

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1-(4-R¹-ФЕНИЛ)-3-(4-R²-ФЕНИЛ)-5-ФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ

© 2022 г. С. Г. Кострюков*, А. Ш. Козлов, И. А. Конушкин, Д. А. Краснов, Н. В. Янцен

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»,
Россия, 430005 Саранск, ул. Большевистская, 68

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Разработан модифицированный метод синтеза вердазильных радикалов Куна, заключающийся в получении из 1-(4-R¹-фенил)-3-(4-R²-фенил)-5-фенилформазапов тетрафторборатов 1-(4-R¹-фенил)-3-(4-R²-фенил)-5-фенилвердазия с последующим их восстановлением с помощью D-глюкозы в слабощелочной среде до 1-(4-R¹-фенил)-3-(4-R²-фенил)-5-фениллейковердазилов, которые окисляются кислородом воздуха до 1-(4-R¹-фенил)-3-(4-R²-фенил)-5-фенилвердазилов. Образование вердазильных радикалов подтверждено методом ЭПР спектроскопии.

Ключевые слова: формазан, вердазий, лейковердазил, вердазильный радикал, ЭПР спектроскопия

DOI: 10.31857/S0514749222100056, **EDN:** JVSНВU

ВВЕДЕНИЕ

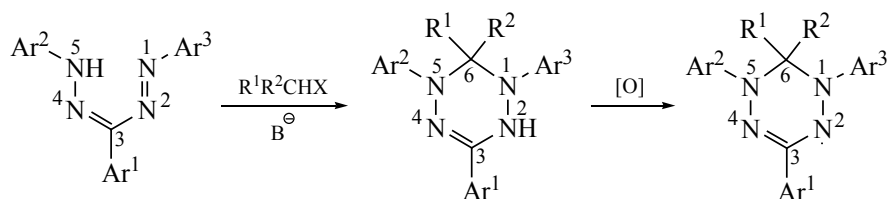
Вердазильные (тетразинильные) радикалы впервые были описаны в 1964 г. [1]. За прошедшее время появились многочисленные исследования, посвященные синтезу, свойствам и применению вердазилов. Данные радикалы привлекают внимание своей высокой химической стабильностью, структурным разнообразием, магнитными свойствами, способностью образовывать комплексы с металлами и возможностью получения редокс-активных радикальных полимеров [2–7].

Основным методом получения вердазильных радикалов, имеющих *sp*³-гибридизованный атом

углерода в положении 6, является алкилирование формазапов, образующиеся при этом алкилпроизводные легко циклизуются в лейковердазины, которые при действии окислителей (кислорода воздуха, диоксида свинца, хлорного железа или гексацианоферрата(III) калия) превращаются в соответствующие свободные радикалы (схема 1) [8].

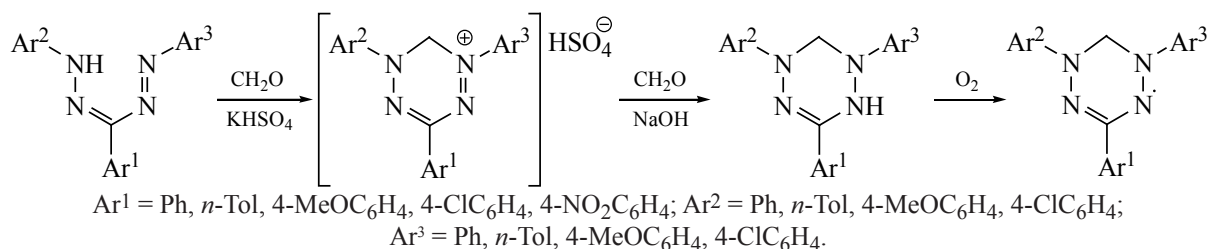
Другим удобным способом получения 1,3,5-триарилвердазилов является взаимодействие соответствующих формазапов с формальдегидом в основной среде (схема 2). При этом способе первоначально образуются соли 1,3,5-триарилвердазия, которые при действии основания в присутствии формальдегида как восстановителя превращаются

Схема 1



Ar¹ = Ph, *n*-Tol, C₆F₅; Ar² = Ph, *n*-Tol, C₆F₅; Ar³ = Ph, *n*-Tol; R¹ = H, Me, Ph; R² = H, Ph.

Схема 2



в нейтральные лейкооснования, которые окисляются до радикалов (схема 2) [1, 9, 10].

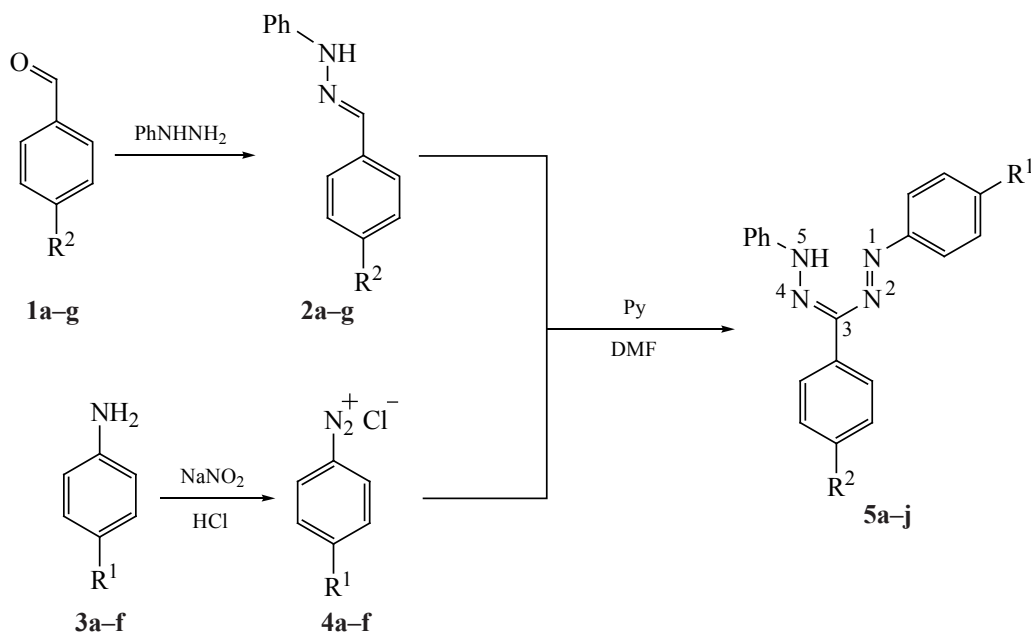
Предложен [11] способ получения триарилвердазильных радикалов восстановлением перхлоратов вердазилия аскорбиновой кислотой в присутствии NH_4OH . Аналогичный подход был применен для синтеза открытоцепных подандов с концевыми вердазильными фрагментами [12]. Однако данные методы не всегда оказываются эффективными. Отмечено [9], что вердазильные радикалы не получаются при наличии в положении 1 и 3 арильных заместителей, содержащих акцепторные группы (NO_2 , CF_3 и CN). По методу Катрицкого [11] не удалось получить радикал с 4-метоксифенильным заместителем в положении 3. В связи с этим мы модифицировали способ Катрицкого, заменив

хлорную кислоту на тетрафторборную, а L-аскорбиновую кислоту – на D-глюкозу. Предполагалось, что использование HBF_4 более целесообразно ввиду отсутствия у аниона свойств окислителя. Замена L-аскорбиновой кислоты на D-глюкозу преследовала цель исключить наличие кислоты, а более мягкий восстановитель (глюкоза) не может в отличие от аскорбиновой кислоты реагировать с образующимися вердазильными радикалами.

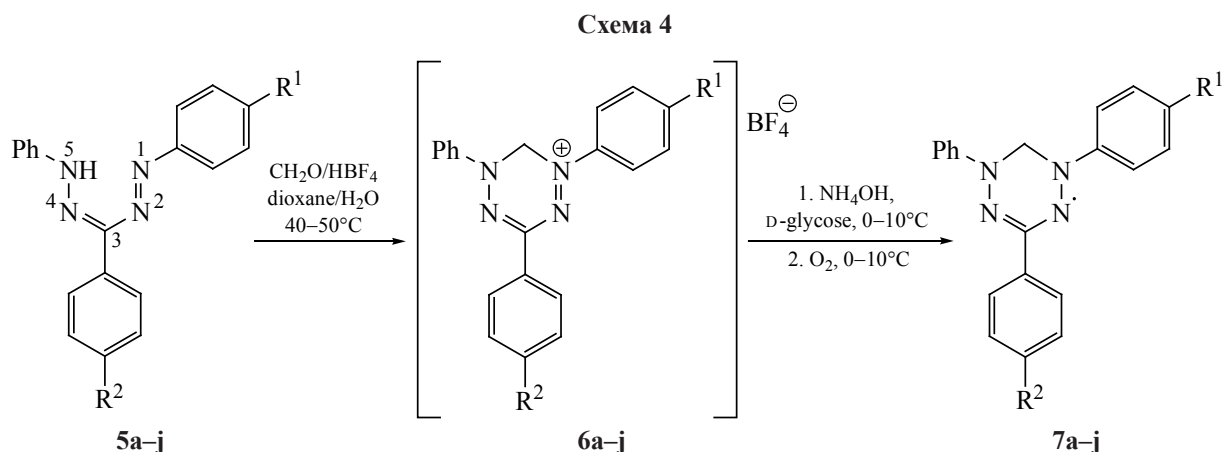
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фенилгидразоны **2a–g** получены по литературным методикам из соответствующих бензальдегидов **1a–g**. Формазаны **5a–h** получены реакцией фенилгидразонов **2a–g** с солями арилдиазония **4a–f**, синтезированными из соответствующих анилинов **3a–f** (схема 3).

Схема 3



1, 2, $\text{R}^2 = \text{H}$ (a), Me (b), NO_2 (c), Br (d), Cl (e), MeO (f), Me_2N (g); **3, 4**, $\text{R}^1 = \text{H}$ (a), Me (b), NO_2 (c), Br (d), Cl (e), OMe (f); **5**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (a), Me (b), NO_2 (c), Br (d), Cl (e), OMe (f), $\text{R}^1 = \text{Me}$ (g, i), Br (h, j), $\text{R}^2 = \text{MeO}$ (g, h), Me_2N (i, j).



Формазаны **5a–j** циклизовали с формальдегидом в диоксане в присутствии HBF_4 в соответствующие тетрафторбораты вердазилия **6a–j**. Реакции образования соединений **6a–j** сопровождаются изменением окраски реакционной смеси от темно-вишневой до сине-фиолетовой, исключением является динитропроизводное **6с**, имеющее коричневый цвет. Тетрафторбораты вердазилия **6a–j** экстрагировали этилацетом, экстракт промывали водой для удаления избытка HBF_4 , а затем обрабатывали NH_4OH и D-глюкозой (схема 4).

Фенилгидразоны **2a–g** получены конденсацией альдегидов **1a–g** с гидрохлоридом фенилгидразина с выходом 60–90% по литературным методикам, их константы соответствуют литературным данным. Формазаны **5a–j** получали по стандартной методике, описанной ранее [10]. Формазаны **5a–j** охарактеризованы УФ, ИК, ЯМР 1H и ^{13}C спектрами и данными элементного анализа. Тетрафторбораты вердазилия **6a–j** получали по способу [12] и вводили на следующую стадию без выделения в индивидуальном виде. Для этого соли вердазилия **6a–j** обрабатывали водным раствором D-глюкозы в присутствии NH_4OH . Данная реакция сопровождалась постепенным изменением цвета в большинстве случаев от сине-фиолетового до изумрудно-зеленого. Все вердазилы **7a–j** были выделены в индивидуальном виде с помощью флеш-хроматографии, охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР-спектроскопии. Соединения **7a–j** представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого цвета, кроме нитропроизводного **7с**, имеющего темно-коричневую окраску. В ИК спектрах всех вердазилов **7a–j** присутствует полоса колебаний в области ~ 1150–1160 нм, характер-

ная для тетразинильного фрагмента. Бензольные растворы радикалов **7a–j** дают устойчивые во времени спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с 4 атомами азота тетразинового кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C растворов соединений в $CDCl_3$ записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно). В качестве реперных точек при обработке спектров использованы сигналы остаточных протонов (δ 7.26 м.д.) и углеродных атомов (δ 77.16 м.д.) дейтерохлороформа. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс», Россия). УФ спектры получены для метанольных растворов на двулучевом УФ-ВИД спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu), ЭПР спектры регистрировали для бензольных растворов на ЭПР-спектрометре ESP 100.X 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. Флеш-хроматографию проводили на сухой колонке с силикагелем Merck 60 (0.040–0.063 mm^{-1}), элюент – гексан–этилацетат, (10–6):1. Температуру плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: бензальдегид **1a** (99%, CAS 100-52-7), *n*-толуиловый альдегид **1b** (99%, CAS 104-87-

0), *n*-нитробензальдегид **1c** (99%, CAS 555-16-8), *n*-бромбензальдегид **1d** (99%, CAS 1122-91-4), *n*-хлорбензальдегид **1e** (99%, CAS 104-88-1), *n*-метоксибензальдегид **1f** (99%, CAS 123-11-5), *n*-диметиламинобензальдегид **1g** (99%, CAS 100-10-7), анилин **3a** (99%, CAS 62-53-3), *n*-толуидин **3b** (99%, CAS 106-49-0), *n*-нитроанилин **3c** (99%, CAS 100-01-6), *n*-броманилин **3d** (99%, CAS 106-40-1), *n*-хлоранилин **3e** (99%, CAS 106-47-8), *n*-анизидин **3f** (99%, CAS 104-94-9), гидрохлорид фенилгидразина (99%, CAS 59-88-1) производства «Sigma-Aldrich», а также водные растворы формалина (35%) и тетрафторборной кислоты (50%). Растворители предварительно очищали перегонкой.

1-(4-*R*¹-Бензилиден)-2-фенилгидразины **2a–c** и **2e–g** [13], **2d** [10], 1,3,5-трифенилформазан **5a** [10] получены по литературным методикам.

Формазаны 5b–j (общая методика). Раствор 0.004 моль одного из фенилгидразонов **2b–g** в смеси 7 мл пиридина и 7 мл ДМФА охлаждали до 0–5°C. Отдельно готовили соль арендиазония **4b–e**: к 0.004 моль анилина **3b–e** добавляли 4 мл конц. HCl и охлаждали до 0–5°C, затем прикапывали раствор 0.005 моль NaNO₂ в 3 мл H₂O, поддерживая температуру в интервале 0–5°C. Полученную суспензию соли арендиазония **4b–e** небольшими порциями добавляли к перемешиваемому раствору одного из фенилгидразонов **2b–g**, не допуская повышения температуры выше 5°C. При этом реакционная смесь приобретала интенсивную темно-вишневую окраску и выпадал мелкокристаллический осадок формазана. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при температуре 5–10°C и 12 ч при комнатной температуре. Полученное соединение отфильтровывали и промывали водой.

1,3-Ди-*n*-толил-5-фенилформазан (5b). Получен из 0.84 г соединения **2b**. Выход 0.82 г (62.5%), т.пл. 162–163°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 235, 265, 270, 304, 489. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3322 (N–H), 3042 (N–H), 2960, 1596 с (C=N), 1451 (N=N), 1232, 1009, 711, 687. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.31 с (3H, CH₃), 2.37 с (3H, CH₃), 6.84 т (1H_{аром}, *J* 7.1 Гц), 7.24 т (2H_{аром}, *J* 6.8 Гц), 7.38–7.57 м (6H_{аром}), 7.67 д (2H_{аром}, *J* 7.4 Гц), 7.96 д (2H_{аром}, *J* 7.2 Гц), 14.65 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.1 (CH₃), 21.3 (CH₃), 114.5 (2C_{аром}),

121.5 (C_{аром}), 123.0 (2C_{аром}), 125.5 (2C_{аром}), 128.9 (2C_{аром}), 129.9 (2C_{аром}), 130.3 (2C_{аром}), 130.8 (C_{аром}), 137.4 (C_{аром}), 140.9 (C_{аром}), 143.1 (C_{аром}), 148.7 (C_{аром}), 159.5 (N–C=N). Найдено, %: С 76.88; Н 6.17; N 17.11. C₂₁H₂₀N₄. Вычислено, %: С 76.80; Н 6.14; N 17.06.

1,3-Бис(4-нитрофенил)-5-фенилформазан (5c). Получен из 0.86 г соединения **2c**. Выход 1.12 г (71.8%), т.пл. 221–224°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество красно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 230, 384, 478. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1665 (C=C), 1592 (C=N), 1506 о.с (асимм. NO₂), 1458 (N=N), 1335 о.с (симм. NO₂), 1231, 1108, 854. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 6.84 т (1H_{аром}, *J* 6.8 Гц), 7.24 т (2H_{аром}, *J* 7.1 Гц), 7.91–8.01 м (6H_{аром}), 8.27 д (2H_{аром}, *J* 8.1 Гц), 8.34 д (2H_{аром}, *J* 8.1 Гц), 14.76 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 113.7 (2C_{аром}), 117.8 (C_{аром}), 121.9 (2C_{аром}), 127.7 (2C_{аром}), 128.4 (2C_{аром}), 129.4 (2C_{аром}), 130.0 (2C_{аром}), 136.1 (C_{аром}), 138.2 (C_{аром}), 134.0 (2C_{аром}), 147.8 (C_{аром}), 148.9 (C_{аром}), 152.5 (C_{аром}), 159.1 (N–C=N). Найдено, %: С 58.41; Н 3.67; N 21.51. C₁₉H₁₄N₆O₄. Вычислено, %: С 58.46; Н 3.62; N 21.53.

1,3-Бис(4-бромфенил)-5-фенилформазан (5d). Получен из 1.10 г соединения **2d**. Выход 1.25 г (68.1%), т.пл. 200–202°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 235, 395, 492. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2991 (N–H), 1655 (C=C), 1601 (C=N), 1454 (N=N), 1242, 1065, 677 (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 6.83 т (1H_{аром}, *J* 6.9 Гц), 7.23 т (2H_{аром}, *J* 7.1 Гц), 7.72–7.99 м (10H_{аром}), 14.91 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 115.1 (2C_{аром}), 120.6 (C_{аром}), 124.2 (3C_{аром}), 125.2 (C_{аром}), 127.8 (2C_{аром}), 129.0 (4C_{аром}), 131.9 (C_{аром}), 132.2 (2C_{аром}), 132.6 (2C_{аром}), 139.3 (C_{аром}), 145.8 (C_{аром}), 152.3 (N–C=N). Найдено, %: С 49.84; Н 3.11; N 12.26. C₁₉H₁₄Br₂N₄. Вычислено, %: С 49.81; Н 3.08; N 12.23.

1,3-Бис(4-хлорфенил)-5-фенилформазан (5e). Получен из 0.92 г соединения **2e**. Выход 0.97 г (65.9%), т.пл. 197–199°C (ДМФА–пиридин–H₂O), вещество темно-красного цвета. УФ спектр, λ_{\max} , нм: 263, 274, 305, 487. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3028 (N–H), 1641 (C=C), 1519 с (C=N), 1454 (N=N), 1236, 1095 с, 794, 628 (C–Cl). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 6.84 т (1H_{аром}, *J* 6.9 Гц), 7.24 т (2H_{аром}, *J*

7.1 Гц), 7.42 д ($2H_{\text{аром}}$, J 6.6 Гц), 7.58 д ($2H_{\text{аром}}$, J 6.6 Гц), 7.69–7.79 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.96 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 14.95 с (H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 114.8 ($2C_{\text{аром}}$), 121.6 ($C_{\text{аром}}$), 123.4 ($2C_{\text{аром}}$), 127.5 ($2C_{\text{аром}}$), 129.0 ($4C_{\text{аром}}$), 129.5 ($2C_{\text{аром}}$), 131.7 ($C_{\text{аром}}$), 134.5 ($C_{\text{аром}}$), 136.1 ($C_{\text{аром}}$), 140.2 ($C_{\text{аром}}$), 147.8 ($C_{\text{аром}}$), 153.7 (N–C=N). Найдено, %: C 61.79; H 3.86; N 15.20. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 61.80; H 3.82; N 15.17.

1,3-Бис(4-метоксифенил)-5-фенилформазан (5f). Получен из 0.90 г соединения **2f**. Выход 0.84 г (58.1%), т.пл. 185–187°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 267, 282, 340, 508. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2925 (N–H), 1603 (C=C), 1502 с (C=N), 1461 (N=N), 1259, 1024 с. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.88 с (3H, OCH_3), 3.91 с (3H, OCH_3), 6.91 т ($1H_{\text{аром}}$, J 6.9 Гц), 7.04 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.1 Гц), 7.19–7.31 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.62–7.77 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.96 д ($2H_{\text{аром}}$, J 6.9 Гц), 14.96 с (H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 54.8 (OCH_3), 55.4 (OCH_3), 113.8 ($2C_{\text{аром}}$), 115.1 ($4C_{\text{аром}}$), 121.6 ($C_{\text{аром}}$), 123.9 ($2C_{\text{аром}}$), 126.8 ($C_{\text{аром}}$), 127.0 ($2C_{\text{аром}}$), 129.0 ($2C_{\text{аром}}$), 137.1 ($C_{\text{аром}}$), 148.2 ($C_{\text{аром}}$), 150.8 ($C_{\text{аром}}$), 157.7 (N–C=N). Найдено, %: C 61.79; H 3.86; N 15.20. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 61.80; H 3.82; N 15.17.

3-(4-Метоксифенил)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (5g). Получен из 0.90 г соединения **2f**. Выход 0.95 г (68.9%), т.пл. 239–241°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество темно-фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 255, 270, 320, 501. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2923 (N–H), 2894, 1600 (C=C), 1505 с (C=N), 1456 (N=N), 1245, 1027. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.44 с (3H, CH_3), 3.88 с (3H, OCH_3), 6.84 т ($1H_{\text{аром}}$, J 6.9 Гц), 7.02 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.7 Гц), 7.23 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.1 Гц), 7.46–7.57 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.72 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.3 Гц), 7.96 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 15.22 с (1H, N–H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.2 (CH_3), 55.3 (OCH_3), 114.9 ($4C_{\text{аром}}$), 121.6 ($C_{\text{аром}}$), 123.0 ($2C_{\text{аром}}$), 126.8 ($C_{\text{аром}}$), 127.0 ($2C_{\text{аром}}$), 129.0 ($2C_{\text{аром}}$), 129.9 ($2C_{\text{аром}}$), 137.8 ($C_{\text{аром}}$), 140.8 ($C_{\text{аром}}$), 144.1 ($C_{\text{аром}}$), 155.7 ($C_{\text{аром}}$), 159.7 (N–C=N). Найдено, %: C 73.29; H 5.87; N 16.29. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 73.23; H 5.85; N 16.27.

1-(4-Бромфенил)-3-(4-метоксифенил)-5-фенилформазан (5h). Получен из 0.90 г соединения

2f. Выход 0.98 г (71.0%), т.пл. 191–192°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество фиолетового цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 270, 341, 505. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2963 (N–H), 2905, 1635 (C=C), 1512 с (C=N), 1459 (N=N), 1250 (C–O), 1033, 794, 677 (C–Br). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.80 с (3H, OCH_3), 6.83 т ($1H_{\text{аром}}$, J 6.9 Гц), 7.03 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.7 Гц), 7.24 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.1 Гц), 7.69–7.84 м ($6H_{\text{аром}}$), 7.95 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 15.11 с (1H, N–H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.4 (OCH_3), 115.0 ($4C_{\text{аром}}$), 121.6 ($C_{\text{аром}}$), 124.1 ($3C_{\text{аром}}$), 126.8 ($C_{\text{аром}}$), 127.0 ($2C_{\text{аром}}$), 128.9 ($2C_{\text{аром}}$), 132.2 ($2C_{\text{аром}}$), 138.5 ($C_{\text{аром}}$), 144.3 ($C_{\text{аром}}$), 154.3 ($C_{\text{аром}}$), 159.7 (N–C=N). Найдено, %: C 58.71; H 4.16; N 13.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 58.69; H 4.19; N 13.69.

3-(4-(Диметиламино)фенил)-1-(*n*-толил)-5-фенилформазан (5i). Получен из 0.96 г соединения **2g**. Выход 0.86 г (60.1%), т.пл. 188–190°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество темно-вишневого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 285, 360, 535. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2950 (N–H), 2895, 1635 (C=C), 1512 с (C=N), 1459 (N=N), 1250 (C–O), 1045. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.41 с (3H, CH_3), 2.95 с [6H , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.85 т ($1H_{\text{аром}}$, J 6.9 Гц), 7.08 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.7 Гц), 7.23 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.1 Гц), 7.41–7.56 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.70 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.96 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 15.05 с (1H, N–H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.25 (CH_3), 40.30 [2C , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 112.2 ($2C_{\text{аром}}$), 115.0 ($2C_{\text{аром}}$), 121.6 ($C_{\text{аром}}$), 123.0 ($C_{\text{аром}}$), 124.9 ($C_{\text{аром}}$), 126.8 ($2C_{\text{аром}}$), 129.0 ($2C_{\text{аром}}$), 129.9 ($2C_{\text{аром}}$), 138.1 ($C_{\text{аром}}$), 144.1 ($C_{\text{аром}}$), 149.3 ($C_{\text{аром}}$), 151.9 ($C_{\text{аром}}$), 159.7 (N–C=N). Найдено, %: C 73.96; H 6.51; N 19.57. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 73.92; H 6.49; N 19.59.

1-(4-Бромфенил)-3-[4-(диметиламино)фенил]-5-фенилформазан (5j). Получен из 0.96 г соединения **2g**. Выход 1.16 г (68.7%), т.пл. 213–215°C (ДМФА–пиридин– H_2O), вещество темно-вишневого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 290, 352, 541. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2943 (N–H), 2899, 1635 (C=C), 1499 с (C=N), 1460 (N=N), 1220 (C–N), 1053, 677 (C–Br). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.92 с [6H , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.84 т ($1H_{\text{аром}}$, J 6.9 Гц), 7.08 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.1 Гц), 7.23 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.1 Гц), 7.67–7.86 м ($6H_{\text{аром}}$), 7.96 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 15.19 с (1H, N–H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40.31 [2C , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 112.3 ($2C_{\text{аром}}$), 114.9 ($2C_{\text{аром}}$), 121.6

($C_{\text{аром}}$), 124.1 ($3C_{\text{аром}}$), 124.9 ($C_{\text{аром}}$), 126.8 ($2C_{\text{аром}}$), 129.0 ($2C_{\text{аром}}$), 132.2 ($2C_{\text{аром}}$), 138.7 ($C_{\text{аром}}$), 147.2 ($C_{\text{аром}}$), 149.8 ($C_{\text{аром}}$), 159.7 (N=C=N). Найдено, %: C 59.75; H 4.76; N 16.56. $C_{21}H_{20}BrN_5$. Вычислено, %: C 59.72; H 4.77; N 16.58.

Вердазилы 7a–j (общая методика). При перемешивании к раствору 0.001 моль одного из формазанов **5a–j** в 40 мл диоксана прибавляли 6 мл формальдегида (37%), затем нагревали до 60°C. По достижении температуры 60°C нагрев отключали и при перемешивании добавляли по каплям 2 мл 50%-ного раствора HBF_4 . Реакционную смесь перемешивали при температуре 40–45°C ч до полного исчезновения исходного формазана (контроль ТСХ). При этом реакционная смесь приобретала цвет от темно-синего до темно-фиолетового. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 60 мл этилацетата и промывали ледяной водой (3×20 мл). Затем к органической фазе при перемешивании при 0°C 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 по каплям в течение 1 мин. Постепенно реакционная смесь приобретала темно-зеленый цвет. Перемешивание продолжали от 15 мин до 2 ч, контролировали по ТСХ исчезновение тетрафторбората 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3×20 мл) и сушили над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя темно-зеленое масло очищали с помощью флеш-хроматографии на силикагеле.

1,3,5-Трифенилвердазил (7a). Получен из 0.298 г соединения **5a**. Выход 0.187 г (59.8%), т.пл. 139–140°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 273, 405, 716. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585, 1489, 1323, 1207, 1145, 752. ЭПР спектр: g 2.0033, $a_{N-4} = a_{N-5} = 6.00$, $a_{N-1} = a_{N-2} = 5.80$ Г. Найдено, %: C 76.92; H 5.51; N 17.74. $C_{20}H_{17}N_4$. Вычислено, %: C 76.65; H 5.47; N 17.88.

3,5-Ди(*n*-толил)-1-фенилвердазил (7b). Получен из 0.328 г соединения **5b**. Выход 0.178 г (52.8%), т.пл. 125–126°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 289, 325, 403, 726. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2896, 1512, 1397, 1267, 1143, 824, 752. ЭПР спектр: g 2.0035, $a_{N-4} = 6.14$, $a_{N-5} = 6.40$, $a_{N-1} = 5.50$, $a_{N-2} = 5.70$ Г.

Найдено, %: C 77.42; H 6.21; N 16.43. $C_{22}H_{21}N_4$. Вычислено, %: C 77.39; H 6.20; N 16.41.

3,5-Ди(4-нитрофенил)-1-фенилвердазил (7c). Получен из 0.390 г соединения **5c**. Выход 0.250 г (62.0%), т.пл. 142–144°C (гексан–этилацетат), вещество темно-коричневого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 265, 410, 740. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1512 о.с (асимм. NO_2), 1497, 1340 о.с (симм. NO_2), 1207, 1153. ЭПР спектр: g 2.0034, $a_{N-4} = 6.47$, $a_{N-5} = 6.48$, $a_{N-1} = 5.29$, $a_{N-2} = 5.80$ Г. Найдено, %: C 59.58; H 3.73; N 20.81. $C_{20}H_{15}N_6O_4$. Вычислено, %: C 59.55; H 3.75; N 20.83.

3,5-Ди(4-бромфенил)-1-фенилвердазил (7d). Получен из 0.458 г соединения **5d**. Выход 0.268 г (56.9%), т.пл. 159–160°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 271, 334, 580. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1592, 1490, 1319, 1217, 1147, 769, 676 (C–Br). ЭПР спектр: g 2.0037, $a_{N-4} = 6.27$, $a_{N-5} = 6.30$, $a_{N-1} = 5.20$, $a_{N-2} = 5.80$ Г. Найдено, %: C 50.95; H 3.23; N 11.91. $C_{20}H_{15}Br_2N_4$. Вычислено, %: C 50.98; H 3.21; N 11.89.

3,5-Ди(4-хлорфенил)-1-фенилвердазил (7e). Получен из 0.369 г соединения **5e**. Выход 0.202 г (52.8%), т.пл. 123–125°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 259, 435, 742. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599, 1564, 1089, 1150, 780, 639 (C–Cl). ЭПР спектр: g 2.0038, $a_{N-4} = 6.20$, $a_{N-5} = 6.30$, $a_{N-1} = 5.25$, $a_{N-2} = 5.75$ Г. Найдено, %: C 62.86; H 3.98; N 14.69. $C_{20}H_{15}Cl_2N_4$. Вычислено, %: C 62.84; H 3.96; N 14.66.

3,5-Ди(4-метоксифенил)-1-фенилвердазил (7f). Получен из 0.360 г соединения **5f**. Выход 0.173 г (46.8%), т.пл. 96–97°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 286, 323, 403, 741. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2962, 1610, 1508, 1251, 1142, 1042. ЭПР спектр: g 2.0034, $a_{N-4} = 6.05$, $a_{N-5} = 6.17$, $a_{N-1} = 5.58$, $a_{N-2} = 5.78$ Г. Найдено, %: C 70.73; H 5.65; N 14.97. $C_{22}H_{21}N_4O_2$. Вычислено, %: C 70.76; H 5.67; N 15.00.

3-(4-Метоксифенил)-5-(*n*-толил)-1-фенилвердазил (7g). Получен из 0.344 г соединения **5g**. Выход 0.196 г (54.8%), т.пл. 134–135°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 249, 336, 410, 725. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2964, 1599, 1504, 1323, 1262, 1151, 1063. ЭПР спектр: g 2.0029, $a_{N-4} = 6.04$, $a_{N-5} = 6.15$, $a_{N-1} =$

5.60, $a_{N-2} = 5.75$ Г. Найдено, %: С 73.89; Н 5.90; N 15.65. $C_{22}H_{21}N_4O$. Вычислено, %: С 73.93; Н 5.92; N 15.67.

3-(4-Метоксифенил)-5-(4-бромфенил)-1-фенилвердазил (7h). Получен из 0.344 г соединения **5h**. Выход 0.250 г (59.1%), т.пл. 145–147°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 263, 445, 738. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599, 1508, 1489, 1323, 1207, 1145, 1088, 672 (C–Br). ЭПР спектр: g 2.0031, $a_{N-4} = 6.10$, $a_{N-5} = 6.25$, $a_{N-1} = 5.40$, $a_{N-2} = 5.90$ Г. Найдено, %: С 59.76; Н 4.32; N 13.23. $C_{21}H_{18}BrN_4O$. Вычислено, %: С 59.73; Н 4.30; N 13.27.

3-(4-Диметиламинофенил)-5-(*n*-толил)-1-фенилвердазил (7i). Получен из 0.357 г соединения **5i**. Выход 0.181 г (48.8%), т.пл. 139–140°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 265, 343, 405, 716. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2971, 1590, 1487, 1395, 1217, 1167, 759. ЭПР спектр: g 2.0035, $a_{N-4} = 6.08$, $a_{N-5} = 6.24$, $a_{N-1} = 5.40$, $a_{N-2} = 5.85$ Г. Найдено, %: С 74.59; Н 6.52; N 18.92. $C_{23}H_{24}N_5$. Вычислено, %: С 74.57; Н 6.53; N 18.90.

3-(4-Диметиламинофенил)-5-(4-бромфенил)-1-фенилвердазил (7j). Получен из 0.357 г соединения **5j**. Выход 0.226 г (51.9%), т.пл. 158–159°C (гексан–этилацетат), вещество темно-зеленого цвета. УФ спектр, λ_{max} , нм: 273, 387, 415, 722. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2975, 1595, 1495, 1212, 1172, 760, 674 (C–Br). ЭПР спектр: g 2.0035, $a_{N-4} = 6.20$, $a_{N-5} = 6.40$, $a_{N-1} = 5.40$, $a_{N-2} = 5.90$ Г. Найдено, %: С 60.68; Н 4.84; N 16.07. $C_{22}H_{21}BrN_5$. Вычислено, %: С 60.70; Н 4.86; N 16.09.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция 1,3,5-триарилформазанов с формальдегидом в присутствии NBF_4 приводит к образованию тетрафторборатов вердазилия, которые могут быть превращены в соответствующие вердазильные радикалы действием D-глюкозы в присутствии NH_4OH . Это превращение можно рассматривать как общий модифицированный метод синтеза 1,3,5-триарилвердазильных радикалов.

ФОНДОВАЯ 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).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

Краснов Дмитрий Аркадьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6169-8217>

Янцен Никита Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1443-8295>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kuhn R., Trischman H. *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 457–479. doi 10.1007/BF00901311
- Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 701–734. doi 10.1070/RC2013v082n08ABEH004341
- Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Tsmokalyuk A.N., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Bull.* **2020**, *69*, 1203–1222. 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**, *3*, № 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 Transactions.* **2018**, *47*, 6351–6360. doi 10.1039/c8dt00805a
- Brook D.J.R. *Comments Inorg. Chem.* **2015**, *35*, 1–17. doi 10.1080/02603594.2014.974805.
- Magnan F., Dhindsa J.S., Anghel M., Bazylewski P., Fanchini G., Gilroy J.B. *Polymer Chem.* **2021**, *12*, 2786–2797. doi 10.1039/d1py00217a
- Полумбрик О.М. *Химия вердазильных радикалов*. Киев: Наукова думка, **1984**.
- Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4837–4840. doi 10.1021/ol702163a

10. 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**, *90*, 353–364. [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**, *90*, 341–351.] doi 10.1134/S1070363220030044
11. Katritzky A.R., Belyakov S.A. *Synthesis*. **1997**, *1*, 17–19. doi 10.1055/s-1997-1516
12. Katritzky A.R., Belyakov S.A., Denisko O.V., Maran U., Dalal N.S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. **1998**, *3*, 611–615. doi 10.1039/a707561h
13. Кострюков С.Г., Тезикова В.С., Козлов А.Ш., Мастерова Ю.Ю., Идрис Т.Д.И., Алалван Д.Х.К. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 1403–1412. [Kostryukov S.G., Tezikova V.S., Kozlov A.S., Masterova Y.Y., Jassim T., Alalwan D.H.K. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1600–1607.] doi 10.1134/S1070428021100055

Modified method for Synthesis of 1-(4-R¹-Phenyl)-3-(4-R²-phenyl)-5-phenylverdazyls

S. G. Kostryukov*, A. Sh. Kozlov, I. A. Konushkin, D. A. Krasnov, and N. V. Yantsen

National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005, Russia

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

Received December 22, 2021; revised December 28, 2021; accepted December 30, 2021

A modification of the synthesis of Kuhn verdazyl radicals has been developed. It consists in the preparation of tetrafluoroborates 1-(4-R¹-phenyl)-3-(4-R²-phenyl)-5-phenylverdazyl, followed by their reduction with D-glucose in a weakly alkaline medium to 1-(4-R¹-phenyl)-3-(4-R²-phenyl)-5-phenylleuoverdazyls which are spontaneously oxidized by oxygen air to 1-(4-R¹-phenyl)-3-(4-R²-phenyl)-5-phenylverdazyls. The formation of verdazyl radicals was confirmed by EPR spectroscopy.

Keywords: formazan, verdazylum, leukoverdazyl, verdazyl radical, EPR spectroscopy