernyaeva, A. A. Akhmatova, Yu. I. Lukshina

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: kostryukov_sg@mail.ru*

Received September 17, 2019; revised September 17, 2019; accepted September 20, 2019

A new methodology for creating electroactive components for organic batteries was described, based on the construction of a molecular platform based on stable 3,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl radicals. A series of 2-(4-R¹-phenyl)-6-(4-R²-phenyl)-4-phenyl-3,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yls with substituents was obtained of various nature. It was shown that the substituents R¹ in the aromatic ring at position 2 of the tetrazinyl fragment affect the value of the oxidation potential in the radical, but do not affect the value of the reduction potentials, while the substituent R², of the aromatic ring at position 6 affect the values of the reduction potentials and practically do not affect oxidation potential values. Based on the obtained electrochemical data, a correlation structure–potential value was established for the cathodic and anodic process, with the help of which triarylsubstituted 3,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl radicals with high values of the electrochemical gap were obtained.

Keywords: 3,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl radicals, cyclic voltammetry, electron-donating substituent, electron-withdrawing substituent, electrode potential, electrochemical gap