

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ БИЯДЕРНЫХ ПЕРХЛОРАТОВ 5,6-ДИГИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНИЯ

© 2021 г. С. Г. Кострюков*, А. Ш. Козлов, Д. А. Краснов, А. А. Бургасов, П. С. Петров, В. С. Тезикова, А. Ю. Асфандеев, Т. Д. Идрис

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,
ул. Большевикская 68, Саранск, 430005 Россия*

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

Поступило в Редакцию 6 февраля 2021 г.

После доработки 6 февраля 2021 г.

Принято к печати 20 февраля 2021 г.

Трехстадийным синтезом из терефталевого альдегида получена серия 3,3'-(1,4-фенилен)бис[5-фенил-1-(4-R-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлоратов (R = H, Me, Cl, OMe, CN, NO₂). Тетразиниевые соли получены взаимодействием соответствующих формазанов с формалином в присутствии хлорной кислоты в диоксане. Формазаны и перхлораты тетразиния выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Исследовано электрохимическое восстановление перхлоратов тетразиния методом циклической вольтамперометрии. Полученные соединения – перспективные предшественники симметричных бирадикальных систем на основе вердазильных радикалов.

Ключевые слова: формазан, вердазил, 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразинийперхлорат, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044460X21040065

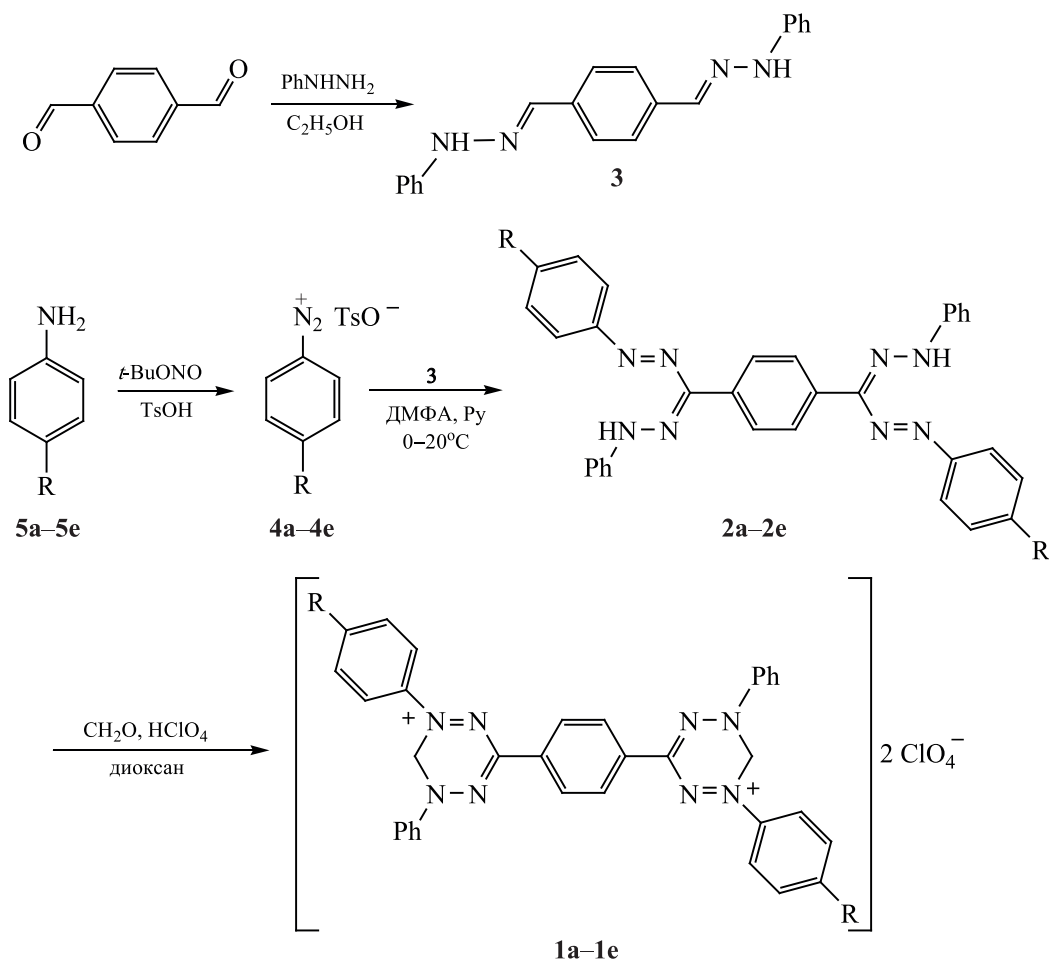
Соли 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (вердазилия) являются предшественниками вердазильных радикалов, которые представляют собой класс стабильных органических радикалов. Благодаря высокой химической стабильности и структурному разнообразию они находят широкое и разностороннее применение [1, 2]. Наиболее исследовано применение вердазильных радикалов в качестве строительных блоков для создания молекулярных магнетиков [3–7], комплексообразователей [8–11] и редокс-активных компонентов органических аккумуляторов [12–14]. Первые представители вердазильных радикалов были получены в 1964 г. [15].

Наиболее доступный способ получения триарилвердазильных радикалов – взаимодействие 1,3,5-триарилформазанов с альдегидами, например формальдегидом, в кислой среде с последующей обработкой основанием. В кислой среде обра-

зуется соль вердазилия, которая в щелочной среде в присутствии формальдегида восстанавливается до нейтрального лейкооснования, легко окисляющегося кислородом воздуха до вердазильного радикала [13, 15–17]. Предложен способ получения триарилвердазильных радикалов восстановлением перхлоратов вердазилия аскорбиновой кислотой в присутствии раствора аммиака [18]. Аналогичный подход применен для синтеза открытоцепных подандов с концевыми вердазильными фрагментами [19].

На наш взгляд, соли вердазилия можно использовать как прекурсоры новых вердазильных радикалов. Нами получена серия симметричных биядерных перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния и изучено их электрохимическое восстановление. Симметричные биядерные перхлораты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **1a–e** с различными заместителями в ароматическом кольце получены

Схема 1.



из терефталевого альдегида в три стадии (схема 1). На первой стадии получен фенилгидразон терефталевого альдегида **3**, на второй – формазаны, на третьей – соответствующие перхлораты. Для синтеза перхлоратов **1a–e** использован метод, предложенный Катрицким [19].

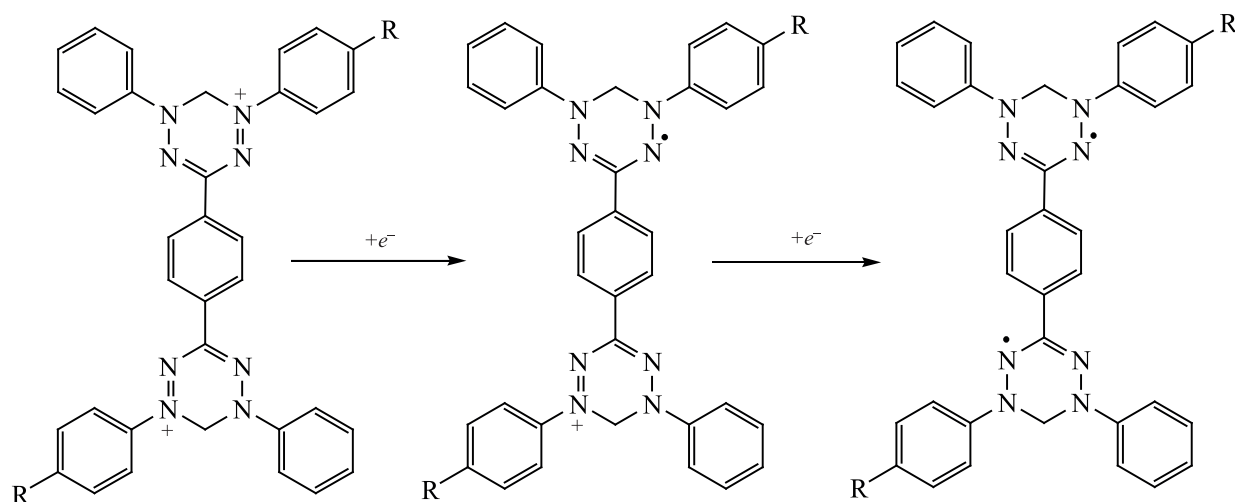
Фенилгидразон **3** получен конденсацией терефталевого альдегида с фенилгидразином с выходом 90%, его константы соответствуют литературным данным [20]. Формазаны **2a–e** синтезированы при взаимодействии фенилгидразона терефталевого альдегида **3** с тозилатами арендиазония **4a–e**, которые, в свою очередь, были получены при действии *n*-толуолсульфокислоты и *tert*-бутилнитрита на растворы производных анилина **5a–e** в смеси ТГФ–АсОН. Соли диазония **4a–e** вводили в реакции с фенилгидразоном **3** без дополнительной

очистки. Реакцию проводили в смеси ДМФА и пиридина в соотношении 2:1.

Тозилаты арендиазония выбраны на основании того, что получение хлоридов арендиазония из *para*-замещенных анилина **5b–e** затруднено из-за их низкой растворимости в воде и низкой реакционной способности. Большая растворимость арендиазонийтозилатов **4a–e** в органических растворителях позволила предельно упростить процедуру очистки формазанов **2a–e**. Практически все формазаны – темно-красные кристаллические вещества, кроме соединения **2e**, которое в отличие от остальных имеет оранжевую окраску.

Формазаны **2a–e** получены в индивидуальном виде и охарактеризованы данными УФ, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. В УФ спектрах формазанов имеются три максимума поглощения

Схема 2.



в интервалах 240–260, 305–330 и 370–480 нм. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N (1600–1590), N–H (3400–3300) и N=N (1510–1480 cm^{-1}) формазанового фрагмента.

Циклизацию формазанов **2a–e** проводили в диоксане при взаимодействии с 37%-ным раствором формалина в присутствии хлорной кислоты и получали перхлораты вердазилия **1a–e** (схема 1). Строение перхлоратов **1a–e** подтверждено данными УФ, ИК спектроскопии. В УФ спектрах имеются два максимума поглощения в интервалах 250–260 и 370–420 нм, а также малоинтенсивный пик в интервале 510–620 нм. В ИК спектрах солей **1a–e** присутствуют полосы поглощения связей C=N (1600–1590), N=N (1490–1510) и перхлорат-аниона (1120–1090 cm^{-1}). Перхлораты вердазилия **1a–e** – интенсивно окрашенные темно-синие или темно-коричневые (в зависимости от природы заместителя) кристаллические вещества.

Методом DFT исследовано влияние различных заместителей на распределение электронной плотности для граничных орбиталей на примере триарилвердазильных радикалов [12]. Окисление радикалов до катионов облегчается присутствием донорных заместителей, тогда как акцепторные заместители затрудняют окисление. Природа заместителя в перхлоратах вердазилия **1a–e** также влияет на распределение электронной плотности и, следовательно, на способность катионов вердазилия восстанавливаться с образованием соответствующих вердазильных радикалов.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические свойства триарилвердазильных радикалов [17]. Заместители в положении 2 тетразинильного фрагмента влияют на потенциал окисления радикала, а заместители в положении 6 влияют на величину потенциала восстановления радикала. Можно полагать, что природа заместителей в солях вердазилия будет влиять на их способность при действии подходящих восстановителей превращаться в лейкооснования, а затем в радикалы. С целью проверки этого предположения и изучения возможности получения вердазильных радикалов проведено соответствующее исследование растворов солей **1a–e** в MeCN с помощью ЦВА в трехэлектродной ячейке (фоновый электролит – 0.1 М. раствор Bu_4NBF_4 , рабочий электрод – стеклоуглеродный, вспомогательный – платиновый, электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный. На кривых ЦВА солей **1a–e** присутствуют по два одноэлектронных пика восстановления в диапазоне от –0.30 до –1.00 В (Ag/AgCl/KCl), которые, по-видимому, относятся к восстановлению дикатионов сначала до катион-радикала и затем до бирадикала (схема 2).

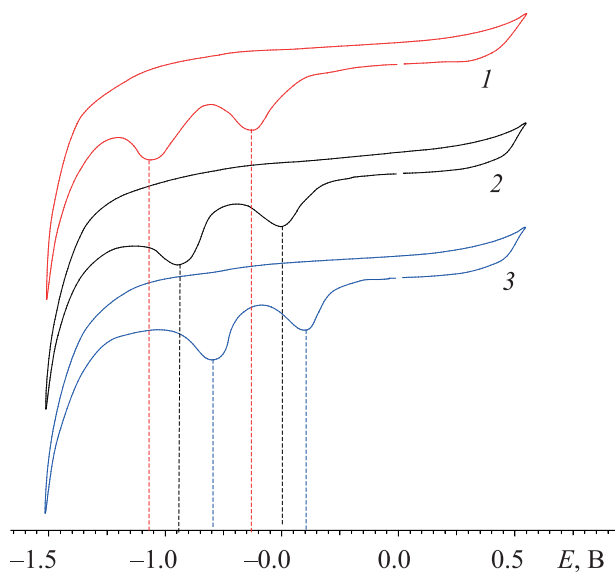
В таблице приведены значения полувольтных пиков восстановления перхлоратов вердазилия **1a–e**. Как видно из таблицы, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца оказывает влияние на способность катионов вердазилия восстанавливаться. Электронодонорные заместители Me (**1b**), OMe (**1r**) облегчают восстановление, тогда как электроноакцепторные заместители CN (**1d**) и

Электрохимические параметры восстановления 3,3'-(1,4-фенилен)бис[5-фенил-1-(4-R-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлоратов **1a–e**

№	R	$E^1_{\text{восст}}$ В	$E^2_{\text{восст}}$ В
1a	H	-0.50	-0.96
1б	Me	-0.44	-0.81
1в	Cl	-0.49	-0.86
1г	OMe	-0.35	-0.78
1д	CN	-0.59	-0.98
1е	NO ₂	-0.68	-1.06

NO₂ (**1e**) значительно затрудняют его. Атом хлора незначительно влияет на электродные потенциалы. Таким образом, можно предположить, что бирадикалы будут легко получаться из вердазильных солей **1a–г**.

На рисунке представлены циклические вольтамперограммы некоторых перхлоратов вердазилия, которые наилучшим образом показывают изменения в электрохимическом поведении соединений **1a** (R = H), **1г** (R = OMe) и **1е** (R = NO₂) под влиянием заместителей. Как видно из рисунка, под влиянием метоксигруппы значение первого потенциала восстановления уменьшилось на 0.15 В, а второго – на 0.18 В, а под влиянием нитрогруппы, наоборот, первый потенциал восстановления увеличился на 0.18 В, а второй – на 0.10 В по срав-



Циклические вольтамперограммы соединений **1e** (1), **1a** (2) и **1г** (3).

нению незамещенным производным **1a** (кривая 2).

Таким образом, полученные в три стадии из терефталевого альдегида перхлораты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния с донорными заместителями в ароматическом кольце способны легко превращаться в соответствующие бисвердазильные радикалы и могут рассматриваться в качестве их предшественников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. Все реагенты были приобретены у ООО «Сигма-Алдрич Рус»/ООО «Мерк» и использованы в оригинальном виде.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометре JNM-ECX400 (JEOL, Япония, 400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в ДМСО-*d*₆, химические сдвиги измеряли относительно SiMe₄. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 (Россия). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – бензол, бензол–этилацетат (2:1), проявление в иодной камере. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler Toledo, Швейцария).

Электрохимические данные были получены методом циклической вольтамперометрии для растворов в ацетонитриле (фоновый электролит – 0.1 М. раствор Bu₄NBF₄) с использованием потенциостата Gamry (Канада) в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод, *S*² 0.125 см². Электрод тщательно полировали и промывали перед измерениями. Вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный (E^0 0.33 В в MeCN против Fc/Fc⁺). Все растворы деаэрировали, продувая аргоном.

Фенилгидразон терефталевого альдегида (3). К раствору 6.07 г (0.042 моль) солянокислого фенилгидразина и 2.88 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавляли при постоянном

перемешивании небольшими порциями 2.68 г (0.02 моль) терефталевого альдегида в 25 мл диоксиана. По окончании прибавления реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре 60 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили на воздухе. Перекристаллизовывали из смеси этанол–ДМСО. Выход 5.34 г (85%), желтые кристаллы, т. пл. 264–265°C (ДМСО–этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.77–6.73 т. т (2H_{Ar} , J 7.5, 1.6), 7.09–7.01 д. д (4H_{Ar} , J 7.7, 1.6), 7.64 с (4H , CH_{Ar}), 7.96 с (2H , CH_{Ar}), 8.01 с (2H , $\text{N}=\text{CH}$), 10.38 уш. с (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 112.00, 118.79, 125.85, 129.11, 135.30, 136.15, 145.16. Найдено, %: С 76.39; Н 5.76; N 17.84. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 76.41; Н 5.77; N 17.82.

Общая методика синтеза тозилатов арендиазония 4а–е [21]. Смешивали 0.01 моль производного анилина **5а–е**, 5 мл ТГФ, 0.015 ммоль моногидрата *n*-толуолсульфонокислоты, 15 мл ледяной уксусной кислоты. При охлаждении до 0°C к полученной смеси добавляли 0.02 ммоль *t*-BuONO, перемешивали при 0°C 30 мин, а затем 60 мин при комнатной температуре, после чего добавляли в 10 мл диэтилового эфира, выпавший осадок отфильтровывали. Полученные тозилаты арендиазония вводили в реакцию без дополнительной очистки.

Синтез формазанов 2а–е. Раствор 0.005 моль фенилгидразона **3** в смеси 2.5 мл пиридина и 5 мл ДМФА охлаждали до –5°C. К полученному раствору при 0–5°C добавляли 0.01 моль соответствующего тозилата арендиазония **4а–е**. Темно-красную реакцию смесь выдерживали 24 ч при температуре не выше 5°C, затем 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) (2а). Выход 1.34 г (51.3%), т. пл. 213–215°C (ДМФА–пиридин– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3353 (N–H), 1600 (C=N), 1497 (N=N), 1256, 1133, 751, 699. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 245, 305, 389. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.06–7.01 м (2H_{Ar}), 7.26–7.43 м (18H_{Ar}), 7.79 с (4H_{Ar}), 10.80 уш. с (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 113.88, 124.46, 125.85, 126.01, 128.56, 128.92,

129.20, 129.51, 135.33, 144.25, 149.72. Найдено, %: С 76.74; Н 4.95; N 21.60. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 73.54; Н 5.01; N 21.44.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-метилфенил)-5-фенил-формазан] (2б). Выход 1.43 г (52%), т. пл. 210–211°C (ДМФА–пиридин– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3431 (N–H), 2965 (CH_3), 1692, 1598 (C=N), 1494 (N=N), 1226, 1033, 824, 747. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 259, 306, 482. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.37 с (6H , CH_3), 6.99–7.08 м (2H_{Ar}), 7.25–7.31 м (12H_{Ar}), 7.72 д. д (4H_{Ar} , J 7.7, 1.6), 7.90 с (4H_{Ar}), 10.88 уш. с (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.63 (CH_3), 113.88, 118.65, 124.46, 126.12, 128.73, 129.23, 135.33, 139.71, 144.35, 149.35. Найдено, %: С 74.10; Н 5.43; N 20.47. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 74.16; Н 5.49; N 20.35.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-хлорфенил)формазан] (2в). Выход 1.24 г (42%), т. пл. 213–215°C (ДМФА–пиридин– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (N–H), 1604 (C=N), 1491 (N=N), 1259, 1134, 743. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 280, 320, 434. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.08 т. т (2H_{Ar} , J 6.9, 2.1), 7.36–7.29 м (8H_{Ar}), 7.67 д. т (4H_{Ar} , J 7.7, 1.5), 7.73 д. т (4H_{Ar} , J 7.7, 1.5), 7.88 с (4H_{Ar}), 10.96 уш. с (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 114.56, 125.12, 126.34, 127.56, 128.56, 129.30, 130.54, 134.31, 136.49, 145.74, 152.16. Найдено, %: С 65.04; Н 4.10; N 18.97. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_8$. Вычислено, %: С 64.98; Н 4.09; N 18.94.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-метоксифенил)-5-фенилформазан] (2г). Выход 1.31 г (45%), т. пл. 215–217°C (ДМФА–пиридин– H_2O). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3340, 2850 (C–H), 1601, 1490, 1266, 1090, 757. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 258, 389, 495. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.79 с (6H , OCH_3), 7.03 т. т (2H_{Ar} , J 6.9, 2.0), 7.12 д. т (4H_{Ar} , J 7.7, 1.7), 7.31–7.26 м (8H_{Ar}), 7.83 д. т (4H_{Ar} , J 7.5, 1.3), 7.88 с (4H_{Ar}), 10.65 уш. с (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 35.68 (OCH_3), 112.00, 118.79, 125.85, 129.11, 135.30, 136.15, 145.16. Найдено, %: С 70.14; Н 5.09; N 19.36. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 70.09; Н 5.19; N 19.23.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-цианофенил)формазан] (2д). Выход 1.49 г (52%), т. пл. 248–250°C (ДМФА–пиридин– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3447 (N–H), 2255 (CN), 1687, 1598 (C=N),

1497 (N=N), 1253, 1144, 752. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 249, 378, 485. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.03 т. т (2H_{Ar}, *J* 6.7, 2.1), 7.12 д. т (4H_{Ar}, *J* 7.7, 1.7), 7.31–7.26 м (8H_{Ar}), 7.83 д. т (4H_{Ar}, *J* 7.5, 1.3), 7.88 с (4H_{Ar}), 10.65 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 112.95, 114.06, 118.62 (CN), 120.97, 122.92, 125.94, 129.00, 134.01, 136.85, 143.51, 144.76, 155.36. Найдено, %: C 71.24; H 4.95; N 19.40. C₃₆H₃₀N₈O₂. Вычислено, %: C 71.27; H 4.98; N 18.47.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан] (2e). Выход 1.84 г (60%), т. пл. 237–237°C (ДМФА–пиридин–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3434 (N–H), 1599 (C=N), 1538 (NO₂), 1510 (N=N), 1351 (NO₂), 1230, 1103, 846, 750. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 238, 307, 367. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.03 т. т (2H_{Ar}, *J* 6.9, 2.0), 7.31–7.26 м (8H_{Ar}), 7.80 д. т (4H_{Ar}, *J* 7.7, 1.3), 7.93 с (4H_{Ar}), 8.20 д. т (4H_{Ar}, *J* 7.7, 1.3), 10.95 уш. с. (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 114.70, 120.98, 122.97, 124.80, 125.94, 128.95, 134.01, 144.80, 146.91, 158.06. Найдено, %: C 62.81; H 3.98; N 22.82. C₃₂H₂₄N₁₀O₄. Вычислено, %: C 62.74; H 3.95; N 22.86.

Общая методика синтеза перхлоратов 1a–e.

К раствору 0.001 моль формазана **2a–e** в 20 мл диоксана при перемешивании добавляли 4 мл 37%-ного раствора формалина и нагревали до 60°C. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и при 20–25°C добавляли по каплям 1.4 мл 70%-ной HClO₄. Полученную смесь перемешивали до полного расходования формазана (контроль по ТСХ, от 40 до 120 мин); раствор становился темно-синим. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром (3×10 мл).

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний)перхлорат (1a). Выход 0.39 г (52%), т. пл. 215°C (разл.) (диоксан–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1599 (C=N), 1502 (N=N), 1256, 1105 (ClO₄), 752. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 256, 376, 510. Найдено, %: C 54.70; H 3.84; N 14.95. C₃₄H₂₈N₈·2ClO₄. Вычислено, %: C 54.63; H 3.78; N 14.99.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-метилфенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1b). Выход 0.41 г (53%), т. пл. 220°C (разл.)

(диоксан–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2951 (CH₃), 1597 (C=N), 1497 (N=N), 1272, 1166, 1102 (ClO₄), 795. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 252, 343, 517. Найдено, %: C 55.81; H 4.11; N 16.42. C₃₆H₃₂N₈·2ClO₄. Вычислено, %: C 55.75; H 4.16; N 14.45.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-хлорфенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1в). Выход 0.45 г (55%), т. пл. 204°C (разл.) (диоксан–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1598 (C=N), 1495 (N=N), 1259, 1139, 1097 (ClO₄), 1078, 930, 795. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 255, 350, 576. Найдено, %: C 50.07; H 3.23; N 13.70. C₃₄H₂₆Cl₂N₈·2ClO₄. Вычислено, %: C 50.02; H 3.21; N 13.73.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1г). Выход 0.56 г (69%), т. пл. 224°C (разл.) (диоксан–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2850 (OCH₃), 1599 (C=N), 1499 (N=N), 1277, 1240, 1167, 1096 (ClO₄), 1040, 932. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 261, 347, 598. Найдено, %: C 53.48; H 4.03; N 13.85. C₃₆H₃₂N₈O₂·2ClO₄. Вычислено, %: C 53.54; H 3.99; N 13.88.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1д). Выход 0.39 г (49%), т. пл. 255°C (разл.) (диоксан–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2255 (CN), 1594 (C=N), 1507 (N=N), 1270, 1098 (ClO₄), 836. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 262, 385, 612. Найдено, %: C 54.23; H 3.30; N 17.55. C₃₆H₂₆N₁₀·2ClO₄. Вычислено, %: C 54.21; H 3.29; N 17.56.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1e). Выход 0.38 г (45%), т. пл. 182°C (разл.) (диоксан–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=N), 1556 (NO₂), 1512 (N=N), 1351 (NO₂), 1332, 1227, 1110 (ClO₄), 841. Электронный спектр поглощения (MeCN), λ , нм: 248, 415, 604. Найдено, %: C 48.83; H 3.16; N 16.75. C₃₄H₂₆N₁₀O₄·2ClO₄. Вычислено, %: C 48.76; H 3.13; N 16.72.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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/RC2013v082n08ABEH004341
2. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Цмокалюк А.Н., Чупахин О.Н. // Изв. АН. Сер. Хим. 2020. № 7. С. 1203; Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Tsmokalyuk A.N., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1203. doi 10.1007/s11172-020-2892-6
3. Vaz M.G.F., Andruh M. // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 427. N 213611. doi 10.1016/j.ccr.2020.213611
4. Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H. // Phys. Rev. Mat. 2019. Vol. 3. N. 6. N 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410
5. 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
6. Solea A.B., Wohlhauser T., Abbasi P., Mongbanziama 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
7. 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. N 074719. doi 10.7566/JPSJ.82.074719
8. Brook D.J.R. // Comm. Inorg. Chem. 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
9. 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
10. Sanz C.A., Patrick B.O., Hicks R.G. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 33. P. 12674. doi 10.1039/c9dt02549a
11. 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
12. Кострюков С.Г., Черняева О.Ю., Танасейчук Б.С., Козлов А.Ш., Пряничникова М.К., Буртасов А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 7. С.1321; Kostryukov S.G., Chernyaeva O.Y., Tanaseichuk B.S., Kozlov A. Sh., Pryanichnikova M.K., Burtasov A.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1321. doi 10.1007/s11172-020-2905-5
13. 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
14. Korshunov A., Milner M.J., Grünebaum M., Studer A., Winte, M., Cekic-Laskovic I. // J Mater. Chem. (A). 2020. Vol. 8. N 42/ P. 22280. doi 10.1039/d0ta07891c
15. Kuhn R., Trischman H. // Monatsh. Chem. 1964. Bd 95. N 2. S. 457. doi 10.1007/BF00901311
16. Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2018. Т. 61. № 1. С. 23. doi 10.6060/tcct.20186101.5528
17. Кострюков С.Г., Баландина А.В., Козлов А.Ш., Крайнов Е.В., Пряничникова М.К., Черняева О.Ю., Ахматова А.А., Люкшина Ю.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 353; Kostryukov S.G., Balandina A.V., Kozlov A.S., Kraynov E.V., Pryanichnikova M.K., Chernyaeva O.Y., Akhmatova A.A., Lukshina Y.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 3. P. 341. doi 10.1134/S1070363220030044
18. Katritzky A.R., Belyakov S.A. // Synthesis. 1997. N 1. P. 17. doi 10.1055/s-1997-1516
19. Katritzky A.R., Belyakov S.A., Denisko O.V., Maran U., Dalal N.S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1998. N 3. P. 611. doi 10.1039/a707561h
20. Khodja I.A., Boulebd H. // Mol. Divers. 2020. doi 10.1007/s11030-020-10064-8
21. Chuprun S., Dar'in D., Kantin G., Krasavin M. // Synthesis. 2019. Vol. 51. N 21. P. 3998. doi 10.1055/s-0039-1690159

Synthesis of Symmetric Binuclear 5,6-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinium Perchlorates

S. G. Kostryukov*, A. Sh. Kozlov, D. A. Krasnov, A. A. Burtasov, P. S. Petrov,
V. S. Tezikova, A. Yu. Asfandeev, and T. D. Idris

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

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

Received February 6, 2021; revised February 6, 2021; accepted February 20, 2021

A series of 3,3'-(1,4-phenylene)bis(1-4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium) perchlorates (R = H, Me, Cl, OMe, CN, NO₂) were obtained as a result of a three-stage synthesis from terephthalic aldehyde. The synthesis of tetrazinium salts was carried out by reaction of the corresponding formazans with formalin in the presence of perchloric acid in dioxane. Formazans and tetrazinium perchlorates were isolated in individual state and characterized by elemental analysis, IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy data. The process of electrochemical reduction of tetrazinium perchlorates was studied using the method of cyclic voltammetry (CV). It has been shown that these compounds are perspective precursors of symmetric biradical systems based on verdazyl radicals.

Keywords: formazan, verdazyl, 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium, perchlorate, cyclic voltammetry