

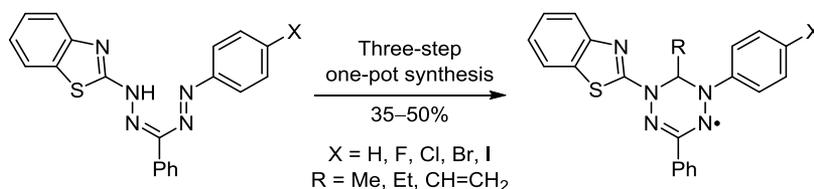
## Синтез, спектральные и электрохимические свойства галогенсодержащих 6-алкил-5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-3-фенил- и 5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-6-винил-3-фенилвердазилов

Татьяна Г. Федорченко<sup>1\*</sup>, Галина Н. Липунова<sup>1,2</sup>, Александр В. Щепочкин<sup>1,2</sup>,  
Антон Н. Цмокалюк<sup>2</sup>, Марина С. Валова<sup>1</sup>, Павел А. Слепухин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620041, Россия; e-mail: deryabina@ios.uran.ru

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: flumd@mail.ru

Поступило 14.03.2019  
Принято 9.04.2019



Последовательными алкилированием, циклизацией и окислением 5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-3-фенилформазанов синтезированы 6-алкил-5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-3-фенил- и 5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-6-винил-3-фенилвердазилов. Изучены парамагнитные и электрохимические свойства полученных соединений.

**Ключевые слова:** вердазил, стабильный радикал, формазан, спектроскопия ЭПР, циклическая вольтамперометрия.

Стабильные свободные вердазильные радикалы привлекают внимание исследователей благодаря высокой химической стабильности, структурному разнообразию, магнитным свойствам и способности образовывать металлокомплексы с сильным магнитным обменом.<sup>1</sup> Наиболее известны вердазилов Куна **1** с насыщенным атомом углерода в положении 6 и 6-оксOVERDAZILY **2** (рис. 1). Они используются в различных областях химии, физики и биологии как стабилизаторы, спин-маркеры, строительные блоки для создания молекулярных магнитов и переключателей. Пристальное внимание к металлокомплексам таких радикалов обусловлено возможностью создания на их основе новых гибридных магнитных материалов.<sup>1a,c,2</sup> В недавних работах показана возможность введения галогензамещенных 3-арил-1,5-диизопропил-6-оксOVERDAZILY<sup>3</sup> и 1,3,5-триарил-6-фенилвердазилов<sup>4</sup> в сопряженные системы с сохранением радикальной функции для модификации свойств органических материалов. Сообщается также о профлуоресцентных свойствах вердазильных радикалов.<sup>5</sup>

В отличие от хорошо изученных симметричных 1,5-диарилвердазилов Куна **1** несимметричные аналоги

мало исследованы, а вердазилов с N-гетероциклическим фрагментом в положениях 1(5) представлены в литературе только одним примером.<sup>6</sup> Недавно мы сообщили о трех новых гетероциклических вердазилах, содержащих бензотиазольный заместитель.<sup>7</sup> В данной работе мы представляем синтез галогензамещенных 6-алкил-5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-3-фенил- и 5-арил-1-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-6-винил-3-фенилвердазилов и обсуждаем влияние заместителей в положении 5 или 6 на их спектральные и электрохимические свойства.

Синтез радикалов **3a–o** выполнен по усовершенствованной одnoreакторной методике без выделения промежуточных продуктов. Исходные формазаны **4a,c,d** (описанные ранее<sup>8</sup>) и **4b,e** (полученные впервые)

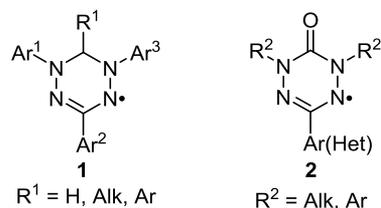
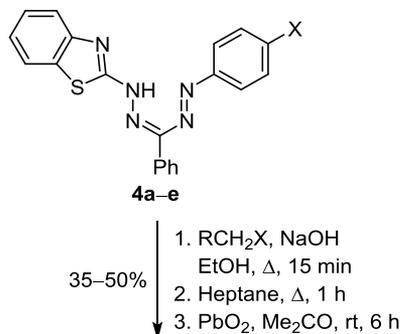


Рисунок 1. Структуры вердазилов Куна **1** и 6-оксOVERDAZILY **2**.

алкилировали различными алкилирующими агентами в EtOH в течение 15 мин (схема 1). После отгонки EtOH и избытка алкилирующего агента циклизовали соответствующие *N*-алкилформазаны в гептане. Гептан отгоняли и при использовании 12-кратного избытка PbO<sub>2</sub> в Me<sub>2</sub>CO окисляли полученные лейковердазилы по ранее указанному методу<sup>7</sup> до радикалов **3a–o**. Выходы вердазилов **3a–o** после очистки колоночной хроматографией составляли 35–50%. Преимущества предлагаемого подхода – экономия растворителей и времени, а также сокращение трудоемкости.

Схема 1



**4 a** X = H, **b** X = F, **c** X = Cl, **d** X = Br, **e** X = I

**3 a** R = Me, X = H; **b** R = Me, X = F; **c** R = Me, X = Cl

**d** R = Me, X = Br; **e** R = Me, X = I; **f** R = Et, X = H

**g** R = Et, X = F; **h** R = Et, X = Cl; **i** R = Et, X = Br

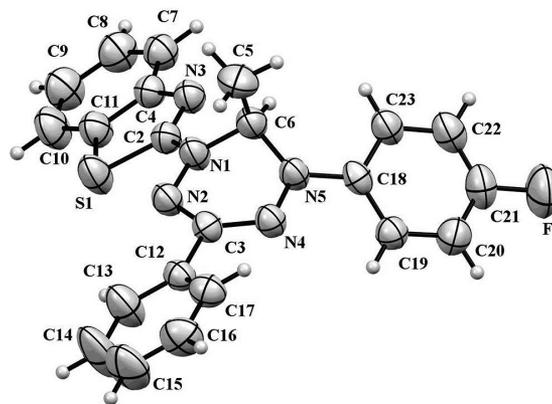
**j** R = Et, X = I; **k** R = CH=CH<sub>2</sub>, X = H

**l** R = CH=CH<sub>2</sub>, X = F; **m** R = CH=CH<sub>2</sub>, X = Cl

**n** R = CH=CH<sub>2</sub>, X = Br; **o** R = CH=CH<sub>2</sub>, X = I

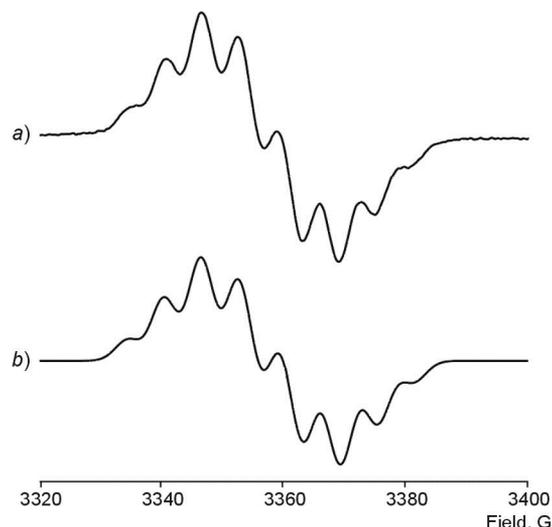
Соединения **3a–o** охарактеризованы спектральными методами, включая спектроскопию ЭПР, ИК, электронную спектроскопию и масс-спектрометрию, а также РСА для производного **3b** (рис. 2). 5,6-Дигидротетразиновый фрагмент молекулы соединения **3b** неплоский, атом С-6 выходит из плоскости, проходящей через связи N(1)–N(2)–C(3)–N(4)–N(5), на 0.637 Å при отклонении остальных атомов цикла не более чем на 0.05 Å. Метильная группа при атоме С-6 располагается псевдоаксиально, фенильный заместитель при атоме С-3 развернут под углом 14° к плоскости N(1)–N(2)–C(3)–N(4)–N(5). Заместители при атомах N-1,5 выведены из плоскости тетразина, их пространственное положение определяется плоской треугольной геометрией данных атомов. Длины связей в ряду N(1)–N(2)–C(3)–N(4)–N(5) попарно выравнены и указывают на сильную делокализацию электронов кратных связей.

Спектры ЭПР вердазилов **3a–o**, как и спектр трифенилвердазила (ТФВ),<sup>9</sup> состоят из 9 широких линий, обусловленных взаимодействием неспаренного элект-



**Рисунок 2.** Молекулярная структура вердазила **3b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

рона с четырьмя атомами азота тетразинового цикла. Экспериментальный и смоделированный спектры ЭПР вердазила **3j** представлены на рис. 3, а спектральные параметры вердазилов **3a–o** и ТФВ приведены в табл. 1. Если в ТФВ при одинаковых заместителях у атомов N-1,5 значения констант сверхтонкого взаимодействия  $a_N$  попарно одинаковы, то замещение фенильной группы при атоме N-1 бензотиазольным фрагментом (в вердазилах **3a–o**) привело к существенному различию в значениях всех четырех констант  $a_N$ . Введение атома галогена в арильный фрагмент при атоме N-5 немного нивелирует различия в значениях констант, причем наибольшее влияние оказывает атом фтора, очевидно, благодаря малому радиусу и выраженному электронодонорному эффекту. Значения констант  $a_N$  зависят и от заместителя в положении 6, что прослеживается в ряду вердазилов **3a, f, k**. Интересно, что винильный заместитель при атоме С-6 в соединении **3k** влияет на значения константы  $a_N$  так же, как метильная группа в положении 6 и хлор в качестве заместителя в арильном фрагменте вердазила **3c**, а значения констант  $a_N$  вердазилов **3k, c** практически одинаковы. Следует отметить, что и



**Рисунок 3.** Спектры ЭПР вердазила **3j**: а) экспериментальный в PhH при 15 °C и б) смоделированный.

Таблица 1. Параметры ЭПР для вердазилов **3a–o** и ТФВ

| Соединение | $a_{N-5}$ , Г | $a_{N-4}$ , Г | $a_{N-2}$ , Г | $a_{N-1}$ , Г | g-фактор             | lwpp |
|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------|------|
| ТФВ        | 6.00          | 6.00          | 5.80          | 5.80          | 2.0033 <sup>10</sup> |      |
| <b>3a</b>  | 6.61          | 6.07          | 5.97          | 4.10          | 2.0043               | 0.48 |
| <b>3b</b>  | 5.80          | 6.20          | 5.80          | 4.80          | 2.0048               | 0.61 |
| <b>3c</b>  | 5.79          | 6.09          | 5.79          | 3.94          | 2.0048               | 0.48 |
| <b>3d</b>  | 6.10          | 6.20          | 5.29          | 3.90          | 2.0052               | 0.45 |
| <b>3e</b>  | 6.10          | 6.19          | 5.60          | 4.00          | 2.0051               | 0.44 |
| <b>3f</b>  | 6.48          | 6.02          | 5.93          | 3.80          | 2.0045               | 0.48 |
| <b>3g</b>  | 5.40          | 6.19          | 5.60          | 4.40          | 2.0048               | 0.55 |
| <b>3h</b>  | 5.79          | 6.19          | 5.79          | 3.70          | 2.0048               | 0.48 |
| <b>3i</b>  | 6.09          | 6.19          | 5.29          | 3.69          | 2.0054               | 0.44 |
| <b>3j</b>  | 6.09          | 6.19          | 5.59          | 3.75          | 2.0055               | 0.43 |
| <b>3k</b>  | 5.80          | 6.10          | 5.79          | 3.94          | 2.0048               | 0.48 |
| <b>3l</b>  | 5.70          | 5.99          | 5.41          | 4.44          | 2.0048               | 0.58 |
| <b>3m</b>  | 6.09          | 6.19          | 5.50          | 3.99          | 2.0051               | 0.44 |
| <b>3n</b>  | 6.09          | 6.20          | 5.29          | 3.90          | 2.0052               | 0.46 |
| <b>3o</b>  | 6.19          | 6.29          | 5.69          | 4.03          | 2.0056               | 0.44 |

вид спектров ЭПР фторзамещенных вердазилов **3b,g,l** отличается от вида спектров других галогензамещенных вердазилов большей шириной линии (peak-to-peak linewidth, lwpp) (табл. 1). Низкое разрешение спектров соединений **3b,g,l** связано с уширением спектральных линий вследствие возникновения сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра фтора. Ввиду удаленности фтора от тетразинового цикла сверхтонкое взаимодействие мало и разрешить эти линии не удастся.

Электронные спектры соединений **3a–o** в Me<sub>2</sub>CO содержат полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$  в области 742–761 и 394–403 нм. Наиболее длинноволновая полоса претерпевает красный сдвиг по сравнению с длинноволновой полосой в спектре ТФВ на 27–46 нм. Атом фтора в вердазилах **3b,g,l** не меняет положения этой полосы, в то время как другие галогены в соединениях **3c–e,h–j,m–o** приводят к красному сдвигу на 7–15 нм по сравнению со спектрами соответствующих незамещенных вердазилов **3a,f,k**, наибольший сдвиг наблюдается в спектрах иодопроизводных.

Электрохимические свойства радикалов **3a–o** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и ТФВ были изучены с использованием циклической вольтамперометрии.<sup>11</sup> Вердазины **3a–o** демонстрируют полностью обратимые одноэлектронные процессы окисления в катион и восстановления в анион, как и ТФВ, однако каждый редокс-процесс для них сдвинут к более положительному потенциалу по сравнению с соответствующим процессом для ТФВ (табл. 2).

Благодаря электроноакцепторному характеру бензотиазольного заместителя вердазины **3a–o** труднее окисляются и легче восстанавливаются, чем ТФВ, что хорошо согласуется со значениями энергий НОМО и LUMO (табл. 2), рассчитанными по формулам (1) и (2):<sup>12</sup>

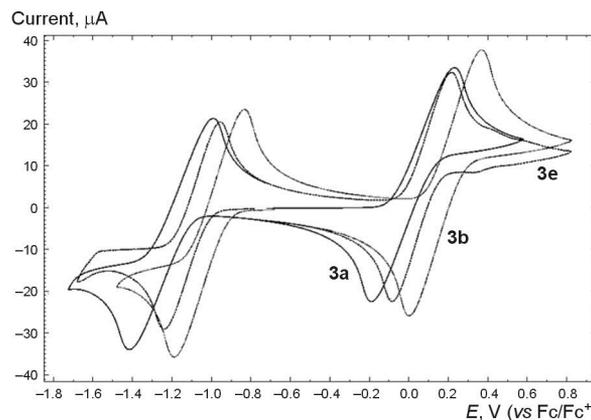
Таблица 2. Электрохимические параметры для вердазилов **3a–o** и ТФВ

| Соединение | $E_{\text{ox}}$ , В | $E_{\text{red}}$ , В | $E_{\text{cell}}$ , В | НОМО, эВ | LUMO, эВ |
|------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------|----------|
| ТФВ        | −0.24               | −1.56                | 1.32                  | −4.63    | −3.76    |
| <b>3a</b>  | +0.06               | −1.25                | 1.31                  | −4.97    | −4.03    |
| <b>3b</b>  | +0.22               | −1.04                | 1.26                  | −5.14    | −4.22    |
| <b>3c</b>  | +0.22               | −0.98                | 1.20                  | −5.16    | −4.27    |
| <b>3d</b>  | +0.11               | −0.92                | 1.03                  | −5.10    | −4.29    |
| <b>3e</b>  | +0.08               | −1.12                | 1.20                  | −5.01    | −4.13    |
| <b>3f</b>  | +0.05               | −1.27                | 1.32                  | −4.95    | −4.03    |
| <b>3g</b>  | +0.10               | −0.97                | 1.07                  | −5.07    | −4.25    |
| <b>3h</b>  | +0.16               | −0.95                | 1.11                  | −5.12    | −4.28    |
| <b>3i</b>  | +0.11               | −0.93                | 1.04                  | −5.09    | −4.28    |
| <b>3j</b>  | +0.06               | −1.13                | 1.19                  | −5.00    | −4.13    |
| <b>3k</b>  | +0.23               | −1.03                | 1.26                  | −5.15    | −4.24    |
| <b>3l</b>  | +0.16               | −0.94                | 1.10                  | −5.13    | −4.30    |
| <b>3m</b>  | +0.25<br>+0.68      | −0.95                | 1.20                  | −5.23    | −4.29    |
| <b>3n</b>  | +0.14               | −0.89                | 1.03                  | −5.13    | −4.32    |
| <b>3o</b>  | +0.13<br>+0.55      | −1.12                | 1.25                  | −5.09    | −4.15    |

$$E_{\text{НОМО}} = -(E_{[\text{onset, ox vs Fc}^+/\text{Fc}]} + 5.1), \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{[\text{onset, red vs Fc}^+/\text{Fc}]} + 5.1). \quad (2)$$

Подобный эффект наблюдается для 6-оксOVERDAZINOV при сравнении с вердазилами Куна.<sup>11</sup> В ряду бензотиазолилвердазилов **3a–o** на редокс-свойства оказывает влияние природа как заместителя в положении 6, так и галогена в арильном цикле. Так, из-за винильного фрагмента при атоме С-6 вердазил **3k** труднее окисляется по сравнению с 6-алкилвердазилами **3a,f** (табл. 2). В ряду вердазилов **3a–j** галогенсодержащие производные **3b–e,g–j** окисляются труднее и легче восстанавливаются, чем незамещенные аналоги **3a,f**. Фтор- и хлорсодержащие вердазины **3b,c,g,h** труднее окисляются, чем соответствующие бром- и иодзамещенные соединения **3d,e,i,j**, наиболее четко это прослеживается на примере соединений **3b–e** (табл. 2, рис. 4). Вердазины **3g–j** с этильным заместителем при атоме С-6 менее чувствительны к влиянию галогена по

Рисунок 4. Циклические вольтамперограммы вердазинов **3a,b,e**.

сравнению с 6-метилвердазилами **3b–e**. Все иодсодержащие вердазилы **3e, j, o** труднее восстанавливаются, чем остальные галогенопроизводные.

Для двух вердазидов с винильной группой в положении 6 наблюдается необратимый процесс окисления при более положительном потенциале (+0.68 и +0.55 В для соединений **3m, o** соответственно). Следует также отметить, что потенциалы ячейки ( $E_{\text{cell}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ ) для вердазидов **3a, f, k**, не содержащих галогенов, больше, чем для галогенопроизводных и наиболее четко это прослеживается в ряду соединений **3f–j** (табл. 2).

Таким образом, синтезированы новые галогенсодержащие 6-алкил-5-арил-1-(бензо[d]тиазол-2-ил)-3-фенил- и 5-арил-1-(бензо[d]тиазол-2-ил)-6-винил-3-фенилвердазилы и охарактеризованы методами спектроскопии ЭПР, электронной и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА. Показано, что на парамагнитные и электрохимические свойства, обусловленные наличием неспаренного электрона в тетразиновом цикле, оказывают влияние природа гетероцикла и галогенарила в положениях 1 и 5, а также заместителя в положении 6. Эффект этих заместителей проявляется в различии констант сверхтонкого взаимодействия в спектрах ЭПР и сдвигах потенциалов окисления и восстановления синтезированных вердазидов и ТФВ. Полученные вердазилы стабильны в обычных условиях и перспективны для дальнейших модификаций.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре PerkinElmer Spectrum One, оснащенный приставкой DR5, в таблетках KBr. УФ спектры зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в  $\text{Me}_2\text{CO}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 (500 МГц) в  $\text{DMCO}-d_6$ . В качестве внутреннего стандарта использован TMS. Спектры ЭПР записаны на спектрометре Bruker Elexsys E500 X-band, оборудованном системой ER4131VT, в PhH при 15 °С. Растворы образцов разбавлены до концентрации  $\sim 10^{-4}$  М. Симуляция спектров ЭПР выполнена при помощи программы EasySpin.<sup>15</sup> Масс-спектры записаны на приборе Bruker Daltonics maXis impact HD, ионизация электрораспылением. Элементный анализ проведен на автоматическом элементном CHNS-анализаторе PerkinElmer 2400 II. Температуры плавления определены на аппарате Stuart SMP3. Циклическая вольтамперометрия проведена на потенциостате Metrohm Autolab PGSTAT128N со стандартной трехэлектродной конфигурацией. Ячейка состоит из рабочего дискового электрода из стеклоуглерода (диаметр 2 мм), электрода сравнения  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0.01 М) и стеклоуглеродного стержня в качестве противоиэлектрода. Измерения проведены в безводном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (концентрация раствора  $5 \cdot 10^{-3}$  М) с добавкой тетрабутиламмония тетрафторбората в качестве фонового электролита (0.1 М) в атмосфере аргона с шагом сканирования 100 мВ/с. Потенциал электрода  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  откалиброван относительно ферроцена ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом

ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ. Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Kieselgel 60 (размер частиц 0.040–0.063 мм, 230–400 меш).

Все растворители высушены и перегнаны по стандартным процедурам. Все реагенты коммерческие (Sigma-Aldrich) и использованы без предварительной подготовки. Формазаны **4a, c, d** синтезированы по известным методикам и описаны ранее.<sup>8</sup>

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-3-фенил-5-(4-фторфенил)-формазан (4b)** синтезирован по литературной методике.<sup>8</sup> Выход 1.44 г (90%), коричневые кристаллы, т. пл. 204–206 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 12.68 (1H, уш. с, NH); 8.25 (1H, д. д,  $J = 8.3$ ,  $J = 5.6$ , H Ar); 7.91–7.68 (2H, м, H Ar); 7.68–7.61 (1H, м, H Ar); 7.61–7.34 (6H, м, H Ar); 7.34–7.01 (3H, м, H Ar). Найдено,  $m/z$ : 374.0865  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{FN}_5\text{S}$ . Вычислено,  $m/z$ : 374.0876. Найдено, %: С 63.97; Н 3.71; N 18.62.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{FN}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 63.99; Н 3.76; N 18.65.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-(4-иодфенил)-3-фенилформазан (4e)** синтезирован по литературной методике.<sup>8</sup> Выход 1.88 г (86%), коричневые кристаллы, т. пл. 192–194 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 13.03 (1H, уш. с, NH); 8.02 и 7.92 (2H, АВ к,  $J = 8.8$ , H Ar); 7.89–7.68 (2H, м, H Ar); 7.67–7.53 (2H, м, H Ar); 7.52–7.09 (7H, м, H Ar). Найдено,  $m/z$ : 481.9929  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IN}_5\text{S}$ . Вычислено,  $m/z$ : 481.9936. Найдено, %: С 49.68; Н 2.89; N 14.46.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{IN}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 49.70; Н 2.92; N 14.49.

**Синтез вердазидов 3a–o** (общая методика). К суспензии 0.8 ммоль 5-арил-1-(бензо[d]тиазол-2-ил)-3-фенилформазана **4a–e** в 20 мл EtOH добавляют 0.12 мл (0.9 ммоль) 30% водного раствора NaOH. К полученному темно-фиолетовому раствору добавляют 8.0 ммоль соответствующего алкилгалогенида и кипятят смесь в течение 15 мин. После окончания реакции растворитель отгоняют при пониженном давлении. К реакционной смеси добавляют 30 мл гептана, кипятят в течение 1 ч. Гептан отгоняют при пониженном давлении и к остатку добавляют 30 мл  $\text{Me}_2\text{CO}$  и 2.87 г (12 ммоль)  $\text{PbO}_2$ . Смесь перемешивают в течение 6 ч при комнатной температуре, потом  $\text{Me}_2\text{CO}$  отгоняют при пониженном давлении. Продукт выделяют из реакционной смеси колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  (элюент гексан– $\text{CHCl}_3$ , 2:1).

Аналитические и спектральные характеристики вердазидов **3a, f** соответствуют описанным ранее.<sup>7</sup>

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-3,5-дифенил-6-метилвердазил (3a)**. Выход 135 мг (44%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 115–117 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3063, 1591, 1519, 1440, 1376, 1287, 1146, 749, 688. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 397 (4.06), 746 (3.73). Найдено,  $m/z$ : 384.1278  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{S}$ . Вычислено,  $m/z$ : 384.1283. Найдено, %: С 68.54; Н 4.48; N 18.14.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 68.73; Н 4.72; N 18.22.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-6-метил-3-фенил-5-(4-фторфенил)вердазил (3b)**. Выход 138 мг (43%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 189–191 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3061, 1586, 1519, 1443, 1398, 1283, 1148, 749,

694. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 397 (4.15), 745 (3.84). Найдено,  $m/z$ : 402.1184  $[M]^+$ .  $C_{22}H_{17}FN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 402.1189. Найдено, %: С 65.61; Н 4.22; N 17.39.  $C_{22}H_{17}FN_5S$ . Вычислено, %: С 65.65; Н 4.26; N 17.40.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-6-метил-3-фенил-5-(4-хлорфенил)вердазил (3c)**. Выход 150 мг (45%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 192–194 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1593, 1517, 1442, 1390, 1285, 1151, 749, 694. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 397 (4.16), 755 (3.84). Найдено,  $m/z$ : 418.0881  $[M]^+$ .  $C_{22}H_{17}ClN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 418.0893. Найдено, %: С 63.04; Н 4.05; N 16.67.  $C_{22}H_{17}ClN_5S$ . Вычислено, %: С 63.08; Н 4.09; N 16.72.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-(4-бромфенил)-6-метил-3-фенилвердазил (3d)**. Выход 140 мг (38%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 195–197 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1594, 1515, 1442, 1382, 1285, 1151, 750, 694. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 398 (4.15), 761 (3.82). Найдено,  $m/z$ : 462.0368  $[M]^+$ .  $C_{22}H_{17}BrN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 462.0388. Найдено, %: С 56.96; Н 3.68; N 15.07.  $C_{22}H_{17}BrN_5S$ . Вычислено, %: С 57.03; Н 3.70; N 15.11.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-(4-иодфенил)-6-метил-3-фенилвердазил (3e)**. Выход 143 мг (35%), зеленые кристаллы, т. пл. 130–132 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1591, 1516, 1441, 1378, 1285, 1148, 753, 693. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 399 (4.24), 761 (3.90). Найдено,  $m/z$ : 510.0243  $[M]^+$ .  $C_{22}H_{17}IN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 510.0249. Найдено, %: С 51.76; Н 3.32; N 13.69.  $C_{22}H_{17}IN_5S$ . Вычислено, %: С 51.77; Н 3.36; N 13.72.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-3,5-дифенил-6-этилвердазил (3f)**. Выход 130 мг (41%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 195–197 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3062, 1585, 1515, 1441, 1377, 1289, 1146, 747, 692. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 401 (4.12), 743 (3.80). Найдено,  $m/z$ : 398.1427  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{20}N_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 398.1439. Найдено, %: С 69.18; Н 4.86; N 17.28.  $C_{23}H_{20}N_5S$ . Вычислено, %: С 69.32; Н 5.06; N 17.57.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-3-фенил-5-(4-фторфенил)-6-этилвердазил (3g)**. Выход 116 мг (35%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 198–200 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2928, 1598, 1525, 1445, 1379, 1280, 1146, 751, 697. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 402 (4.09), 742 (3.78). Найдено,  $m/z$ : 416.1334  $[M]^+$ . Вычислено,  $m/z$ : 416.1345.  $C_{23}H_{19}FN_5S$ . Найдено, %: С 66.31; Н 4.59; N 16.83.  $C_{23}H_{19}FN_5S$ . Вычислено, %: С 66.33; Н 4.60; N 16.82.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-3-фенил-5-(4-хлорфенил)-6-этилвердазил (3h)**. Выход 131 мг (38%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 223–225 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3065, 1596, 1518, 1442, 1380, 1285, 1147, 752, 697. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 401 (4.09), 752 (3.76). Найдено,  $m/z$ : 432.1044  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{19}ClN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 432.1050. Найдено, %: С 63.78; Н 4.39; N 16.17.  $C_{23}H_{19}ClN_5S$ . Вычислено, %: С 63.81; Н 4.42; N 16.18.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-(4-бромфенил)-3-фенил-6-этилвердазил (3i)**. Выход 152 мг (40%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 224–226 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1595, 1516, 1441, 1380, 1285,

1147, 752, 695. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 402 (4.17), 755 (3.84). Найдено,  $m/z$ : 476.0534  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{19}BrN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 476.0545. Найдено, %: С 57.83; Н 3.98; N 14.65.  $C_{23}H_{19}BrN_5S$ . Вычислено, %: С 57.87; Н 4.01; N 14.67.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-(4-иодфенил)-3-фенил-6-этилвердазил (3j)**. Выход 201 мг (48%), зеленые кристаллы, т. пл. 226–228 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3059, 1595, 1516, 1441, 1377, 1286, 1146, 753, 692. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 403 (4.03), 757 (3.70). Найдено,  $m/z$ : 524.0397  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{19}IN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 524.0406. Найдено, %: С 52.67; Н 3.62; N 13.33.  $C_{23}H_{19}IN_5S$ . Вычислено, %: С 52.68; Н 3.65; N 13.36.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-6-винил-3,5-дифенил-вердазил (3k)**. Выход 127 мг (40%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 178–180 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1586, 1519, 1443, 1398, 1283, 1148, 749, 694. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 395 (4.08), 742 (3.76). Найдено,  $m/z$ : 396.1279  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{18}N_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 396.1283. Найдено, %: С 69.63; Н 4.51; N 17.62.  $C_{23}H_{18}N_5S$ . Вычислено, %: С 69.67; Н 4.58; N 17.66.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-6-винил-3-фенил-5-(4-фторфенил)вердазил (3l)**. Выход 132 мг (40%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 194–196 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2925, 1596, 1502, 1443, 1376, 1282, 1148, 753, 695. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 394 (4.04), 742 (3.71). Найдено,  $m/z$ : 414.1182  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{17}FN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 414.1189. Найдено, %: С 66.61; Н 4.11; N 16.87.  $C_{23}H_{17}FN_5S$ . Вычислено, %: С 66.65; Н 4.13; N 16.90.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-6-винил-3-фенил-5-(4-хлорфенил)вердазил (3m)**. Выход 155 мг (45%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 177–179 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3063, 1594, 1516, 1442, 1381, 1284, 1151, 751, 697. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 395 (4.13), 749 (3.79). Найдено,  $m/z$ : 430.0888  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{17}ClN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 430.0893. Найдено, %: С 64.07; Н 3.96; N 16.24.  $C_{23}H_{17}ClN_5S$ . Вычислено, %: С 64.11; Н 3.98; N 16.25.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-(4-бромфенил)-6-винил-3-фенилвердазил (3n)**. Выход 171 мг (45%), темно-зеленые кристаллы, т. пл. 217–219 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1592, 1514, 1442, 1384, 1284, 1151, 751, 696. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 395 (4.15), 753 (3.81). Найдено,  $m/z$ : 474.0383  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{17}BrN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 474.0388. Найдено, %: С 58.09; Н 3.57; N 14.71.  $C_{23}H_{17}BrN_5S$ . Вычислено, %: С 58.11; Н 3.60; N 14.73.

**1-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-6-винил-5-(4-иодфенил)-3-фенилвердазил (3o)**. Выход 209 мг (50%), зеленые кристаллы, т. пл. 176–178 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3061, 1583, 1517, 1441, 1378, 1284, 1148, 753, 694. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 396 (4.03), 755 (3.68). Найдено,  $m/z$ : 522.0248  $[M]^+$ .  $C_{23}H_{17}IN_5S$ . Вычислено,  $m/z$ : 522.0249. Найдено, %: С 52.86; Н 3.25; N 13.38.  $C_{23}H_{17}IN_5S$ . Вычислено, %: С 52.88; Н 3.28; N 13.41.

Рентгеноструктурное исследование вердазила **3b** проведено для фрагмента черного призматического кристалла  $0.45 \times 0.36 \times 0.22$  мм, полученный кристаллизацией из смеси гексан– $Me_2CO$ , 3:1, на автоматиче-

ском 4-кружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре (MoK $\alpha$ -излучение ( $\lambda$  0.71073 Å), графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирования с шагом 1° при 295(2) К). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Расшифровка и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета SHELXTL.<sup>14</sup> Структура расшифрована прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода связей С–Н рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник". Основные кристаллографические параметры: кристалл моноклинный, пространственная группа  $P2_1/n$ ;  $a$  9.0422(9),  $b$  12.4342(10),  $c$  17.8920(15) Å;  $\beta$  94.597(9)°;  $\mu$  0.189 мм<sup>-1</sup>. На углах  $3.47 < \theta < 30.70^\circ$  собрано 12899 отражений, из них независимых 5282 ( $R_{\text{int}}$  0.0516), в том числе 2386 с  $I > 2\sigma(I)$ . Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  0.1466,  $wR_2$  0.1617 (по всем отражениям),  $R_1$  0.0558,  $wR_2$  0.1139 (по отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ) при факторе добротности  $GOOF$  1.004. Пики остаточной электронной плотности 0.182/–0.321 еÅ<sup>-3</sup>. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1908633).

Работа выполнена в рамках темы госзадания АААА-А19-119012290117-6 и при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект 18-3-3-16) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" на базе Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.

#### Список литературы

- (a) Brook, D. J. R. *Comment. Inorg. Chem.* **2015**, 35, 1. (b) Hicks, R. G. In *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Hicks, R. G., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2010, p. 245. (c) Lipunova, G. N.; Fedorchenko, T. G.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 701. [*Успехи химии* **2013**, 82, 701.] (d) Le, T.-N.; Grewal, H.; Changoco, V.; Truong, V.; Brook, D. J. R. *Tetrahedron* **2016**, 72, 6368. (e) Brook, D. J. R.; Yee, G. T. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4889. (f) Haller, B. C.; Chambers, D.; Cheng, R.; Chemistruck, V.; Hom, T. F.; Li, Z.; Nguyen, J.; Ichimura, A.; Brook, D. J. R. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 10750.
- (a) Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2612. (b) Lemaire, M. T. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 277. (c) Johnston, C. W.; McKinnon, S. D. J.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16829.
- Le, T.-N.; Trevisan, T.; Lieu, E.; Brook, D. J. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1125.
- Petunin, P. V.; Martynko, E. A.; Trusova, M. E.; Kazantsev, M. S.; Rybalova, T. V.; Valiev, R. R.; Uvarov, M. N.; Mostovich, E. A.; Postnikov, P. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4802.
- Matuschek, D.; Eusterwiemann, S.; Stegemann, L.; Doerenkamp, C.; Wibbeling, B.; Daniliuc, C. G.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Eckert, H.; Studer, A. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4712.
- Shchipanov, V. P.; Nagovskaya, S. A.; Podenko, L. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1977**, 13, 213. [*Химия гетероцикл. соединений* **1977**, 266.]
- Fedorchenko, T. G.; Lipunova, G. N.; Shchepochkin, A. V.; Tsmokalyuk, A. N.; Slepukhin, P. A.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 297.
- (a) Ольховикова, Н. Б.; Русинова, Л. И.; Шмелев, Л. В.; Липунова, Г. Н.; Клюев, Н. А.; Ельцов, А. В. *Журн. общ. химии* **1988**, 58, 1626. (b) Клюев, Н. А.; Жильников, В. Г.; Александров, Г. Г.; Грандберг, И. И.; Липунова, Г. Н. *Журн. орган. химии* **1983**, 19, 2615.
- Полумбрик, О. М. *Химия вердазильных радикалов*; Наукова Думка: Киев, 1984.
- Поденко, Л. С.; Чирков, А. К.; Щипанов, В. П. *Журн. структур. химии* **1980**, 21, 187.
- Gilroy, J. B.; McKinnon, S. D. J.; Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4837.
- Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.
- Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.