

СИНТЕЗ ТЕТРАЗИНИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ *n*-ФЕНИЛЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2023 г. С. Г. Кострюков^{1,*}, А. А. Буртасов¹, А. В. Долганов¹, А. Ш. Козлов¹,
И. А. Конушкин¹, Н. А. Малов¹, А. Д. Краснов¹, А. Ю. Асфандеев¹

¹ *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,
ул. Большевикская 68, Саранск, 430005 Россия
e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступило в редакцию 21 декабря 2022 г.
После доработки 25 февраля 2023 г.
Принято к печати 1 марта 2023 г.

Перхлораты 3,3'-(1,4-фенилен)бис[1-(4-*R*-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния] действием D-глюкозы в слабощелочной среде (NH₄OH) в присутствии кислорода воздуха были превращены в соответствующие тетразинильные бирадикалы, которые были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными циклической вольтамперометрии, элементного анализа, ИК, УФ, ЭПР спектроскопии.

Ключевые слова: 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразинийперхлорат, 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинил, вердазильный радикал, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия ЭПР

DOI: 10.31857/S0044460X23040029, **EDN:** ATFBUF

Тетразинильные радикалы (вердазилы), впервые описанные в 1964 г. Куном и Тришманом [1], продолжают привлекать внимание исследователей своей высокой химической стабильностью, структурным разнообразием и разностороннему применению [2, 3]. Так, на основе вердазильных радикалов получены координационные соединения с различными металлами [4, 5]. Интерес к металлокомплексам вердазилов обусловлен тем, что гибкость молекулярных орбиталей в вердазильном радикале позволяет настраивать молекулярные магнитные взаимодействия, а введение атома металла дает возможность значительно менять магнитное поведение лигандов и получать системы новыми свойствами [5, 6]. Бирадикальные системы перспективны благодаря наличию в них дополнительных центров координации, что позволяет использовать их для синтеза мультиспиновых структур [7–9].

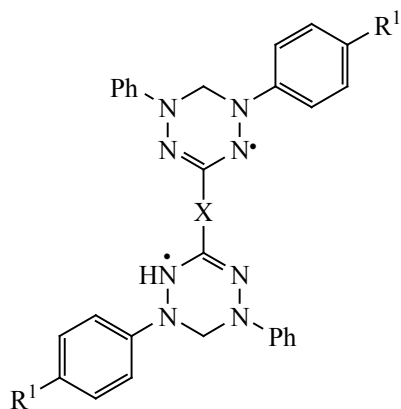
π -Сопряженные органические высокоспиновые молекулы (ди- и полирадикалы) с существенными

внутримолекулярными обменными взаимодействиями и магнитными свойствами имеют значительный потенциал для современных технологических приложений и фундаментальной науки [10]. Стабильные ди- и полирадикалы могут использоваться в качестве рабочих элементов спинтронных устройств [11, 12], многофункциональных магнитных материалов на основе молекул и квантовых машин [13], но несмотря на очевидные успехи в химии бирадикалов, стабильные на воздухе три- и полирадикалы все еще являются экзотическими соединениями.

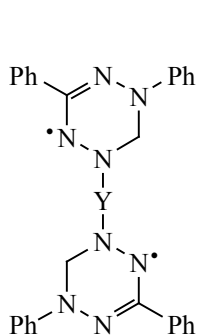
Впервые стабильные вердазильные би- и трирадикалы были получены Куном и сотр. [14] (схема 1).

В дальнейшем данные радикалы являлись объектами квантово-химических исследований [15–17] и экспериментальных исследований магнитных свойств [18, 19], а также изучалось применение одного из них в качестве бирадикального

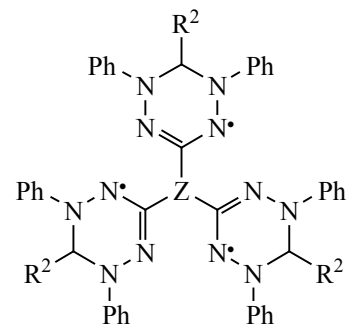
Схема 1.



$X = p\text{-C}_6\text{H}_4, m\text{-C}_6\text{H}_4; R^1 = \text{H, Me, MeO}$



$Y = 4,4'\text{-бифенил}$



$Z = 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3;$

$R^2 = \text{H, Me, Bn}$

зонда для резонансного исследования фосфолипидных мембран [20].

Следует отметить, что бирадикалы Куна с другими заместителями в настоящее время не описаны. Таким образом, было бы интересно синтезировать ряд подобных бирадикалов с различным набором заместителей, с целью исследования влияния природы заместителя, например, на их электрохимические свойства. Тем более, что ранее было показано [21], что заместители в фенольных фрагментах вердазилов Куна влияют на величину электрохимической щели, которая важным параметром, определяющим емкость аккумулятора на основе нейтральных радикалов [22].

В данной работе мы обратились к синтезу и изучению электрохимических свойств вердазильных бирадикалов, имеющих в качестве спейсера, разделяющего вердазильные фрагменты, *n*-фениленовый фрагмент. В качестве объектов исследования была выбрана серия вердазильных бирадикалов **1a–e**, различающихся заместителями в *para*-положениях фенольных фрагментов у атома N² 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинильного цикла.

Вердазильные радикалы **1a–e** получали по методике [23] из соответствующих биядерных перхлоратов тетразиния **2a–e**, синтез которых был описан ранее [24] (схема 2).

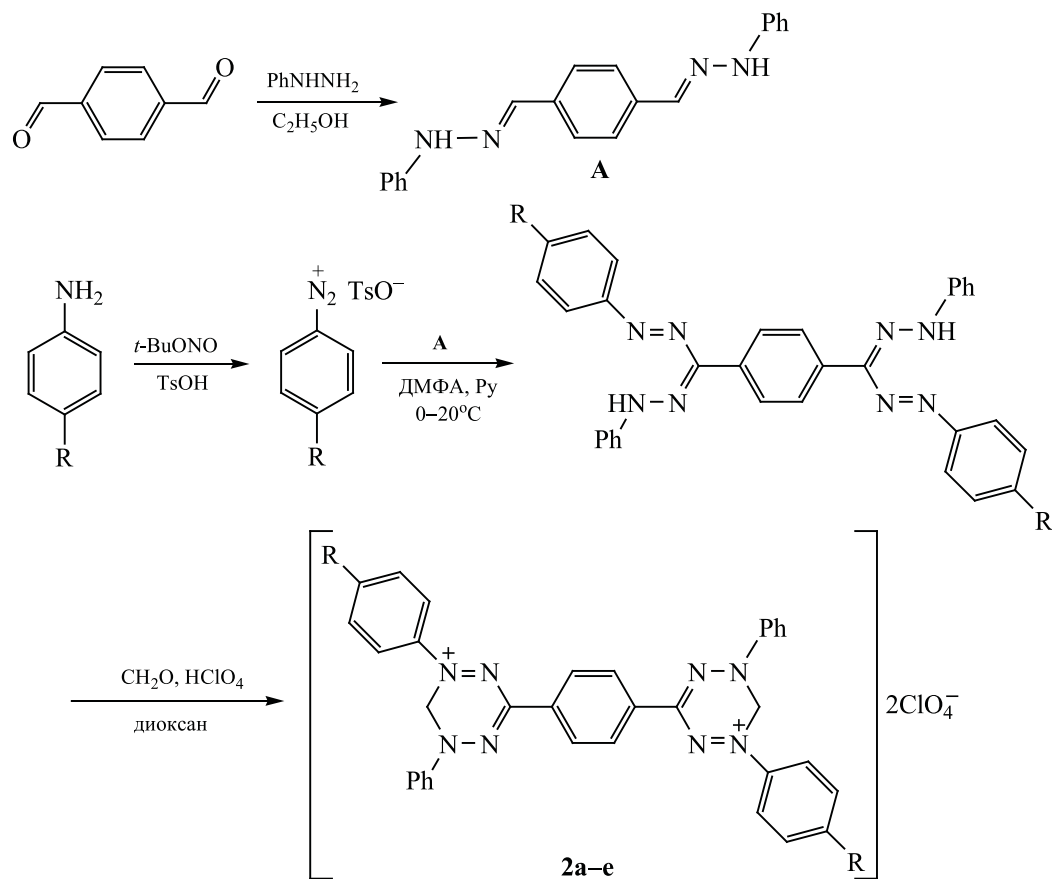
Вердазильные бирадикалы **1a–e** получали в двухфазной системе EtOAc–H₂O при действии

на суспензию перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **2a–e** D-глюкозы в присутствии NH₄OH (схема 3).

Данная реакция сопровождалась постепенным изменением цвета: в большинстве случаев с темно-фиолетового на изумрудно-зеленый, за исключением солей **2д, е**, содержащих циано- и нитрогруппы (в этих случаях цвет изменялся на коричневый). Все вердазильные бирадикалы **1a–e** были выделены в индивидуальном виде с помощью флеш-хроматографии, охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР спектроскопии. Соединения **1a–г** представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого цвета, кроме циано- (**1д**) и нитропроизводных (**1е**), имеющих темно-коричневую окраску. В ИК спектрах вердазилов **1a–e** присутствует полоса колебаний в области ~1150–1160 см⁻¹, характерная для тетразинильного фрагмента [1]. Бензольные растворы радикалов **1a–e** дают устойчивые во времени спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий, вызванным взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя атомами азота тетразинового кольца [1] (рис. 1). Бирадикальная природа соединений **1a–e** дополнительно подтверждается обнаружением слабых ЭПР сигналов отвечающих запрещенным ΔMs = 2 переходам.

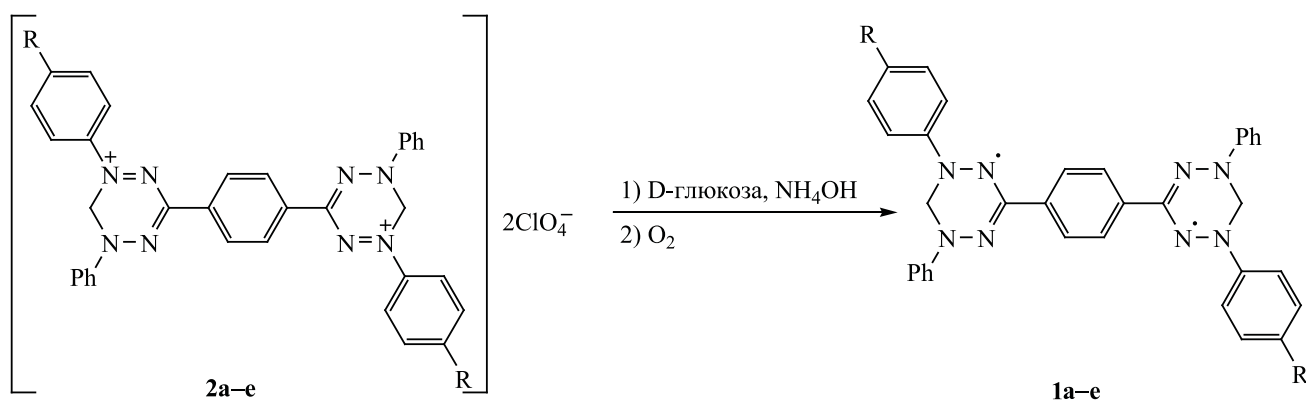
Электрохимические свойства радикалов **1a–e** исследовали методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле с использованием в каче-

Схема 2.



$\text{R} = \text{H}$ (**a**), Me (**б**), Cl (**в**), OMe (**г**), CN (**д**), NO_2 (**е**).

Схема 3.



$\text{R} = \text{H}$ (**a**), Me (**б**), Cl (**в**), OMe (**г**), CN (**д**), NO_2 (**е**).

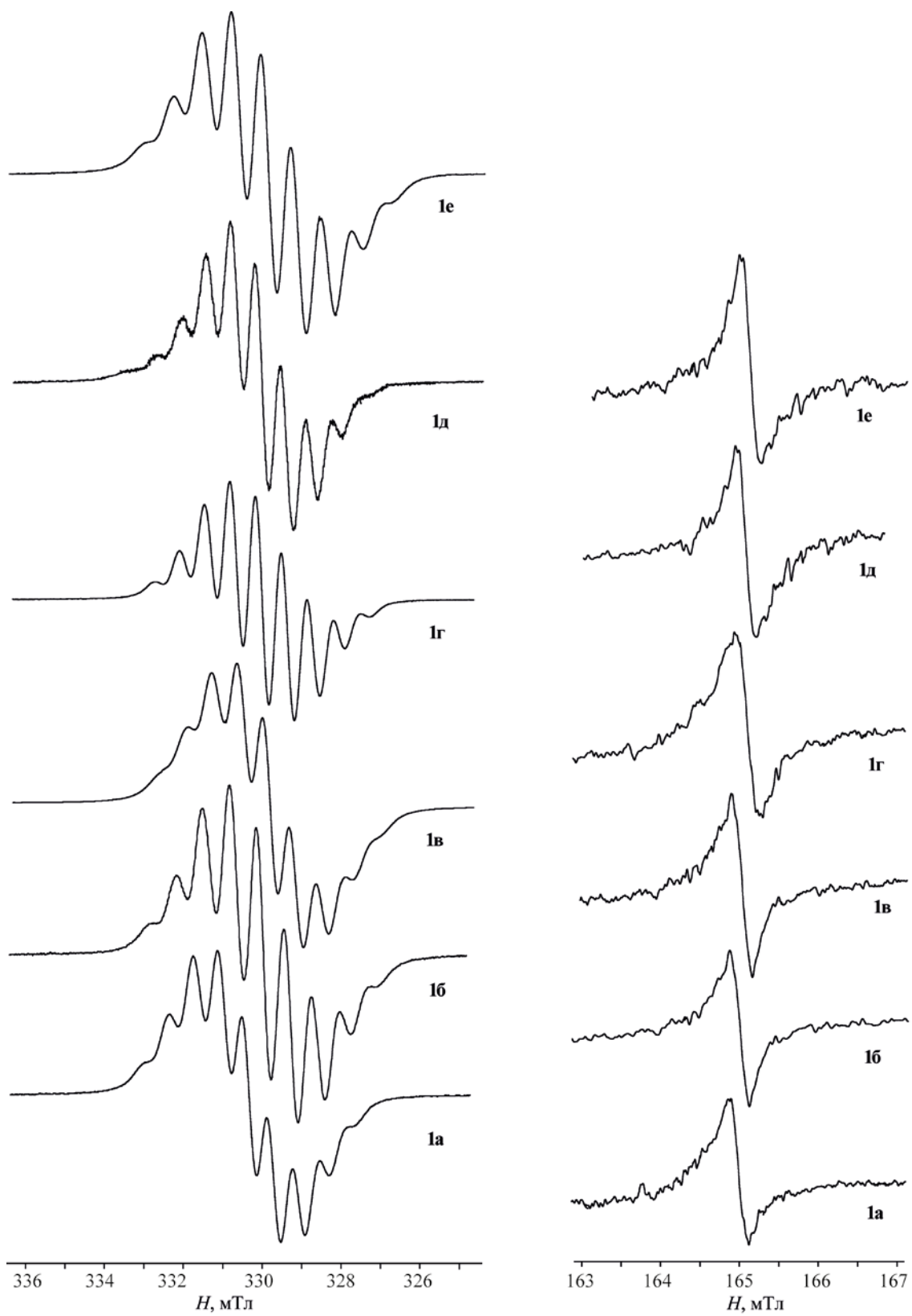


Рис. 1. Спектры ЭПР вердазилов **1a–e** в бензоле при 25°C.

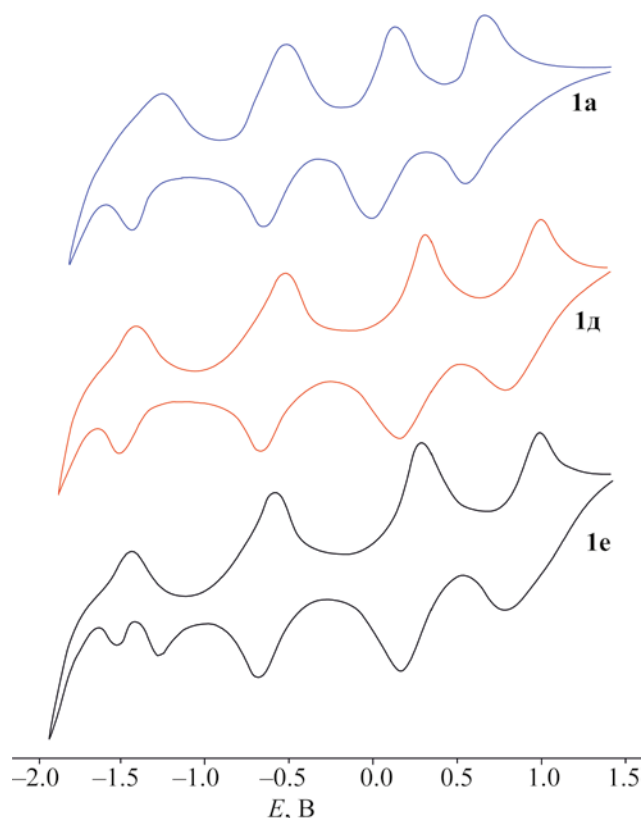


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений **1e** и **1d**. Вольтамперограммы сняты в растворе CH_3CN в присутствии фонового электролита 0.1 М. Bu_4NBF_4 со скоростью сканирования 200 мВ/с (вольтамперограммы изображены со смещением относительно оси y).

стве фонового электролита Bu_4NBF_4 . В качестве рабочего использовался платиновый электрод, вспомогательным электродом выступала – платина, а электродом сравнения – стандартный хлорид-серебряный. В случае всех радикалов, за исключением нитропроизводного **1e**, при регистрации

цикловольтамперограммы наблюдается появление обратимых волн как при окислении, так и при восстановлении. В цикловольтамперограмме бирадикалов **1a–d** наблюдается образование четырех обратимых волн, которые в анодной области соответствуют последовательному их окислению до катион-радикала **K1** и далее до дикатиона **K2**, в катодной области последовательному восстановлению бирадикала до анион-радикала **A1**, а затем до дианиона **A2** (схема 4).

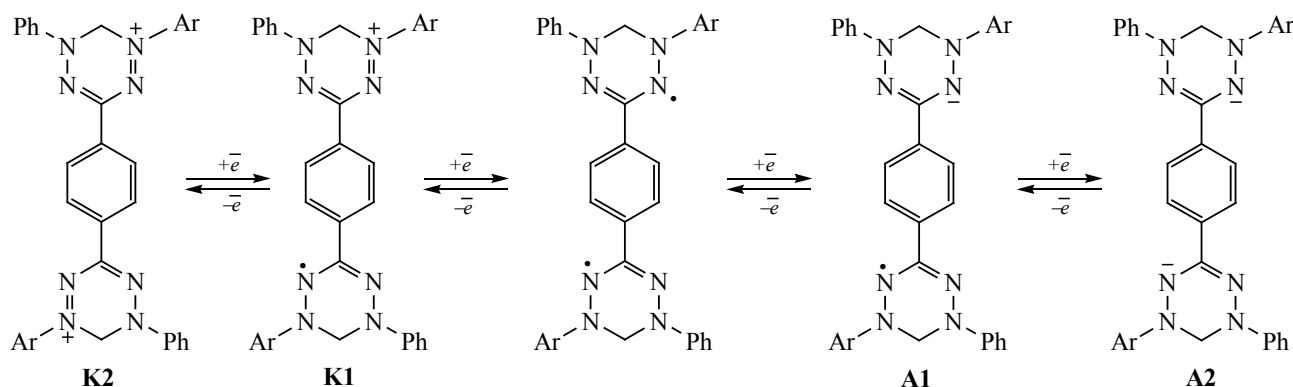
Значения первого потенциала окисления вердазилов **1a–d** находятся в диапазоне от 0.05 до 0.22 В, второго потенциала окисления – от 0.59 до 0.89 В ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$). Значения первого потенциала восстановления – от –0.50 до –0.59 В и второго потенциала – от –1.08 до –1.51 В ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$) (рис. 2).

Как видно из табл. 1, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца положения 2 сильнее влияет на процесс окисления и значительно меньше – на процесс восстановления. Так, донорные заместители практически не влияют на процесс окисления, так как имеет место увеличение $E_{\text{ox1}}^{1/2}$ для соединения **1b** (Me) на 0.04 В и для соединения **1g** (OMe) на 0.08 В по сравнению с вердазилом **1a**. Электроноакцепторные заместители значительно затрудняют процесс окисления, смещая $E_{\text{ox1}}^{1/2}$ в катодную область для соединений **1d** (CN) и **1e** (NO_2) на 0.16 и 0.17 В соответственно по сравнению с вердазилом **1a**. На значение первого потенциала восстановления $E_{\text{red1}}^{1/2}$ электронодонорные и электроноакцепторные заместители практически не влияют, однако наблюдается более значительное и дифференцированное влияние на значение второго потенциала восстановления: электронодонорные заместители (Me, MeO)

Таблица 1. Электрохимические параметры вердазильных радикалов **1a–e**

№	R	$E_{\text{ox1}}^{1/2}$, В	$E_{\text{ox2}}^{1/2}$, В	$E_{\text{red1}}^{1/2}$, В	$E_{\text{red2}}^{1/2}$, В	$E_{\text{щели}}$, В
1a	H	0.05	0.61	–0.51	–1.25	0.56
1b	Me	0.09	0.60	–0.50	–1.12	0.59
1в	Cl	0.16	0.59	–0.59	–1.31	0.75
1г	MeO	0.13	0.58	–0.55	–1.08	0.68
1д	CN	0.21	0.84	–0.55	–1.48	0.76
1e	NO_2	0.22	0.89	–0.56	–1.51	0.78

Схема 4.



смещают потенциал $E_{\text{red2}}^{1/2}$ в катодную область, а электрооакцепторные (Cl, CN, NO₂) – в анодную. В рассмотренном ряду бирадикалов **1b–e** величина электрохимической щели ($E_{\text{щели}} = |E_{\text{ox1}}^{1/2} - E_{\text{red1}}^{1/2}|$) незначительно увеличивается по сравнению с радикалом **1a**.

Таким образом, синтезированы тетразинильные бирадикалы, содержащие в своем составе *n*-фениленовый фрагмент и 4-*R*-замещенные арилы. Полученные радикалы исследованы с помощью методов спектроскопии ЭПР и циклической вольтамперометрии, данные которых подтверждают их бирадикальную природу и способность обратимо окисляться или восстанавливаться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: терефталевый альдегид (99%, CAS 623-27-8), анилин (99%, CAS 62-53-3), *n*-толуидин (99%, CAS 106-49-0), 4-хлоранилин (99%, CAS 106-47-8), 4-метоксианилин (99%, CAS 104-94-9), 4-нитроанилин (99%, CAS 100-01-6), гидрохлорид фенилгидразина (99%, CAS 59-88-1) и 70%-ный раствор хлорной кислоты (CAS 7601-90-3, Sigma-Aldrich), а также водные растворы формальдегида (35%) и гидроксида аммония (25%) (АО «Вектон»). Диоксан, ДМФА, этилацетат, бензол предварительно очищали перегонкой.

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 ацетонитриле. Спектры ЭПР регистрировали для бензольных растворов радикалов с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М. на ЭПР-спектрометре PS 100.X (Advanced Analytical Instruments) при комнатной температуре в кварцевых ампулах на частоте 9.3 ГГц. Настройки ЭПР спектрометра: мощность СВЧ 2.0–2.6 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.1 мТл, время развертки 20 с, количество точек 4096, количество сканирований 1. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–этилацетат (3:1), проявление в иодной камере или УФ светом. Флеш-хроматографию проводили на колонке с силикагелем Merck 60 (0.040–0.063 мм⁻¹) с использованием градиентных систем растворителей гексан–этилацетат (10:0 → 10:3). Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

Перхлораты 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-4-*R*-фенил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) **1a–e** получали по методике, аналогичной приведенной в работе [22]. Температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

Общая методика синтеза вердазилов 1a–e. К перемешиваемому раствору 0.001 моля одной из тетразиниевой соли **2a–e** в 40 мл этилацетата при

перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 1.8 г (0.01 моль) D-глюкозы в 40 мл H₂O и сразу после этого 6 мл 25%-ного раствора аммиака. Постепенно реакционная смесь изменяла цвет на темно-зеленый (**1а-г**) или коричнево-зеленый (**1д, е**). Перемешивание продолжали от 15 мин до 1 ч, контролируя по ТСХ исчезновение перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **2а-г**. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3×20 мл) и сушили над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя, полученный остаток очищали с помощью флеш-хроматографии на силикагеле.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис(2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил) (1а). Выход 0.29 г (53%), т. пл. 193–194°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3094, 2864, 1653 (C=C), 1575 (C=N), 1499 (N=N), 1256, 1105, 752. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 376, 731. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.80 Г, a_{N-2} 5.80 Г, a_{N-4} 6.00 Г, a_{N-5} 6.00 Г. Найдено, %: С 74.55; Н 4.88; N 20.56. C₃₄H₂₈N₈. Вычислено, %: С 74.43; Н 5.14; N 20.42.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(*n*-толил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1б). Выход 0.31 г (54%), т. пл. 165–166°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3097, 2954 (CH₃), 1601 (C=N), 1495 (N=N), 1277, 1175, 799. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 381, 728. Спектр ЭПР: g 2.0033, a_{N-1} 5.55 Г, a_{N-2} 5.70 Г, a_{N-4} 6.06 Г, a_{N-5} 6.16 Г. Найдено, %: С 75.99; Н 5.39; N 19.52. C₃₆H₃₂N₈. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.59; N 19.43.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[4-фенил-2-(4-хлорфенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1в). Выход 0.41 г (58%), т. пл. 202–203°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3097, 1601 (C=N), 1498 (N=N), 1259, 1139, 1078, 930, 795, 588 (C–Cl). УФ спектр, λ_{\max} , нм: 391, 742. Спектр ЭПР: g 2.0035, a_{N-1} 5.40 Г, a_{N-2} 5.79 Г, a_{N-4} 6.14 Г, a_{N-5} 6.24 Г. Найдено, %: С 57.86; Н 3.58; N 14.99. C₃₄H₂₆Cl₂N₈. Вычислено, %: С 57.81; Н 3.71; N 14.86.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(4-метоксифенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1г). Выход 0.36 г (59%), т. пл. 156–157°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3093, 2865, 1605 (C=N), 1495 (N=N), 1273, 1245,

1153, 1046, 937. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 350, 710. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.65 Г, a_{N-2} 5.78 Г, a_{N-4} 6.10 Г, a_{N-5} 6.25 Г. Найдено, %: С 71.15; Н 5.19; N 18.52. C₃₆H₃₂N₈O₂. Вычислено, %: С 71.04; Н 5.30; N 18.41.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[4-фенил-2-(4-цианофенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1д). Выход 0.27 г (43%), т. пл. 232–233°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3096, 2256 (CN), 1599 (C=N), 1513 (N=N), 1285, 843. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 395, 721. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.61 Г, a_{N-2} 5.79 Г, a_{N-4} 6.19 Г, a_{N-5} 6.30 Г. Найдено, %: С 64.13; Н 3.97; N 21.75. C₃₆H₂₆N₁₀. Вычислено, %: С 63.94; Н 4.10; N 21.93.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2H-ил] (1е). Выход 0.26 г (44%), т. пл. 198–199°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3097, 1605 (C=N), 1559 (NO₂), 1507 (N=N), 1349 (NO₂), 1312, 1234, 841. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 410, 735. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.50 Г, a_{N-2} 5.81 Г, a_{N-4} 6.22 Г, a_{N-5} 6.34 Г. Найдено, %: С 72.13; Н 4.27; N 23.61. C₃₄H₂₆N₁₀O₄. Вычислено, %: С 72.23; Н 4.38; N 23.40.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

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

1. *Kuhn R., Trischman H.* // *Monatsh. Chem.* 1964. Vol. 95. N 2. P. 457. doi 10.1007/BF00901311
2. *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
3. *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
4. *Brook D.J.R.* // *Comments Inorg. Chem.* 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
5. *Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н.* // *Коорд. хим.* 2022. Т. 48. № 7. С. 389; *Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* Vol. 48. N 7. P. 397. doi 10.1134/S1070328422070065
6. *Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H.* // *Phys. Rev. Mat.* 2019. Vol. 3. N 6. Article 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410.
7. *Novitchi G., Shova S., Train C.* // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61. N 43. P. 17037. doi 10.1021/acs.inorgchem.2c01742
8. *Tretyakov E.V., Zhivetyeva S.I., Petunin P.V., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Yu., Bogomyakov A.S., Postnikov P.S., Kazantsev M.S., Trusova M.E., Shundrina I.K., Zaytseva E.V., Parkhomenko D.A., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. N 46. P. 20704. doi 10.1002/anie.202010041
9. *Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoiloval 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
10. *Abe M.* // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. N 9. P. 7011. doi 10.1021/cr400056a
11. *Sanvito S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 3336. doi 10.1039/C1CS15047B
12. *Hu G., Xie S., Wang C., Timm C.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. Vol. 8. P. 1919. doi 10.3762/bjnano.8.192
13. *Sugisaki K., Nakazawa S., Toyota K., Sato K., Shiomi D., Takui T.* // *ACS Cent. Sci.* 2019. Vol. 5. N 1. P. 167. doi 10.1021/acscentsci.8b00788
14. *Kuhn R., Neugebauer F.A., Trischmann H.* // *Monatsh. Chem.* 1966. Vol. 97. P. 525. doi 10.1007/BF00905273
15. *Fischer P.H.H.* // *Tetrahedron.* 1967. Vol. 23. N 4. P. 1939. doi 10.1016/S0040-4020(01)82597-7
16. *Chung G., Lee D.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 350. N 3–4. P. 339. doi 10.1016/S0009-2614(01)01296-9
17. *Bhattacharya D., Shil S., Panda A., Misra A.* // *J. Phys. Chem. (A).* 2010. Vol. 114. N 43. P. 11833. doi 10.1021/jp1072507
18. *Azuma N., Ishizu K., Mukai K.* // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 61. P. 2294. doi 10.1063/1.1682306
19. *Kopf P., Morokuma K., Kreilick R.* // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. P. 105. doi 10.1063/1.1674577
20. *Meier P., Blume A., Ohmes E., Neugebauer F.A., Kothe G.* // *Biochemistry.* 1982. Vol. 21. N 3. P. 526. doi 10.1021/bi00532a018
21. *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
22. *Wilcox D.A., Agarkar V., Mukherjee S., Boudouris B.W.* // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2018. Vol. 9. P. 83. doi 10.1146/annurev-chembioeng-060817-083945.
23. *Кострюков С.Г., Козлов А.Ш., Конушкин И.А., Краснов Д.А., Янцен Н.В.* // *ЖОрХ.* 2022. Т. 58. № 10. С. 1080; *Kostryukov S.G., Kozlov A.S., Konushkin I.A., Krasnov D.A., Yantsen N.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. Vol. 58. N 10. P. 1416. doi 10.1134/S1070428022100050
24. *Кострюков С.Г., Козлов А.Ш., Краснов Д.А., Буртасов А.А., Петров П.С., Тезикова В.С., Асфандеев А.Ю., Идрис Т.Д.* // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 4. С. 531; *Kostryukov S.G., Kozlov A.S., Krasnov D.A., Burtasov A.A., Petrov P.S., Tezikova V.S., Asfandeev A.Yu., Idris T.D.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 4. P. 614. doi 10.1134/S107036322104006X

Synthesis of Tetrazinyl Biradicals Containing a *p*-Phenylene Fragment

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

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

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Received December 21, 2022; revised February 25, 2023; accepted March 1, 2023

3,3'-(1,4-Phenylene)bis[1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium] perchlorates were transformed into stable tetrazinyl biradicals by the action of D-glucose in slightly alkaline medium (NH₄OH) in the presence of air oxygen. The tetrazinyl biradicals were isolated in individual state and characterized by cyclic voltammetry, elemental analysis, IR, UV, EPR spectroscopy methods.

Keywords: 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium perchlorate, 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazinyl, verdazyl radical, cyclic voltammetry, EPR spectroscopy