

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: kostyukov_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].

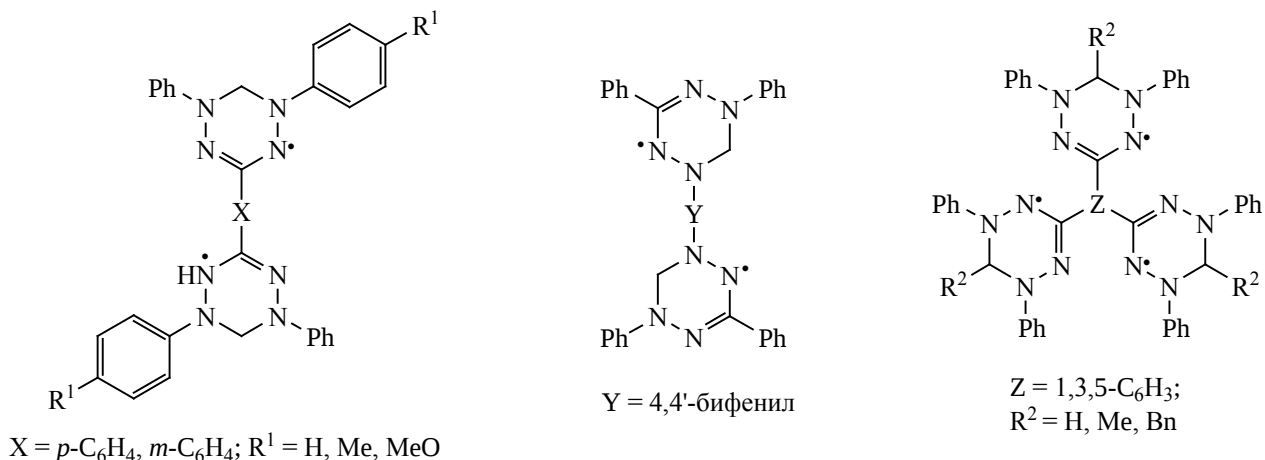
π -Сопряженные органические высокоспиновые молекулы (ди- и полирадикалы) с существенными

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.



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 фенильных 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 фенильных 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).

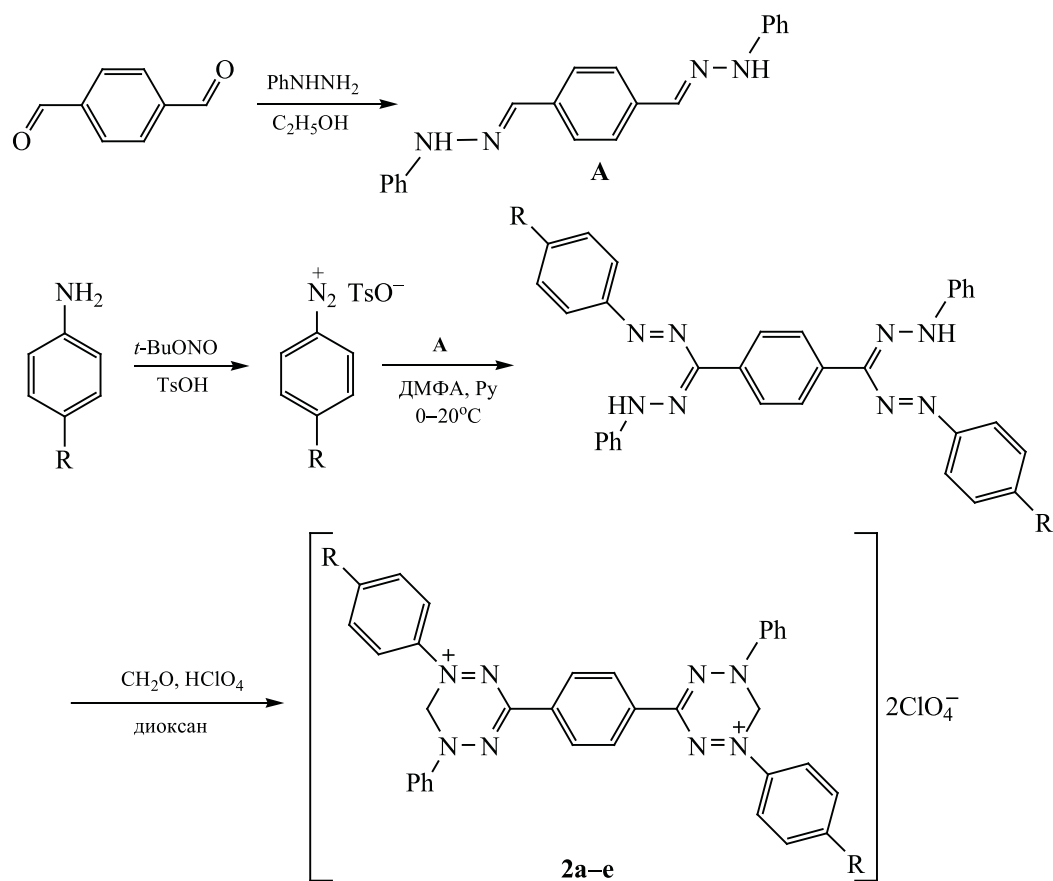
Вердазильные бирадикалы **1a–e** получали в двухфазной системе EtOAc–H₂O при действии

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.

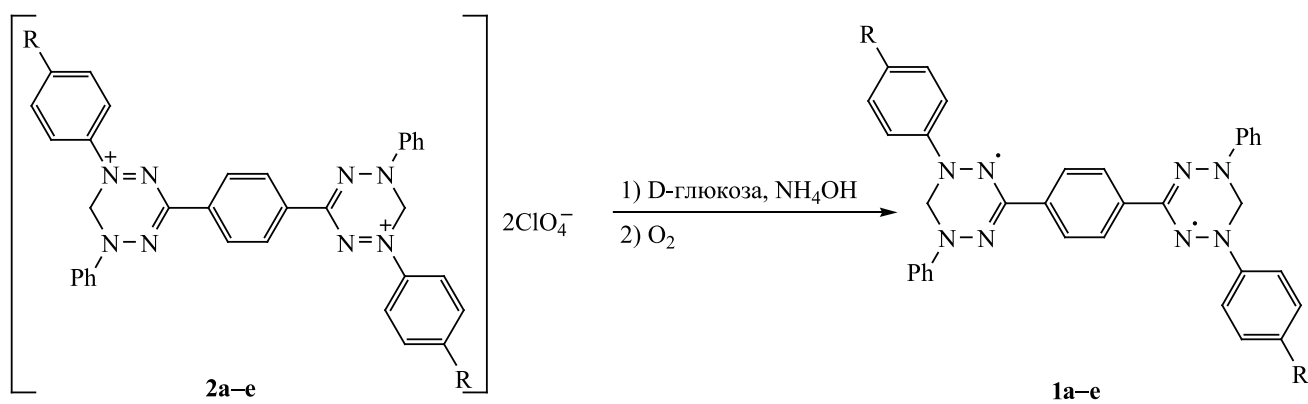
Электрохимические свойства радикалов **1a–e** исследовали методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле с использованием в каче-

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**).

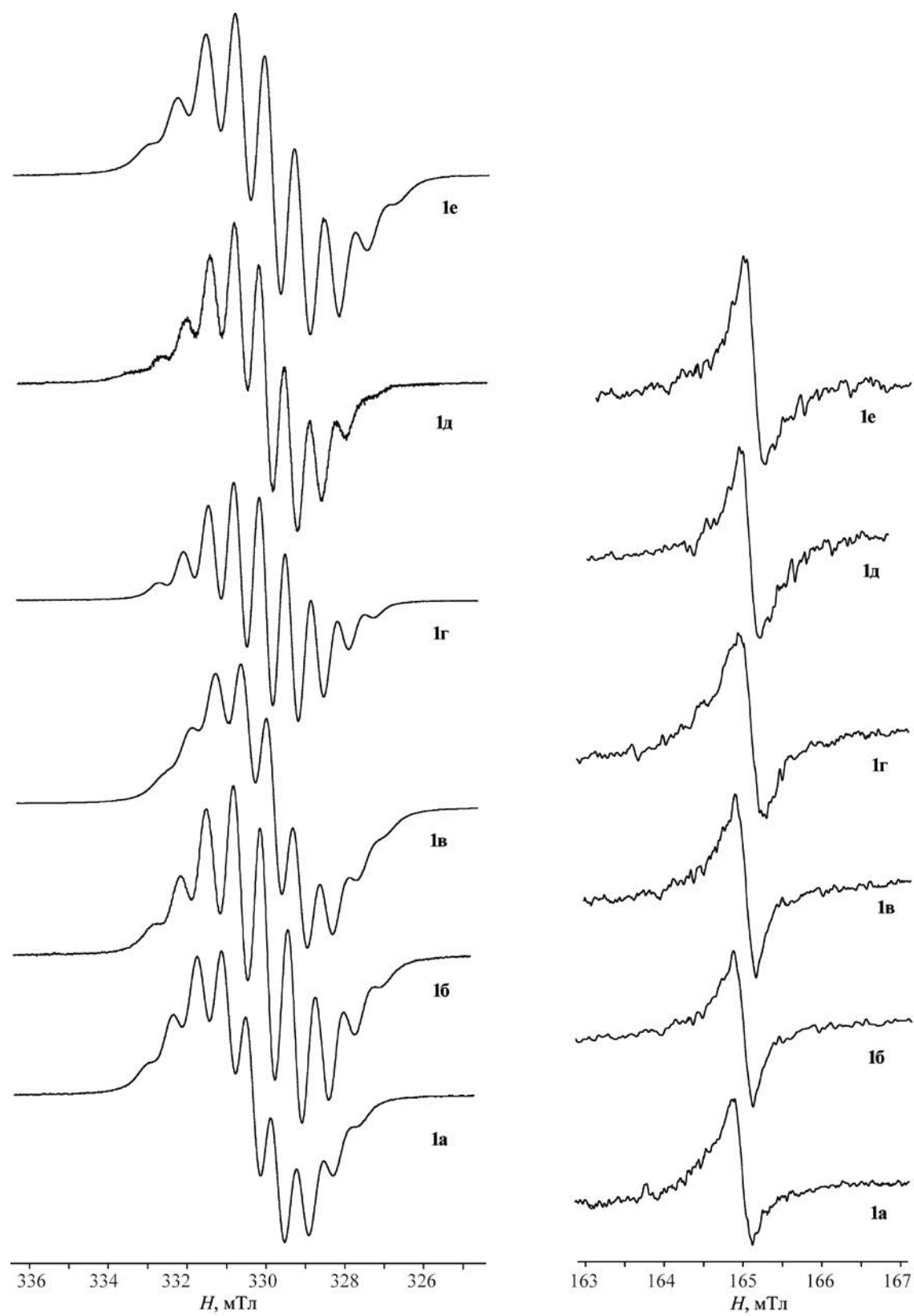


Рис. 1. Спектры ЭПР вердазилов **1a**–**e** в бензоле при 25°C.

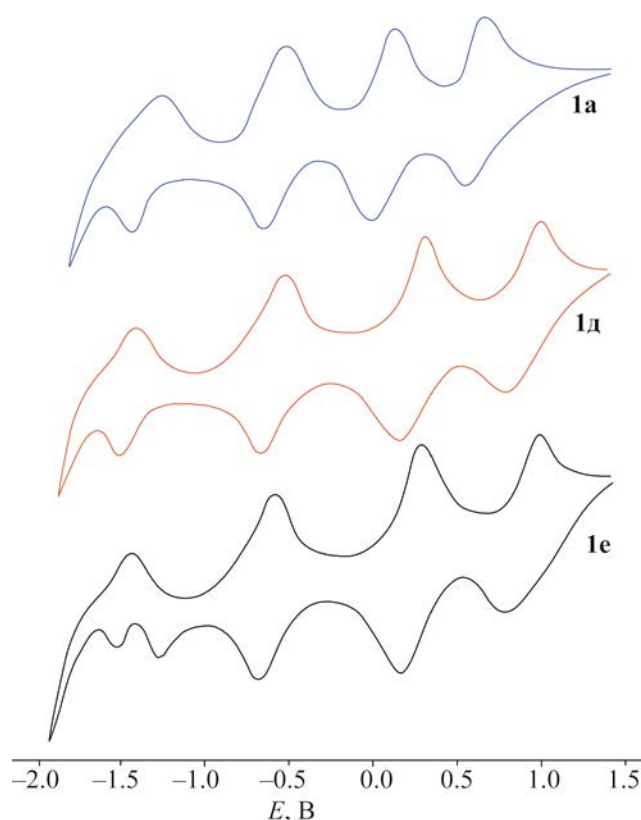


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений **1e** и **1d**. Вольтамперограммы сняты в растворе CH_3CN в присутствии фонового электролита 0.1 М. Bu_4NBF_4 со скоростью сканирования 200 мВ/с (вольтамперограммы изображены со смещением относительно оси y).

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).

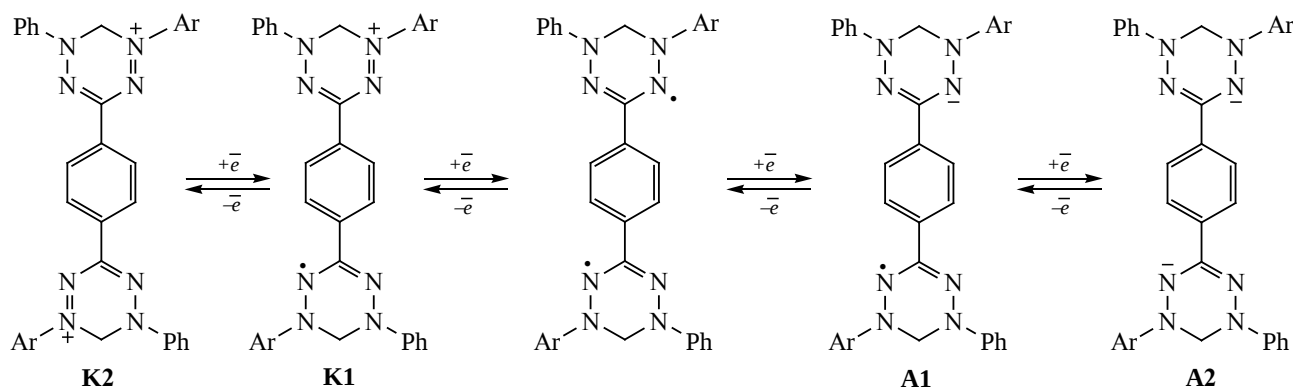
Значения первого потенциала окисления вердазилов **1a–d** находятся в диапазоне от 0.05 до 0.22 В, второго потенциала окисления – от 0.59 до 0.89 В ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$). Значения первого потенциала восстановления – от –0.50 до –0.59 В и второго потенциала – от –1.08 до –1.51 В ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$) (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
1е	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 электроноакцепторные (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 H_2O 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 Na_2SO_4 . 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-1-2Н-ил) (1а). Выход 0.29 г (53%), т. пл. 193–194°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-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. $C_{34}H_{28}N_8$. 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-1-2Н-ил] (1б). Выход 0.31 г (54%), т. пл. 165–166°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3097, 2954 (CH_3), 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. $C_{36}H_{32}N_8$. 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-1-2Н-ил] (1в). Выход 0.41 г (58%), т. пл. 202–203°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-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. $C_{34}H_{26}Cl_2N_8$. 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-1-2Н-ил] (1г). Выход 0.36 г (59%), т. пл. 156–157°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-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. $C_{36}H_{32}N_8O_2$. 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-1-2Н-ил] (1д). Выход 0.27 г (43%), т. пл. 232–233°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-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. $C_{36}H_{26}N_{10}$. 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-1-2Н-ил] (1е). Выход 0.26 г (44%), т. пл. 198–199°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3097, 1605 ($C=N$), 1559 (NO_2), 1507 ($N=N$), 1349 (NO_2), 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. $C_{34}H_{26}N_{10}O_4$. Вычислено, %: С 72.23; Н 4.38; N 23.40.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Буртасов 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/RC2013v082n08ABEH004341
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., 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
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., Люкишина Ю.И. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 3. С. 353; Kostryukov S.G., Balandina A.V., Kozlov A.S., Krainov 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