

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

© 2022 г. С. Г. Кострюков*, А. Ш. Козлов, И. А. Конушкин, А. Ю. Асфандеев, К. В. Саврасов, Н. В. Янцен

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

Поступило в редакцию 22 января 2022 г.

После доработки 30 марта 2022 г.

Принято к печати 1 апреля 2022 г.

Реакцией фенилгидразонов нитрозамещенных бензальдегидов и 4-пиридинкарбальдегида с солями арендиазония, полученными из *n*-замещенных анилинов, синтезированы соответствующие формазаны. Действием формалина в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ формазаны превращены в соответствующие трифлаты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния. При действии на соли тетразиния D-глюкозы в слабощелочной среде (NH_4OH) в присутствии кислорода воздуха происходит образование стабильных тетразинильных радикалов. Формазаны, трифлаты тетразиния и тетразинильные радикалы выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР или ЭПР (радикалы) спектроскопии.

Ключевые слова: формазан, 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразинийтрифлат, 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин, 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинил, вердазильный радикал, спектроскопия ЭПР

DOI: 10.31857/S0044460X22050079, **EDN:** CJNXRA

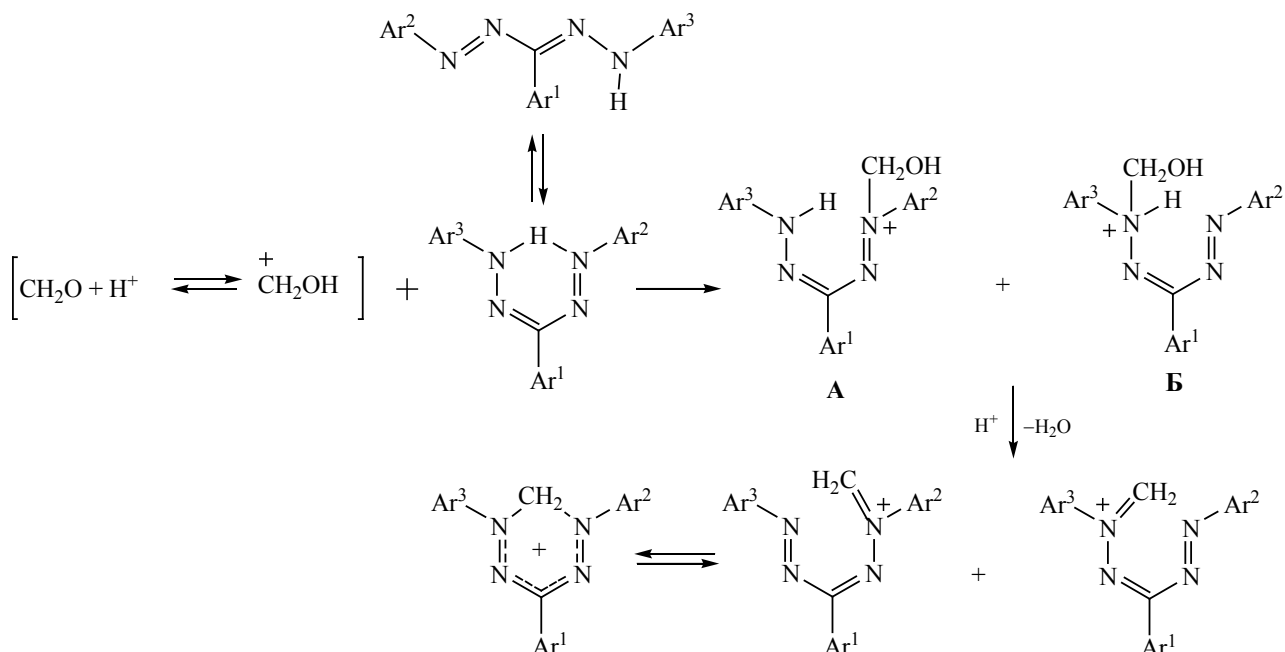
Тетразинильные радикалы (вердазилы), впервые описанные в 1964 г. Куном и Тришманом [1], продолжают привлекать внимание исследователей своей высокой химической стабильностью, структурным разнообразием, магнитными свойствами, способностью образовывать комплексы с металлами и возможностью получения редокс-активных радикальных полимеров и мультиспиновых систем [2–10].

Основным методом получения тетразинильных радикалов, имеющих *sp*³-гибридизованный атом углерода в положении 3, является алкилирование формазанов, образующиеся при этом алкилпроизводные легко циклизуются в 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразины, которые при действии

окислителей [кислорода воздуха, диоксида свинца, хлорного железа или гексацианоферрата(III) калия] превращаются в соответствующие свободные радикалы [1, 2]. Другим удобным способом получения 2,4,6-триарил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинилов является взаимодействие соответствующих формазанов с формальдегидом в кислой среде [1, 2, 11, 12]. В этом способе первоначально образуются соли 1,3,5-триарил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния, которые без выделения в индивидуальном виде превращают в тетразинильные радикалы.

Образование тетразинильных радикалов происходит в результате двухстадийного процесса: на первой стадии при действии формальдегида в щелочной среде происходит восстановление со-

Схема 1.



лей тетразиния до соответствующих 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов, которые на второй стадии в присутствии кислорода воздуха окисляются до радикалов. Кроме формальдегида в качестве восстановителя можно использовать и другие реагенты: например, трифенилвердазильный радикал образуется в окислительно-восстановительной реакции между перхлоратом 1,3,5-трифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния и N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином [13], солями пространственно-загруженных фенолов [14] или аскорбиновой кислотой [15, 16]. Однако следует отметить, что получение тетразинильных радикалов, содержащих арильные заместители с электроакцепторными группами (NO₂, CF₃ и CN), сопряжено с трудностями [12]. Причиной такой аномалии, на наш взгляд, является низкая реакционная способность соответствующих формазапов к циклизации в соли 1,3,5-триарил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния, поскольку электроакцепторные заместители в положении 1 ослабляют внутримолекулярную водородную связь, тем самым облегчают переход *Z,E*-изомера в *E,E*-изомер, который уже не может циклизироваться. Кроме того, происходит уменьшение нуклеофильности атома азота в положе-

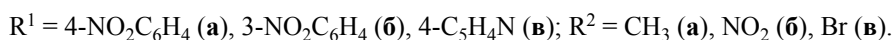
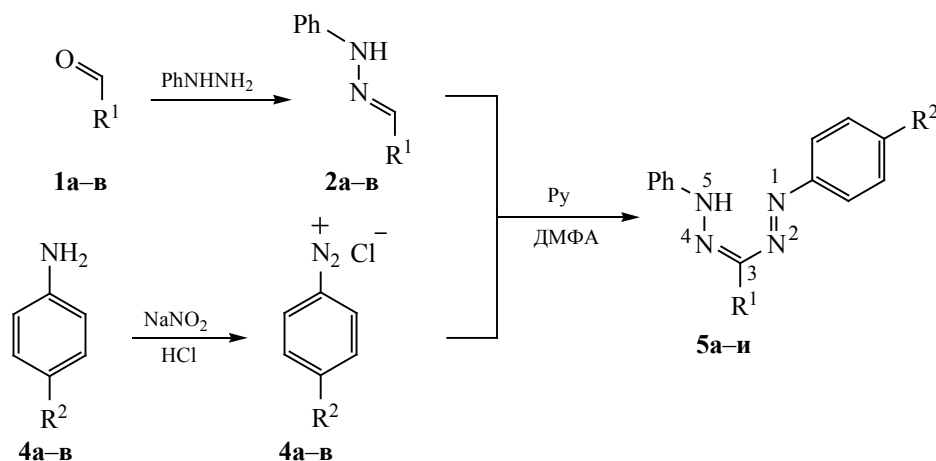
нии 1, что снижает его реакционную способность по отношению к гидроксиметильному катиону. Предполагаемый механизм циклизации 1,3,5-триарилформазапов в соли 1,3,5-триарил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния при действии формальдегида в кислой среде представлен на схеме 1 [15].

Нуклеофильность атома N⁵ изначально меньше вследствие смещения электронной плотности по сопряженной системе связей -N=N-C=N-NH-, поэтому реакция с гидроксиметильным катионом по атому N⁵ не является доминирующей. Но в тех случаях, когда у атомов N¹ и C³ имеются электроакцепторные заместители, вероятность образования катиона **Б** увеличивается. Однако при наличии электроакцепторных заместителей одновременно у атомов N¹ и N⁵ образование аммонийных катионов **А** и **Б** еще более затруднено, вследствие чего циклизация невозможна [12, 14].

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

Таким образом, целью нашего исследования явилось усовершенствование способа получения

Схема 2.



солей тетразиния и тетразинильных радикалов, включая производные, содержащие электроноакцепторные группы. За основу был взят метод Картицкого [16], в котором HClO_4 была заменена на $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, а L-аскорбиновая кислота – на D-глюкозу. Предполагалось, что использование более сильной трифторметансульфоновой кислоты позволит облегчить образование солей тетразиния, а замена L-аскорбиновой кислоты на D-глюкозу – исключить наличие кислоты в реакционной среде, поскольку тетразинильные радикалы способны реагировать как с сильными, так и со слабыми кислотами [1]; использование такого мягкого восстановителя, как D-глюкоза, позволит избежать дальнейшего восстановления образовавшихся тетразинильных радикалов.

Фенилгидразоны **2а–в** получены конденсацией альдегидов **1а–в** с гидрохлоридом фенилгидразина с выходом 60–90% по литературным методикам, их константы соответствуют литературным данным. Формазаны **5а–и** получали по стандартной процедуре, описанной в работе [11] (схема 2).

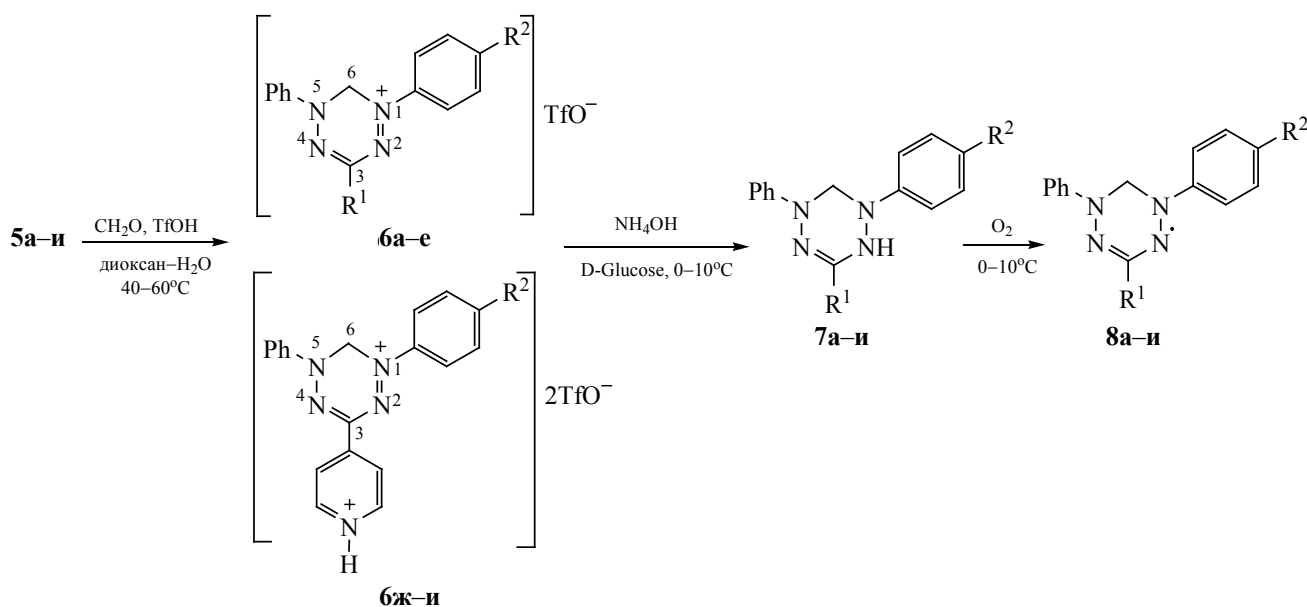
Соединения **5а–и** охарактеризованы данными УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и данными элементного анализа. Во всех формазанах, кроме соединений **5б, д, з** ($R^2 = \text{NO}_2$), имеется внутримолекулярная водородная связь между атомом N^1 и атомом водорода у N^5 , что подтверждается особен-

ностями УФ, ИК и ЯМР ^1H спектров. Так, например, в ИК спектрах на наличие хелатных структур с внутримолекулярной водородной связью указывает полоса поглощения связи $\text{C}=\text{N}$ при $1500\text{--}1510\text{ см}^{-1}$, а также слабая полоса поглощения связи $\text{N}\text{--}\text{H}$ при $3020\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ [17, 18]. В спектрах ЯМР ^1H наблюдается сдвиг сигнала группы NH в слабое поле (15–16 м. д.), что также является характерным для хелатных структур [18].

Трифлаты тетразиния **6а–и** получали при обработке формазанов **5а–з** в диоксане формалином в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (схема 3).

Реакцию проводили при 60°C , контролируя ход реакции по исчезновению пятна исходного формазана по ТСХ, а также по изменению окраски реакционной смеси. В большинстве случаев реакция заканчивалась через 5–6 ч, за исключением формазанов **5б, д, з** ($R^2 = \text{NO}_2$), для которых требовалось более продолжительное нагревание в течение 35–48 ч. Трифлаты тетразиния **6а–и** выделены в индивидуальном виде, охарактеризованы методами УФ, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. По внешнему виду соединения **6а–и** 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 **6а–и** имеются три максимума поглощения в интервалах 230–280,

Схема 3.



R¹ = 4-NO₂C₆H₄ (а-в), 3-NO₂C₆H₄ (г-е), 4-C₃H₄N (ж-и); R² = CH₃ (а, г, ж), NO₂ (б, д, з), Br (в, е, и).

390–450 и 540–590 нм. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N (1600–1590 см⁻¹), N=N (1490–1510 см⁻¹) и интенсивные полосы поглощения, характерные для трифлат-аниона: асимметричное колебание связи S=O при 1220–1240 см⁻¹, колебание CF₃-группы при 1160–1170 см⁻¹, симметричное колебание связи S=O при 1020–1050 см⁻¹ и деформационные колебания CF₃-группы 760–770 см⁻¹ [19]. 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 4.38–4.76 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C соединений **6а-и** имеются сигналы ароматических атомов углерода в области 125–143 м. д., сигнал углерода СН₂-группы в области 68.1–70.2 м. д., а также квартетные сигналы трифторметильной группы в области 120–125 м. д. (J ~ 325 Гц).

Тетразинильные радикалы **8а-и** получали без выделения соответствующих трифлатов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **6а-и** и 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов **7а-и**. Для этого соли тетразиния **6а-и** после экстрагирования из реакци-

онной смеси этилацетатом сразу обрабатывали водным раствором D-глюкозы в присутствии NH₄OH (схема 3). Данная реакция сопровождалась постепенным изменением цвета: в большинстве случаев с темно-фиолетового на изумрудно-зеленый.

Все тетразинильные радикалы **8а-и** были выделены в индивидуальном виде с помощью флэш-хроматографии, охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР спектроскопии. Соединения **8а-и** представляют собой мелко-кристаллические вещества темно-зеленого цвета, кроме динитропроизводных **8б** и **8д**, имеющих темно-коричневую окраску. В ИК спектрах всех тетразинилов **8а-и** присутствует полоса колебаний в области ~1150–1160 нм, характерная для тетразинильного фрагмента [1]. Бензольные растворы радикалов **8а-и** дают устойчивые во времени спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий, что обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя атомами азота тетразинового кольца [1].

Таким образом, реакция 1,3,5-триарилформазанов с формальдегидом в присутствии трифторметансульфоновой кислоты приводит к образованию соответствующих трифла-

тов 3-арил(пиридинил)-5-фенил-1-(4-*R*-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния, из которых при действии D-глюкозы в присутствии NH₄OH и кислорода воздуха получены соответствующие тетразинильные радикалы. Предложенным методом удалось получить соли тетразиния и тетразинильные радикалы с акцепторными ароматическими заместителями у атомов N¹ и C³, которые, как показал анализ литературы, невозможно получить по известным методикам [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: 4-нитробензальдегид **1a** (99%, CAS 555-16-8), 3-нитробензальдегид **1b** (99%, CAS 99-61-6), 4-пиридинкарбальдегид **1в** (99%, CAS 872-85-5), *n*-толуидин **2a** (99%, CAS 106-49-0), 4-нитроанилин **2b** (99%, CAS 100-01-6), 4-броманилин **2в** (99%, CAS 106-40-1), трифторметансульфоновая кислота (99%, CAS 1493-13-6) (50%), гидрохлорид фенилгидразина (99%, CAS 59-88-1) производства «Sigma-Aldrich», а также водные растворы формальдегида (35%) и гидроксида аммония (25%) (АО «Вектон»). Диоксан, ДМФА, метанол, бензол предварительно очищали перегонкой.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) при 400 и 100 МГц соответственно с использованием CDCl₃ (**5a–и**) или DMSO-*d*₆ (**6a–з**) в качестве растворителя. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс», Россия). УФ спектры получены на двулучевом УФ-ВИД спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) в метаноле (**5a–и**, **6a–и**) или бензоле (**8a–и**). Спектры ЭПР регистрировали для бензольных растворов на ЭПР-спектрометре PS 100.X (Advanced analytical instruments) при комнатной температуре на частоте 9.3 ГГц. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–этилацетат, 3:1, проявление в иодной камере или УФ светом. Флэш-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 ана-

лизатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

Фенилгидразоны **2a–в** получали по методике, аналогичной приведенной в работе [11]. Температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными. Формазаны **5a–и** получали по методике, аналогичной приведенной в работе [11].

3-(4-Нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (5a) получали из 0.965 г соединения **2a**. Выход 0.942 г (65.7%), т. пл. 185–188°C (ДМФА–пиридин–H₂O) (т. пл. 188–190°C [20]), вещество темно-красного цвета. Спектральные данные идентичны опубликованным ранее [20].

1,3-Бис(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (5b) получали из 0.86 г соединения **2a**. Выход 1.12 г (71.8%), т. пл. 237–239°C (разл.) (ДМФА–пиридин–H₂O) (т. пл. 209°C [20]), вещество красно-коричневого цвета. Спектральные данные идентичны опубликованным ранее [20].

1-(4-Бромфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (5в) получали из 0.86 г соединения **2a**. Выход 1.24 г (73.0%), т. пл. 224–226°C (ДМФА–пиридин–H₂O) (т. пл. 228–230°C [21]), вещество темно-красного цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3320 (N–H), 3031 (N–H), 1655 (C=C), 1601 (C=N), 1505 о. с [v_{as}(NO₂)], 1455 (N=N), 1334 о. с [v_s(NO₂)], 1242, 1065, 677 (C–Br). УФ спектр, λ_{\max} , нм: 236, 390, 488. Спектр ЯМР ¹H идентичен опубликованному ранее [21]. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 114.9 (2C_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 124.1 (3C_{Ar}), 124.6 (2C_{Ar}), 126.5 (2C_{Ar}), 129.0 (2C_{Ar}), 132.2 (2C_{Ar}), 136.5 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 148.9 (C_{Ar}), 152.3 (C_{Ar}), 155.4 (N=C=N).

3-(3-Нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (5г) получали из 0.86 г соединения **2b**. Выход 1.026 г (71.4%), т. пл. 155–156°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3322 (N–H), 3040 (N–H), 2944, 1595 с (C=N), 1504 о. с [v_{as}(NO₂)], 1450 (N=N), 1333 о. с [v_s(NO₂)], 1229, 980. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 230, 265, 279, 310, 492. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.38 с (3H, CH₃), 6.85 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.23 т (2H_{Ar}, *J* 6.8 Гц), 7.46–7.55 м (4H_{Ar}), 7.77–7.85 м (1H_{Ar}), 7.92–7.99 м (1H_{Ar}), 8.00–8.07 м (1H_{Ar}), 8.35–8.42 м (1H_{Ar}), 8.61 т (1H_{Ar}, *J* 2.1 Гц), 15.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 21.6 (CH₃), 114.9 (2C_{Ar}), 121.2 (C_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 123.0 (2C_{Ar}),

125.5 ($2C_{Ar}$), 128.9 ($3C_{Ar}$), 129.2 (C_{Ar}), 129.9 ($2C_{Ar}$), 130.2 (C_{Ar}), 132.7 (C_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 144.2 (C_{Ar}), 148.3 (C_{Ar}), 150.1 (C_{Ar}), 155.7 (N–C=N). Найдено, %: C 66.87; H 4.79; N 19.51. $C_{20}H_{17}N_5O_2$. Вычислено, %: C 66.84; H 4.77; N 19.49.

3-(3-Нитрофенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (5д) получали из 0.86 г соединения **2б**. Выход 1.16 г (74.1%), т. пл. 213–214°C (разл.) (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество красно-коричневого цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3322 (N–H), 3041 (N–H), 1665 (C=C), 1592 (C=N), 1506 о. с [$\nu_{as}(NO_2)$], 1458 (N=N), 1335 о. с [$\nu_s(NO_2)$], 1231, 1108, 854. УФ спектр, λ_{max} , нм: 234, 379, 476. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 6.84 т (1H, H_{Ar} , J 6.8 Гц), 7.23 т ($2H_{Ar}$, J 7.1 Гц), 7.75–7.87 м ($1H_{Ar}$), 7.92–7.99 м ($4H_{Ar}$), 8.01–8.07 м ($1H_{Ar}$), 8.28 д ($2H_{Ar}$, J 7.9 Гц), 8.35–8.41 м ($1H_{Ar}$), 8.62 т ($1H_{Ar}$, J 2.1 Гц), 15.31 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 114.9 ($2C_{Ar}$), 121.2 (C_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 127.8 ($2C_{Ar}$), 128.4 ($2C_{Ar}$), 128.9 (C_{Ar}), 129.0 ($2C_{Ar}$), 129.2 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 132.6 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 148.3 (C_{Ar}), 153.1 (C_{Ar}), 158.2 (N–C=N). Найдено, %: C 58.41; H 3.67; N 21.51. $C_{19}H_{14}N_6O_4$. Вычислено, %: C 58.46; H 3.62; N 21.53.

1-(4-Бромфенил)-3-(3-нитрофенил)-5-фенилформазан (5е) получали из 0.86 г соединения **2б**. Выход 1.26 г (74.1%), т. пл. 199–201°C (разл.) (ДМФА–пиридин– H_2O) (т. пл. 176–178°C [22]), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 235, 389, 492. Спектры ИК и ЯМР 1H идентичны опубликованным ранее [22]. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 114.9 ($2C_{Ar}$), 121.2 (C_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 124.1 ($3C_{Ar}$), 128.9 ($3C_{Ar}$), 129.2 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 132.2 ($2C_{Ar}$), 132.6 (C_{Ar}), 143.8 (C_{Ar}), 147.7 (C_{Ar}), 150.8 (C_{Ar}), 154.7 (N–C=N).

3-(Пиридинил-4)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (5ж) получали из 0.43 г соединения **2в**. Выход 0.78 г (61.8%), т. пл. 175–177°C (ДМФА–пиридин– H_2O) (т. пл. 176–177°C [23]), вещество красно-коричневого цвета. ИК спектр, ν , cm^{-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. УФ спектр, λ_{max} , нм: 243, 281, 327, 476. Спектр ЯМР 1H идентичен опубликованному ранее [23]. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 22.1 (CH_3), 114.9 ($2C_{Ar}$), 119.0 ($2C_{Ar}$), 121.6 (C_{Ar}), 123.3 ($2C_{Ar}$), 129.1 ($2C_{Ar}$), 129.9 ($2C_{Ar}$), 138.2 (C_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 149.7 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 150.8 (C_{Ar}), 159.4 (N–C=N).

1-(4-Нитрофенил)-3-(пиридинил-4)-5-фенилформазан (5з) получали из 0.43 г соединения **2в**. Выход 0.78 г (61.8%), т. пл. 232–235°C (разл.) (ДМФА–пиридин– H_2O) (т. пл. 232–235°C [23]), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 242, 267, 302, 445. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3334 (N–H), 3028 (N–H), 1641 (C=C), 1590, 1567 (C=N), 1506 о. с [$\nu_{as}(NO_2)$], 1480, 1456 (N=N), 1336 о. с [$\nu_s(NO_2)$], 1236, 1095 с. Спектр ЯМР 1H идентичен опубликованному ранее [23]. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 114.9 ($2C_{Ar}$), 119.0 ($2C_{Ar}$), 121.6 ($2C_{Ar}$), 122.8 ($2C_{Ar}$), 124.8 ($2C_{Ar}$), 129.0 ($2C_{Ar}$), 138.2 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 147.8 (C_{Ar}), 150.9 ($2C_{Ar}$), 155.3 (C_{Ar}), 159.7 (N–C=N).

1-(4-Бромфенил)-3-(пиридинил-4)-5-фенилформазан (5и) получали из 0.43 г соединения **2в**. Выход 0.98 г (64.4%), т. пл. 227–229°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество темно-красного цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3325 (N–H), 3028 (N–H), 1641 (C=C), 1592, 1565 (C=N), 1520 с (C=N), 1490, 1458 (N=N), 1245, 1099 с, 803, 681 (C–Br). УФ спектр, λ_{max} , нм: 247, 265, 298, 475. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 6.97 т ($1H_{Ar}$, J 6.9 Гц), 7.26 т ($2H_{Ar}$, J 7.1 Гц), 7.70–7.88 м ($6H_{Ar}$), 7.95 д ($2H_{Ar}$, J 7.6 Гц), 8.73 д ($2H_{Ar}$, J 4.4 Гц), 15.22 с (H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 114.9 ($2C_{Ar}$), 119.1 ($2C_{Ar}$), 121.6 (C_{Ar}), 124.1 ($2C_{Ar}$), 124.2 (C_{Ar}), 129.0 ($2C_{Ar}$), 132.2 ($2C_{Ar}$), 136.2 (C_{Ar}), 143.1 (C_{Ar}), 148.1 ($2C_{Ar}$), 150.2 (C_{Ar}), 153.7 (N–C=N). Найдено, %: C 56.83; H 3.70; N 18.44. $C_{18}H_{14}BrN_5$. Вычислено, %: C 56.86; H 3.71; N 18.42.

Общая методика синтеза трифлатов тетразиния ба–и. К перемешиваемому раствору 0.001 моль формазана **5а–и** в 40 мл диоксана добавляли 6 мл формальдегида (37%), затем добавляли 0.4 мл CF_3SO_3H . Реакционную смесь перемешивали при 60°C до полного исчезновения исходного формазана (контроль ТСХ). При этом реакционная смесь меняла свой цвет с темно-вишневого на темно-синий или темно-фиолетовый. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 60 мл этилацетата и промывали охлажденным до 0°C насыщенный 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 .

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

чали из 0.359 г соединения **5а**. Продолжительность реакции – 5 ч. Выход 0.287 г (55.1%), т. пл. 239–240°C (разл.), вещество темно-синего цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C), 1585 (C=N), 1504 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1490 (N=N), 1335 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1257 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{S=O})]$, 1221, 1168, 1037 с $[\nu_{\text{s}}(\text{S=O})]$, 765 $[\delta(\text{CF}_3)]$, 639 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 273, 405, 567. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.40 с (3H, CH₃), 5.79 с (2H, CH₂), 6.83 д (2H_{Ar}, J 8.2 Гц), 6.98–7.06 м (1H_{Ar}), 7.32–7.45 м (6H_{Ar}), 8.16 д (2H_{Ar}, J 7.2 Гц), 8.54 д (2H_{Ar}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 21.28 (CH₃), 65.46 (CH₂), 117.2 (2C_{Ar}), 117.8 к (CF₃, J 320.2 Гц), 122.7 (2C_{Ar}), 123.6 (2C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 129.1 (2C_{Ar}), 129.6 (2C_{Ar}), 133.6 (2C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 145.9 (C_{Ar}), 149.1 (C_{Ar}), 156.0 (N–C=N). Найдено, %: С 50.69; Н 3.50; N 13.45. C₂₂H₁₈F₃N₅O₅S. Вычислено, %: С 50.67; Н 3.48; N 13.43.

Трифлат 1,3-бис(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (6б) получали из 0.390 г соединения **5б**. Продолжительность реакции – 48 ч. Выход 0.331 г (59.9%), т. пл. 222–225°C (разл.), вещество черно-синего цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1589 (C=N), 1509 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1489 (N=N), 1339 о. с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1267 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{S=O})]$, 1216, 1171, 1039 с $[\nu_{\text{s}}(\text{S=O})]$, 759 $[\delta(\text{CF}_3)]$, 646 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 268, 418, 570. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.74 с (2H, CH₂), 6.88 д (2H_{Ar}, J 7.4 Гц), 6.99–7.06 м (1H_{Ar}), 7.32–7.42 м (4H_{Ar}), 8.17 д (2H_{Ar}, J 7.2 Гц), 8.34 д (2H_{Ar}, J 7.4 Гц), 8.53 д (2H_{Ar}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 65.47 (CH₂), 117.5 (2C_{Ar}), 117.9 к (CF₃, J 320.2 Гц), 122.8 (2C_{Ar}), 123.6 (2C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 129.1 (4C_{Ar}), 129.6 (2C_{Ar}), 137.9 (2C_{Ar}), 145.9 (C_{Ar}), 146.3 (C_{Ar}), 149.0 (C_{Ar}), 152.5 (C_{Ar}), 156.0 (N–C=N). Найдено, %: С 45.69; Н 2.76; N 15.26. C₂₁H₁₅F₃N₆O₇S. Вычислено, %: С 45.66; Н 2.74; N 15.21.

Трифлат 1-(4-бромфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (6в) получали из 0.424 г соединения **5в**. Продолжительность реакции – 6 ч. Выход 0.395 г (67.5%), т. пл. 245–246°C (разл.), вещество темно-фиолетового цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1646 (C=C), 1583 (C=N), 1503 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1493 (N=N), 1331 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1265 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{S=O})]$, 1221, 1168, 1035 с $[\nu_{\text{s}}(\text{S=O})]$, 765 $[\delta(\text{CF}_3)]$, 678 (C–Br), 646 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 272, 423, 578. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6),

δ , м. д.: 5.68 с (2H, CH₂), 6.47 д (2H_{Ar}, J 7.4 Гц), 6.98–7.06 м (1H_{Ar}), 7.32–7.41 м (4H_{Ar}), 7.75 д (2H_{Ar}, J 7.4 Гц), 8.16 д (2H_{Ar}, J 7.2 Гц), 8.53 д (2H_{Ar}, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 65.49 (CH₂), 117.4 (2C_{Ar}), 117.9 к (CF₃, J 320.2 Гц), 123.6 (2C_{Ar}), 124.1 (2C_{Ar}), 124.9 (C_{Ar}), 128.7 (2C_{Ar}), 129.1 (2C_{Ar}), 129.6 (2C_{Ar}), 133.6 (2C_{Ar}), 136.4 (2C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 145.9 (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 149.1 (C_{Ar}), 156.0 (N–C=N). Найдено, %: С 43.08; Н 2.59; N 11.92. C₂₁H₁₅BrF₃N₅O₅S. Вычислено, %: С 43.02; Н 2.58; N 11.94.

Трифлат 3-(3-нитрофенил)-1-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (6г) получали из 0.359 г соединения **5д**. Продолжительность реакции – 5 ч. Выход 0.287 г (55.1%), т. пл. 239–240°C (разл.), вещество темно-синего цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1651 (C=C), 1592 (C=N), 1508 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1489 (N=N), 1337 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1263 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{S=O})]$, 1219, 1167, 1032 с $[\nu_{\text{s}}(\text{S=O})]$, 765 $[\delta(\text{CF}_3)]$, 646 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 270, 393, 559. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.38 с (3H, CH₃), 5.76 с (2H, CH₂), 6.79 д (2H_{Ar}, J 8.2 Гц), 6.98–7.05 м (1H_{Ar}), 7.31–7.46 м (6H_{Ar}), 7.86–7.96 м (H_{Ar}), 8.31–8.41 м (2H_{Ar}), 8.81 т (H_{Ar}, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 21.3 (CH₃), 65.5 (CH₂), 117.5 (2C_{Ar}), 117.9 к (CF₃, J 320.2 Гц), 122.2 (C_{Ar}), 122.7 (2C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 129.5 (2C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 133.7 (2C_{Ar}), 134.9 (C_{Ar}), 135.7 (C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 145.9 (C_{Ar}), 149.5 (C_{Ar}), 156.0 (N–C=N). Найдено, %: С 50.69; Н 3.50; N 13.45. C₂₂H₁₈F₃N₅O₅S. Вычислено, %: С 50.67; Н 3.48; N 13.43.

Трифлат 3-(3-нитрофенил)-1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (6д) получали из 0.390 г соединения **5д**. Продолжительность реакции – 48 ч. Выход 0.331 г (59.9%), т. пл. 222–225°C (разл.), вещество черно-синего цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1652 (C=C), 1590 (C=N), 1507 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1492 (N=N), 1335 о. с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1271 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{S=O})]$, 1226, 1179, 1039 с $[\nu_{\text{s}}(\text{S=O})]$, 765 $[\delta(\text{CF}_3)]$, 646 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 274, 408, 566. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.77 с (2H, CH₂), 6.73 д (2H_{Ar}, J 8.2 Гц), 6.99–7.06 м (1H_{Ar}), 7.32–7.40 м (4H_{Ar}), 7.87–7.95 м (H_{Ar}), 8.30–8.41 м (2H_{Ar}), 8.82 т (H_{Ar}, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 65.5 (CH₂), 117.5 (2C_{Ar}), 117.9 к (CF₃, J 320.2 Гц), 122.1 (C_{Ar}), 122.8 (2C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 129.2 (2C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}),

133.4 (C_{Ar}), 134.9 ($2C_{Ar}$), 145.9 (C_{Ar}), 146.3 (C_{Ar}), 149.5 (C_{Ar}), 152.5 (C_{Ar}), 156.0 (N=C=N). Найдено, %: С 45.69; Н 2.76; N 15.26. $C_{21}H_{15}F_3N_6O_7S$. Вычислено, %: С 45.66; Н 2.74; N 15.21.

Трифлат 1-(4-бромфенил)-3-(3-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (6е) получали из 0.424 г соединения **5е**. Продолжительность реакции – 6 ч. Выход 0.395 г (67.5%), т. пл. 245–246°C (разл.), вещество темно-фиолетового цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1644 (C=C), 1590 (C=N), 1502 с [$\nu_{as}(NO_2)$], 1495 (N=N), 1332 с [$\nu_s(NO_2)$], 1247 о. с [$\nu_{as}(S=O)$], 1216, 1173, 1034 с [$\nu_s(S=O)$], 761 [$\delta(CF_3)$], 678 (C–Br), 643 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 278, 421, 572. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.76 с (2H, CH_2), 6.65 д (2H $_{Ar}$, J 8.2 Гц), 6.98–7.05 м (1H $_{Ar}$), 7.32–7.40 м (4H $_{Ar}$), 7.75 д (2H $_{Ar}$, J 8.2 Гц), 7.87–7.94 м (H $_{Ar}$), 8.31–8.40 м (2H $_{Ar}$), 8.82 т (H $_{Ar}$, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 65.6 (CH_2), 117.5 ($2C_{Ar}$), 117.8 к (CF_3 , J 320.2 Гц), 122.1 (C_{Ar}), 124.1 ($2C_{Ar}$), 124.9 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 129.6 ($3C_{Ar}$), 133.4 (C_{Ar}), 134.9 (C_{Ar}), 136.3 ($2C_{Ar}$), 145.9 (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 149.5 (C_{Ar}), 155.9 (N=C=N). Найдено, %: С 43.08; Н 2.59; N 11.92. $C_{21}H_{15}BrF_3N_5O_5S$. Вычислено, %: С 43.02; Н 2.58; N 11.94.

Бис(трифлат) 3-(пиридиний-1-ил-4)-1-(*n*-толил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (6ж) получали из 0.315 г соединения **5ж**. Продолжительность реакции – 10 ч. Выход 0.365 г (58.1%), т. пл. 214–215°C (разл.), вещество черно-синего цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662 (C=C), 1590 (C=N), 1492 (N=N), 1244 о. с [$\nu_{as}(S=O)$], 1212, 1177, 1036 с [$\nu_s(S=O)$], 766 [$\delta(CF_3)$], 642 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 280, 441, 589. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.36 с (3H, CH_3), 5.77 с (2H, CH_2), 6.71 д (2H $_{Ar}$, J 8.2 Гц), 6.97–7.05 м (1H $_{Ar}$), 7.32–7.44 м (6H $_{Ar}$), 8.74 д (2H $_{Ar}$, J 2.0 Гц), 9.49–9.54 м (2H $_{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 21.2 (CH_3), 65.5 (CH_2), 117.5 ($2C_{Ar}$), 117.9 к (2C, CF_3 , J 320.2 Гц), 122.7 ($2C_{Ar}$), 127.8 ($2C_{Ar}$), 128.7 (C_{Ar}), 129.5 ($2C_{Ar}$), 133.6 ($2C_{Ar}$), 135.7 (C_{Ar}), 137.2 (C_{Ar}), 143.1 ($2C_{Ar}$), 145.4 (C_{Ar}), 145.9 (C_{Ar}), 156.6 (N=C=N). 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 (6з) получали из 0.346 г соединения **5з**. Продолжительность реакции – 48 ч. Выход

0.322 г (48.9%), т. пл. 235–237°C (разл.), вещество черно-фиолетового цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1649 (C=C), 1590 (C=N), 1503 с [$\nu_{as}(NO_2)$], 1488 (N=N), 1332 с [$\nu_s(NO_2)$], 1247 о. с [$\nu_{as}(S=O)$], 1216, 1173, 1034 с [$\nu_s(S=O)$], 761 [$\delta(CF_3)$], 643 (C–F). УФ спектр, λ_{max} , нм: 273, 436, 580. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.76 с (2H, CH_2), 6.72 д (2H $_{Ar}$, J 7.8 Гц), 6.98–7.06 м (1H $_{Ar}$), 7.33–7.40 м (4H $_{Ar}$), 8.35 д (2H $_{Ar}$, J 7.8 Гц), 8.73 д (2H $_{Ar}$, J 2.0 Гц), 9.48–9.55 м (2H $_{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 65.4 (CH_2), 117.5 ($2C_{Ar}$), 118.0 к (2C, CF_3 , J 320.2 Гц), 122.8 ($2C_{Ar}$), 127.7 ($2C_{Ar}$), 128.7 (C_{Ar}), 129.2 ($2C_{Ar}$), 129.6 ($2C_{Ar}$), 137.2 (C_{Ar}), 143.1 ($2C_{Ar}$), 145.9 (C_{Ar}), 146.3 (C_{Ar}), 152.4 (C_{Ar}), 156.6 (N=C=N). 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 (6и) получали из 0.380 г соединения **5и**. Продолжительность реакции – 10 ч. Выход 0.405 г (58.5%), т. пл. 251–252°C (разл.), вещество черно-синего цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=C), 1585 (C=N), 1485 (N=N), 1245 о. с [$\nu_{as}(S=O)$], 1220, 1171, 1038 с [$\nu_s(S=O)$], 761 [$\delta(CF_3)$], 677 (C–Br), 643 (C–F). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 5.76 с (2H, CH_2), 6.68 д (2H $_{Ar}$, J 8.2 Гц), 6.96–7.06 м (1H $_{Ar}$), 7.33–7.40 м (4H $_{Ar}$), 7.76 д (2H $_{Ar}$, J 8.2 Гц), 8.73 д (2H $_{Ar}$, J 2.0 Гц), 9.50–9.55 м (2H $_{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 65.4 (CH_2), 117.5 ($2C_{Ar}$), 117.9 к (2C, CF_3 , J 320.2 Гц), 124.1 ($2C_{Ar}$), 124.9 (C_{Ar}), 127.8 ($2C_{Ar}$), 128.7 (C_{Ar}), 129.6 ($2C_{Ar}$), 136.3 ($2C_{Ar}$), 137.2 (C_{Ar}), 143.1 ($2C_{Ar}$), 145.9 (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 156.6 (N=C=N). 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 тетразинилов 8а–и. К полученному по предыдущей методике органическому слою при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 0.9 г (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 до 30 мин, контролируя по ТСХ исчезновение трифлата 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **6а–и**. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3×20 мл) и сушили

безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя, полученный остаток очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле, элюент – гексан–этилацетат, 10–6:1.

6-(4-Нитрофенил)-4-фенил-2-(*n*-толил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8а) получали из 0.359 г соединения **5а**. Выход 0.156 г (41.9%), т. пл. 151–152°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2871, 1665 (C=C), 1565 (C=N), 1514 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1494 (N=N), 1335 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1267, 1143, 752. УФ спектр, λ_{max} , нм: 285, 337, 419, 717. Спектр ЭПР: 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. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 67.73; Н 4.87; N 18.81.

2,6-Бис(4-нитрофенил)-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8б) получали из 0.390 г соединения **5б**. Выход 0.156 г (38.7%), т. пл. 142–144°C (гексан–этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2865, 1590 (C=N), 1512 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1497 (N=N), 1340 о. с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1207, 1153. УФ спектр, λ_{max} , нм: 410, 740. Спектр ЭПР: 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-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8в) получали из 0.424 г соединения **5в**. Выход 0.191 г (43.7%), т. пл. 186–187°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2871, 1665 (C=C), 1565 (C=N), 1514 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1494 (N=N), 1335 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1267, 1143, 752, 678 (C–Br). УФ спектр, λ_{max} , нм: 415, 726. Спектр ЭПР: 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)-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8г) получали из 0.359 г соединения **5г**. Выход 0.162 г (43.5%), т. пл. 147–148°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2869, 1664 (C=C), 1561 (C=N), 1518 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1490 (N=N), 1338 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1261, 1139, 756. УФ спектр, λ_{max} , нм: 412, 705. Спектр ЭПР: 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. Най-

дено, %: 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-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8д) получали из 0.390 г соединения **5д**. Выход 0.156 г (38.7%), т. пл. 142–144°C (гексан–этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2869, 1592 (C=N), 1515 о. с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1496 (N=N), 1338 о. с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1205, 1145. УФ спектр, λ_{max} , нм: 410, 740. Спектр ЭПР: 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-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8е) получали из 0.424 г соединения **5е**. Выход 0.191 г (43.7%), т. пл. 186–187°C (гексан–этилацетат), вещество зелено-коричневого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2876, 1658 (C=C), 1561 (C=N), 1516 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1499 (N=N), 1333 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1248, 1147, 761, 673 (C–Br). УФ спектр, λ_{max} , нм: 421, 725. Спектр ЭПР: 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)-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8ж) получали из 0.315 г соединения **5ж**. Выход 0.162 г (43.5%), т. пл. 139–140°C (гексан–этилацетат), вещество темно-оранжевого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3094, 2864, 1664 (C=C), 1578 (C=N), 1552, 1490 (N=N), 1266, 1141, 753. УФ спектр, λ_{max} , нм: 422, 683. Спектр ЭПР: 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-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8з) получали из 0.322 г соединения **5з**. Выход 0.156 г (38.7%), т. пл. 146–147°C (гексан–этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2869, 1592 (C=N), 1552, 1517 с $[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$, 1493 (N=N), 1339 с $[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$, 1212, 1142. УФ спектр, λ_{max} , нм: 410, 740. Спектр ЭПР: 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. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 63.50; Н 4.21; N 23.39.

2-(4-Бромфенил)-6-(пиридин-4-ил)-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-ил (8и) получали из 0.380 г соединения **5и**. Выход 0.191 г (43.7%), т. пл. 186–187°C (гексан–этилацетат), вещество зелено-коричневого цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2876, 1658 (C=C), 1592 (C=N), 1555, 1502 (N=N), 1248, 1147, 761, 673 (C–Br). УФ спектр, λ_{max} , нм: 421, 725. Спектр ЭПР: 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. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_5$. Вычислено, %: С 58.03; Н 3.84; N 17.81.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Саврасов Константин Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8727-2660>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им. Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kuhn R., Trischman H. // *Monatsh. Chem.* 1964. Vol. 95. N 2. P. 457. doi 10.1007/BF00901311
- Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. Киев: Наукова думка, 1984. 252 с.
- 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
- 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
- Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H. // *Phys. Rev. Mat.* 2019. Vol. 3. N 6. Article no. 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410
- 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
- Brook D.J.R. // *Comments Inorg. Chem.* 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
- Magnan F., Dhindsa J.S., Anghel M., Bazylewski P., Fanchini G., Gilroy J.B. // *Polymer Chem.* 2021. Vol. 12. N 18. P. 2786. doi 10.1039/d1py00217a
- 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
- Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilova R.I., Bagryanskaya I.Y., Shundrina I.K., Bogomyakov A.S., Kazantsev M.S., Postnikov P.S., Trusova M.E., Ovcharenko V.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143. N 21. P. 8164. doi 10.1021/jacs.1c02938
- 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. № 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
- Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. N 23. P. 4837. doi 10.1021/ol702163a
- Kuhn R., Neugebauer F.A., Trischmann H. // *Monatsh. Chem.* 1966. Vol. 97. N 4. P. 1280. doi 10.1007/BF00903581
- Полумбрик О.М., Сергучев Ю.А., Василькевич Н.Г. // *ЖОХ.* 1976. Т. 46. № 1. С. 160.
- Katritzky A.R., Belyakov S.A. // *Synthesis.* 1997. N 1. P. 17. doi 10.1055/s-1997-1516.
- 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
- Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г. Прогресс в химии формазанов. Синтез-свойства-применение. М.: Научный мир, 2009. 295 с.
- Turkoglu G., Akkoç S. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1211. Article ID 128028. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128028
- Сильверстейн П., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.

- 557 с.; Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. New-York: J. Wiley & Sons Inc., 2005, 512 p.
20. Das P. J., Begum J. // RSC Adv. 2015. N 5. P. 44604. doi 10.1039/c5ra06363a
21. Katritzky A.R., Belyakov S.A., Lam J.N., Durst H.D., Karpenko D.V. // Heterocycles. 1994. Vol. 39. N 1. P. 73. doi 10.3987/com-93-s(b)1
22. Bamoniri A., Mirjalili B.B.F., Moshtael-Arani N. // J. Mol. Catal. (A). 2014. Vol. 393. N 11. P. 272. doi 10.1016/j.molcata.2014.06.024
23. Frolova N.A., Vatsadze S.Z., Vetokhina N.Yu., Zavadnik V.E., Zyk N.V. // Mendeleev Commun. 2006. Vol. 16. N 5. P. 251. doi 10.1070/mc2006v016n05abeh002397

Synthesis of 3-Aryl(pyridin-4-yl)-1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium Triflates and 6-Aryl(pyridin-4-yl)-4-phenyl-2-(4-R-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazinyls

S. G. Kostryukov*, A. Sh. Kozlov, I. A. Konushkin, A. Yu. Asfandeev, K. V. Savrasov, and N. V. Yantsen

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Received January 22, 2022; revised March 30, 2022; accepted April 1, 2022

The corresponding formazans were synthesized by the reaction of phenylhydrazones of nitro-substituted benzaldehydes and 4-pyridinecarbaldehyde with arenediazonium salts obtained from *p*-substituted anilines. Formazans were converted into the corresponding 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium triflates by the action of formalin in the presence of CF₃SO₃H. When tetrazinium salts were treated with D-glucose in a weakly alkaline medium (NH₄OH) in the presence of atmospheric oxygen, stable tetrazinyl radicals were formed. Formazans, tetrazinium triflates, and tetrazinyl radicals were isolated in the individual state and characterized by elemental analysis, IR, UV, NMR, or EPR (radicals) spectroscopy.

Keywords: formazan, 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium triflate, 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazine, 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazinyl, verdazyl radical, EPR spectroscopy