

Посвящается глубокоуважаемому академику М. Г. Воронкову
в связи с юбилеем и в знак признательности за его вклад
в химию гетероциклов

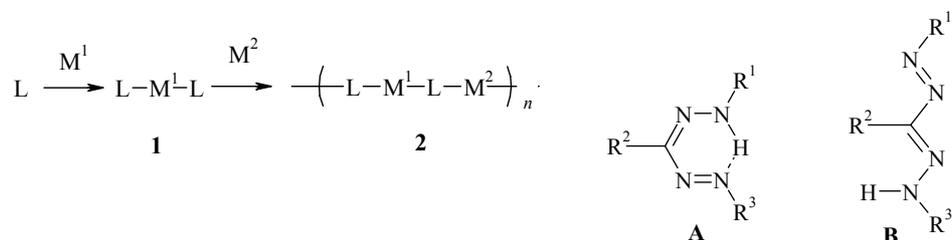
Н. А. Фролова, С. З. Вацадзе, А. И. Сташ^а, Р. Д. Рахимов, Н. В. Зык

ОКИСЛЕНИЕ 3-(3- ИЛИ 4-ПИРИДИЛ)-1,5-ДИФЕНИЛФОРМАЗАНОВ
В ТРИХЛОРОМЕТАЛЛАТЫ ТЕТРАЗОЛИЯ:
СТРУКТУРНОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

При взаимодействии пиридинсодержащих формазанов с хлоридами кобальта(II) и меди(II) выделены трихлорометаллаты соответствующих катионов тетразолия, строение которых установлено методом РСА. С использованием данных циклической вольтамперометрии предложена схема окислительно-восстановительного процесса перехода формазанов в катионы тетразолия.

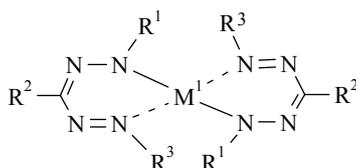
Ключевые слова: катион-радикалы, катионы тетразолия, трихлорометаллаты, формазаны, комплексы, восстановление, окисление, РСА, циклическая вольтамперометрия.

Одним из наиболее бурно растущих направлений супрамолекулярной химии является химия координационных полимеров – перспективных материалов, обладающих полупроводниковыми, оптическими и магнитными свойствами [1, 2]. Процесс образования координационных полимеров **2** может состоять в предварительном получении "сложного" лиганда **1** (с металлом M^1) с другим металлом M^2 . "Сложные" лиганды **1** ("металлолиганды" или "металлоорганические строительные блоки/тектонь", *metal-organic building blocks/tectones*) должны обладать, как минимум, двумя экзо-дентантными группами, способными образовывать дополнительные координационные связи [3–6].

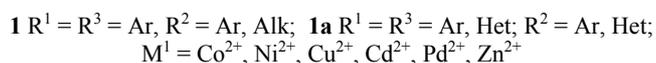


Формаза́ны являются удобными субстратами для создания таких металлолигандов благодаря наличию потенциально хелатной хромофорной группировки и возможности варьировать заместители в положениях 1, 3 и 5. Известно, что формаза́ны могут существовать в виде двух форм: хелатной **A** (*E,Z*) и линейной **B** (*E,E*) (*Z*-форма азогруппы обычно не рассматривается) [7].

При комплексообразовании с солями металлов обычно реагирует депротонированная форма **A** формаза́на, в которой отрицательный заряд делокализован по всей сопряженной цепи. В результате образуются шестичленные металлохелаты, в которых атом водорода замещен на металл [8].

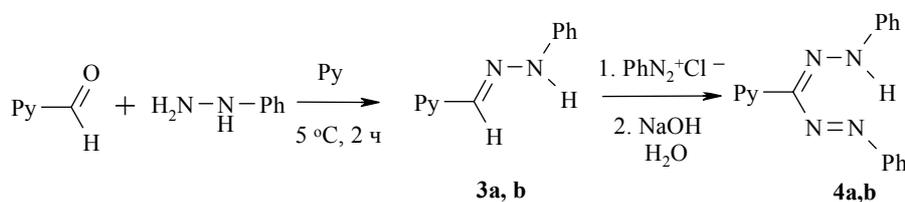


1, 1a



Формаза́ны координируют переходные металлы Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pd(II), Zn(II) с образованием нейтральных комплексов с координационным узлом MN_4 [9–18] (тип **1, 1a**). Известны формаза́ны с гетероциклическими заместителями (бензазолами [19–24], азолами [25], пиридинами [26–29], хинолинами [28–35], пиримидинами [36]), однако их применение для получения металлолигандов в литературе не рассматривалось.

В данной статье представлены результаты исследования процесса образования металлолигандов на основе формаза́нов с пиридиновыми заместителями в положении 3. В качестве источников ионов металлов были выбраны хлориды меди(II) и кобальта(II). Модельные 3-(3-пиридил)- (**4a**) и 3-(4-пиридил)-1,5-дифенилформаза́ны (**4b**) получали азосочетанием фенолгидразонов соответствующих пиридинкарбальдегидов **3** с хлоридом фенолдиазония при 0 °C по методикам, аналогичным описанным в работах [7, 29].



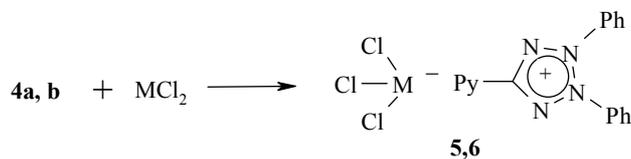
3,4 a Py = 3-Py, **b** Py = 4-Py

Синтез формаза́на **4a** в литературе не описан, хотя он используется как исходное соединение для получения 6-(3-пиридил)-2,4-дифенилвердазильного радикала [37]. Формаза́н **4b** был получен в работе [26]. Для соединений **4a,b**, также как и для исходных фенолгидразонов пиридинкарбальдегидов **3**, в литературе приведены только температуры плавления

и данные элементного анализа. В нашей работе соединения **3** и **4** впервые охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР ^1H . В спектрах ЯМР ^1H гидразонов **3a,b** наблюдаются характерные сигналы протонов *H-m,p,o* фенильных колец, протонов пиридиновых колец альдегидного компонента, протона аминогруппы и протона при двойной связи (см. экспериментальную часть). По сравнению со спектрами гидразонов **3** в спектрах ЯМР ^1H формазанов **4** сигнал протона аминогруппы сдвигается в сильное поле более чем на 7 м. д., *орто*-, *мета*- и *пара*-протоны обоих фенильных колец имеют одинаковые химические сдвиги, соответственно, и вместе с сигналами протонов пиридинового кольца сдвигаются в сильное поле на 0.4 м. д. Данные изменения в спектрах объясняются тем, что в результате быстрого обмена протона между атомами $\text{N}_{(1)}$ и $\text{N}_{(5)}$ фенильные кольца в формазанах становятся эквивалентными в шкале времени ЯМР.

Для получения металлохелатов типа **1** обычно смешивают растворы лиганда и ацетатов [9, 12, 38, 39] или хлоридов [19, 40] меди и кобальта при комнатной температуре или при нагревании. Для получения комплексов типа **1a** мы использовали спиртовые растворы хлоридов кобальта и меди. При смешении раствора формазанов **4** в ацетонитриле и раствора соли в спирте при комнатной температуре удалось выделить и охарактеризовать только комплекс формазана **4a** с хлоридом кобальта. Реакции комплексообразования формазанов **4a,b** с дигидратом хлорида меди(II) и **4b** с гексагидратом хлорида кобальта(II) проводили методом медленной диффузии [5] спиртового раствора соли в раствор лиганда в хлористом метиле. В реакциях формазанов **4** с хлоридом кобальта цвета смешанных растворов при стоянии изменяются с бордового на темно-голубой, что служит признаком образования комплекса. Аналогично проходят реакции формазанов **4** с хлоридом меди. На границе раздела двух фаз растут розовые игольчатые кристаллы, при этом смешанный раствор из красного становится желтым.

В реакциях пиридинсодержащих формазанов и хлоридов металлов в соотношении 1:1 вместо предполагаемых комплексов типа **1a** мы выделили трихлорметаллаты тетразолия **5a,b** и **6a,b**. Для соединений **5a** и **6b** удалось вырастить монокристаллы, изученные методом РСА (табл. 1–3).



5 a Py = 3-Py, M = Co; **b** Py = 4-Py, M = Co; **6 a** Py = 3-Py, M = Cu;
b Py = 4-Py, M = Cu

Параметры проведения рентгеноструктурных экспериментов

Соединение	5a	6b
Формула	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₃ CoN ₆	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₃ CuN ₅
Молекулярная масса	506.68	470.23
Размер кристалла, мм	0.52 × 0.34 × 0.20	0.55 × 0.32 × 0.20
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	9.080(2)	10.287(2)
<i>b</i> , Å	12.888(3)	11.897(2)
<i>c</i> , Å	20.501(4)	6.976(3)
α, град.	90	90
β, град.	100.79(3)	90
γ, град.	90	90
<i>V</i> , Å ³	2356.7(9)	2077.6(6)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч.} , г·см ⁻³	1.428	1.503
μ, мм ⁻¹	1.087	1.449
<i>F</i> (000)	1028	948
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4
Температура, К	293(2)	293(2)
Область сканирования по θ	1.88–25.16	2.09–25.47
Диапазоны индексов отражений	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 0 ≤ <i>l</i> ≤ 24	0 ≤ <i>h</i> ≤ 12 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14 0 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Количество измеренных отражений	4466	2199
независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4212 (0.013)	2199
параметров уточнения	312	244
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0360	0.0242
w <i>R</i> ₂ (по всем отражениям)	0.1101	0.0682
Добротность по <i>F</i> ²	0.978	0.895
Остаточная эл. плотность (max/min), е·Å ⁻³	0.654 / -0.468	0.407 / -0.184

В молекулярной структуре комплекса **5a** можно выделить четыре плоских фрагмента – тетразолиевый цикл, пиридиновое и два бензольных кольца (рис. 1). Первые два фрагмента почти копланарны – угол между среднеквадратичными плоскостями составляет 6.3°. Два фенильных кольца по разному "закручены" относительно связи фенил–тетразол. Угол разворота фенильного кольца, включающего атомы с C₍₇₎ по C₍₁₂₎, составляет 77.0°, в то время как для второго фенила (атомы с C₍₁₃₎ по C₍₁₈₎) этот угол равен 36.9°. Некопланарность фенильных колец центральному тетразолиевому связана, очевидно, с отталкиванием атомов *o*-H в теоретически возможной конформации с копланарным расположением исследуемых циклов. Строение пятичленного цикла аналогично имеющимся в литературе данным по строению катионов тетразолия [41–43] (табл. 2,3).

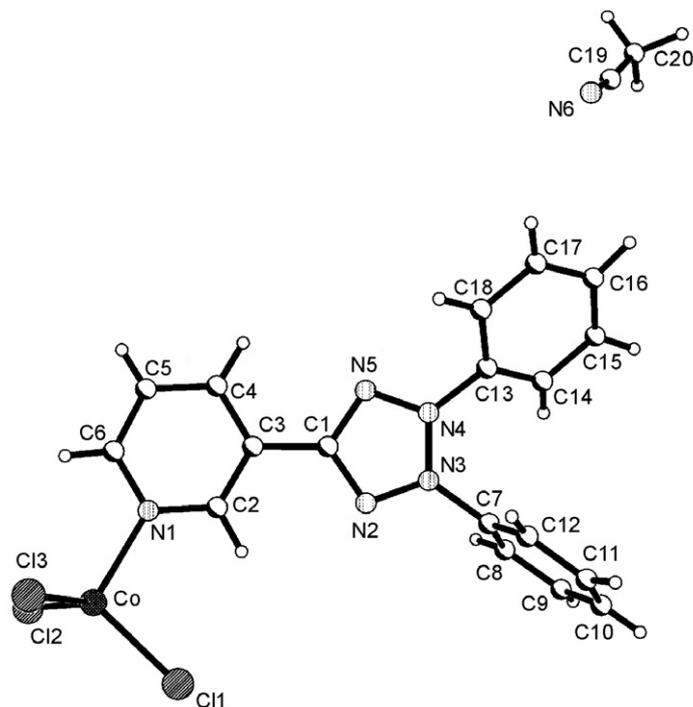


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **5a**. Проекция на плоскость тетразолиевого цикла

Координация атома кобальта представляет собой тетраэдр, вытянутый вдоль одной из вершин (направление Co–N₍₁₎) (табл. 2, 3), что характерно для аналогичных комплексов Co(II) [44–52]. Ближайший межмолекулярный контакт (2.769 Å) соответствует взаимодействию между атомом Cl₍₂₎ и атомом Н-6 центрально-симметричной молекулы (–*x*, 1–*y*, –*z*). В асимметрической ячейке также находится одна молекула сольватного ацетонитрила, которая не имеет коротких контактов с молекулами комплекса.

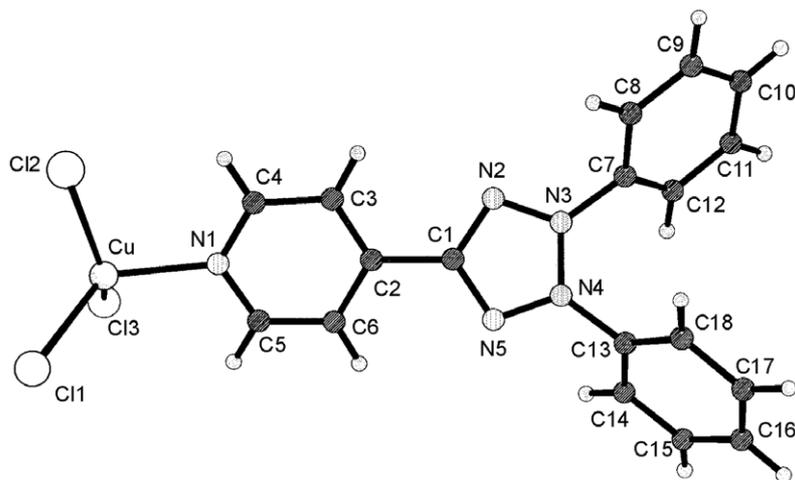


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **6b**. Проекция на плоскость тетразолиевого цикла

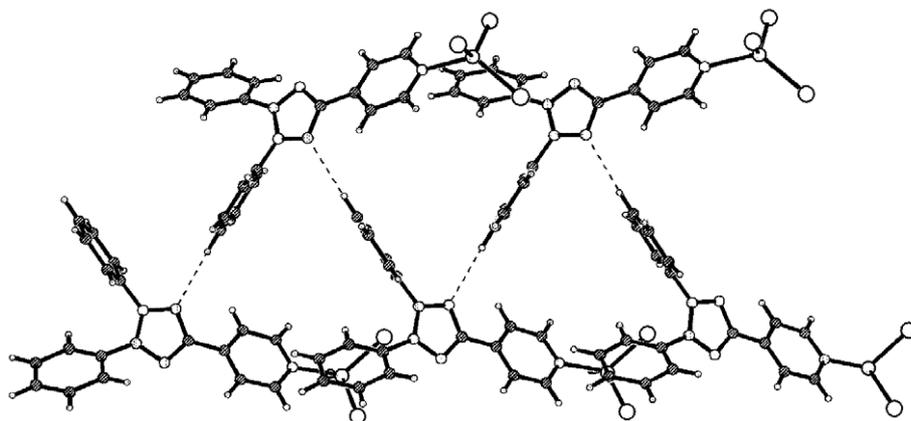


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **6b**. Водородные связи $N_{(5)} \dots H-16$ показаны пунктиром

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей (l) в комплексах **5a** и **6b**

Связь	$l, \text{Å}$	
	5a , M = Co	6b , M = Cu
C ₍₁₎ –N ₍₂₎	1.3404(3)	1.3310(2)
N ₍₂₎ –N ₍₃₎	1.3040(3)	1.3036(2)
N ₍₃₎ –N ₍₄₎	1.3331(3)	1.3424(2)
N ₍₄₎ –N ₍₅₎	1.3093(3)	1.3029(2)
N ₍₅₎ –C ₍₁₎	1.3319(3)	1.3290(2)
N ₍₁₎ –M	2.0551(4)	2.0317(3)
M–Cl ₍₁₎	2.2585(5)	2.2139(3)
M–Cl ₍₂₎	2.2453(5)	2.2328(4)
M–Cl ₍₃₎	2.2316(5)	2.2131(3)

Т а б л и ц а 3

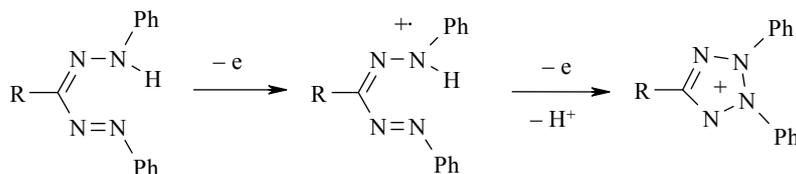
Некоторые валентные углы (ω) в комплексах **5a** и **6b**

Угол	$\omega, \text{град.}$	
	5a , M = Co	6b , M = Cu
C ₍₁₎ –N ₍₂₎ –N ₍₃₎	103.73(2)	103.73(2)
N ₍₂₎ –N ₍₃₎ –N ₍₄₎	110.08(2)	110.08(2)
N ₍₃₎ –N ₍₄₎ –N ₍₅₎	109.70(2)	109.70(2)
N ₍₄₎ –N ₍₅₎ –C ₍₁₎	103.95(2)	103.95(2)
N ₍₅₎ –C ₍₁₎ –N ₍₂₎	112.52(2)	112.52(2)
N ₍₁₎ –M–Cl ₍₁₎	104.01(2)	124.34(2)
N ₍₁₎ –M–Cl ₍₂₎	108.78(2)	99.33(1)
N ₍₁₎ –M–Cl ₍₃₎	102.56(2)	97.45(1)
Cl ₍₁₎ –M–Cl ₍₂₎	114.88(2)	103.90(1)
Cl ₍₂₎ –M–Cl ₍₃₎	112.09(2)	130.91(2)
Cl ₍₃₎ –M–Cl ₍₁₎	113.93(2)	103.71(1)

В молекуле комплекса **6b** также можно выделить четыре плоских фрагмента, аналогичных рассмотренным для соединения **5a**. Однако в данном случае пиридиновое кольцо существенно развернуто (19.8°) по отношению к центральному циклу. Углы разворота фенильных колец составляют 46.5 и 56.8° .

Координационный полиэдр атома меди представляет собой сильно искаженный тетраэдр (табл. 2 и 3), что характерно для аналогичных комплексов Cu(II) [53–56]. В отличие от структуры комплекса **5a** в кристалле медного аналога **6b** наблюдаются короткие межмолекулярные контакты (2.583 \AA) между тетразольевым атомом $N_{(5)}$ и *para*-атомом водорода (H-16) одного из фенильных колец соседней молекулы ($-0.5 + x$; $1.5 - y$; $-z$). В свою очередь, атом H-16 первой молекулы связан с атомом $N_{(5)}$ другой соседней молекулы ($0.5 + x$; $1.5 - y$; $-z$). В результате в кристалле образуются бесконечные цепочки из стопок молекул **6b** (рис. 3), расположенных вдоль кристаллографической оси *a*. Соседние цепочки связаны слабым взаимодействием (2.765 \AA) между атомами $Cl_{(3)}$ и H-6.

Для детального изучения реакции образования комплексов **5** и **6** было проведено электрохимическое исследование методом циклической вольтамперометрии (табл. 4). Как видно из таблицы, формазаны **4** окисляются в две, а восстанавливаются в одну стадии. Наличие системы из четырех атомов азота и одного атома углерода, сопряженной с тремя ароматическими кольцами, приводит к легкому электрохимическому образованию устойчивых анионных и катионных частиц. Механизм окисления соединений данного класса можно описать достаточно простой схемой [57]:



Согласно данным [57], при -0.30 В происходит восстановление тетразольевого катиона. Действительно, как видно из рис. 4, после окисления на обратном катодном скане наблюдается квазиобратимый пик при потенциале -0.3 В .

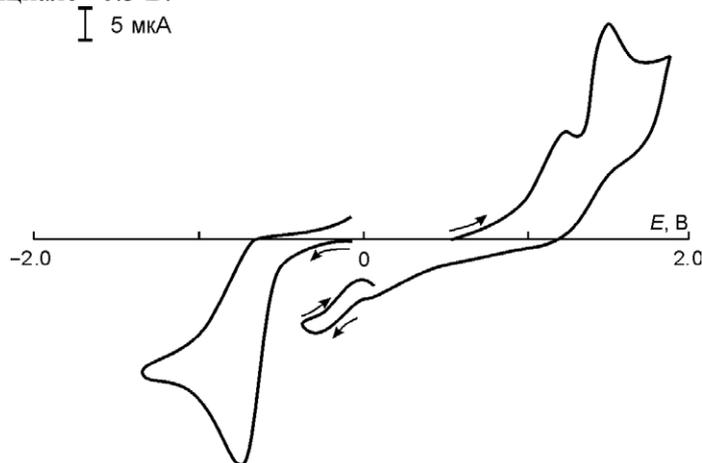


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма формазана **4b**

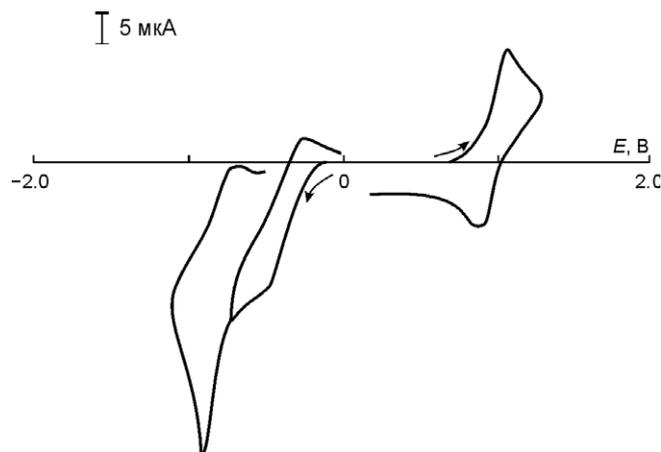


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма тетразолиевой сол

Т а б л и ц а 4

Потенциалы окисления и восстановления формазанов и их комплексов по данным циклических вольтамперограмм*

Соединение	Окисление		Восстановление	
	$E_{1/2}^{ox}, B^{**}$	E_p^{ox}, B^{***}	$-E_{1/2}^{red}, B^{**}$	$-E_p^{red}, B^{***}$
4a		0.93; 1.20 (1.14)		0.82 (0.76)
4b	1.08 (0.5)	1.19; 1.46 (1.32)	0.71 (1.85)	0.78 (0.73); 1.90
4c	0.94 (0.6)	0.87; 1.05 (0.86)	0.78 (1.3)	0.79 (0.68)
5a		1.25 (0.33)		0.33 (0.20); 0.74 (0.64)
5b		1.23		0.30 (0.20); 0.84 (0.66)
6a	0.57 (0.3); 1.45 (0.48)	0.65 (0.52); 1.06 (0.94); 1.50	0.33 (0.48); 0.74 (1.04)	0.37 (0.28); 0.79; 1.11 (1.18)
6b	0.58 (0.4); 1.44 (0.4)	0.64 (0.52); 1.06 (0.94); 1.49	0.30 (0.22); 0.75 (0.58)	0.37 (0.23); 0.76 (0.68); 1.21 (1.12)
7	1.00 (0.5)	1.05 (0.91)	0.46 (0.7); 1.02 (1.04)	0.49 (0.28); 0.87 (0.70)
4a + CoCl₃		1.06; 1.18 (1.03)		0.36 (0.15); 0.72 (0.60); 1.03
4b + CoCl₃		0.83; 1.03 (0.89); 1.36		0.37 (0.18); 0.71 (0.60); 1.00
4a + CuCl₂		1.03 (0.96); 1.61 (1.20)		0.32 (0.21); 0.75 (0.61); 1.27 (1.17)
4b + CuCl₂		1.06 (0.97); 1.51 (1.27)		0.31 (0.23); 0.68 (0.51); 1.22

* Растворитель – ДМФА с добавлением тетрафторбората тетрабутиламмония, стандарт – Ag/AgCl/KCl насыщ., платиновый электрод.

** В скобках приведено число электронов.

*** В скобках приведены обратные пики.

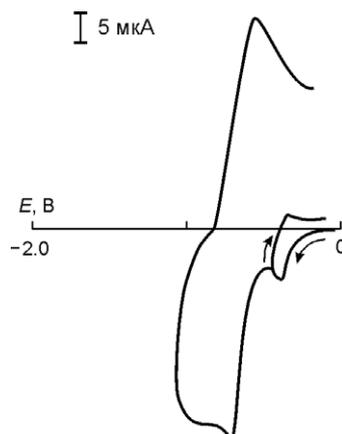


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма комплекса **5a**

Для сравнения нами был синтезирован [28] хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия (**7**) из 1,3,5-трифенилформазана (**4c**).

На электрохимических кривых для соли **7** (рис. 5) наблюдаются три пика: анодный, отвечающий окислению хлорид-иона ($E_p^{ox} = 1.05$ В), и два квазиобратимых пика восстановления ($E_{p1}^{red} = -0.49$; $E_{p1}^{ox} = -0.28$), ($E_{p2}^{red} = -0.87$; $E_{p2}^{ox} = -0.70$ В).

В анодной области вторых пиков окисления формазанов, где происходит окисление соответствующего радикала до тетразолиевого катиона, не наблюдается иных электрохимических процессов, кроме пика окисления хлорид-иона. В катодной области наблюдается ранний катодный пик при потенциалах, близких к потенциалам -0.3 В. При восстановлении формазанов, вероятно, образуется анион-радикал, отрицательный заряд в котором распределен по всем четырем атомам азота.

Комплексы лигандов **4** с хлоридами кобальта(II) и меди(II) демонстрируют также достаточно простые электрохимические кривые (рис. 6 и 7).

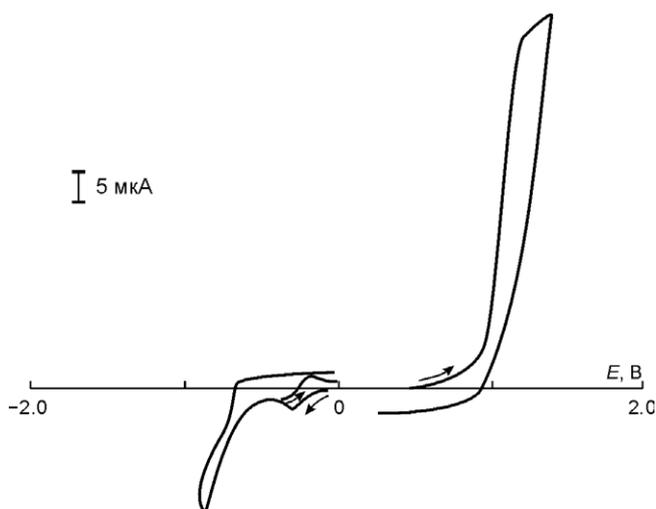
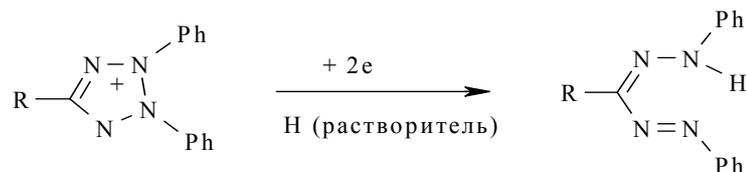


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма комплекса **5b**

На электрохимических кривых для кобальтовых комплексов **5a,b** на единственной анодной стадии, вероятно, происходит окисление по связи Co–Cl (потенциалы пиков окисления комплексов **5a,b** лежат в области окисления хлорид-ионов). Потенциалы вторых пиков восстановления **5a,b** почти в точности совпадают с потенциалами единственного пика восстановления соответствующих лигандов. Таким образом, формазаны **4** генерируются после переноса первого электрона к комплексам **5a,b**. На первой же катодной стадии происходит восстановление катиона при низких катодных потенциалах и присоединение к нему атома водорода от растворителя:



Для детального изучения процесса образования комплексов мы провели эксперименты с целью получить комплексы **5**, **6** в электрохимической ячейке. А именно: сливали растворы в ДМФА соответствующих лигандов с хлоридами кобальта(II) и меди(II) и выдерживали их 5 ч при комнатной температуре. При этом образование соответствующего комплекса отмечали по появлению пика восстановления катиона тетразолия при -0.3 В. Было установлено, что катионы тетразолия образуются при взаимодействии соединений **4** с хлоридом меди (рис. 8) и не образуются при взаимодействии с хлоридом кобальта. Это, очевидно, связано с меньшей окислительной способностью Co(II) ($E_p^{\text{red}} = -0.90$ В) по сравнению с Cu(II) ($E_p^{\text{red}} = 0.54$ В).

На первой кривой восстановления смеси формазанов **4** с хлоридом кобальта(II) искомый пик при -0.30 В не наблюдается. Однако, если после первой катодной записи развертывать потенциал в анодную область и потом снова в катодную, то на кривых восстановления можно наблюдать пик восстановления при -0.40 В. Этот пик наблюдается как при реверсе потенциала после 0.3 В, так и при реверсе в точке 0.8 В. Этот вновь появляющийся пик может быть приписан восстановлению тетразолиевого

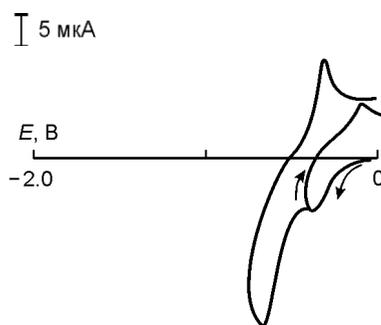
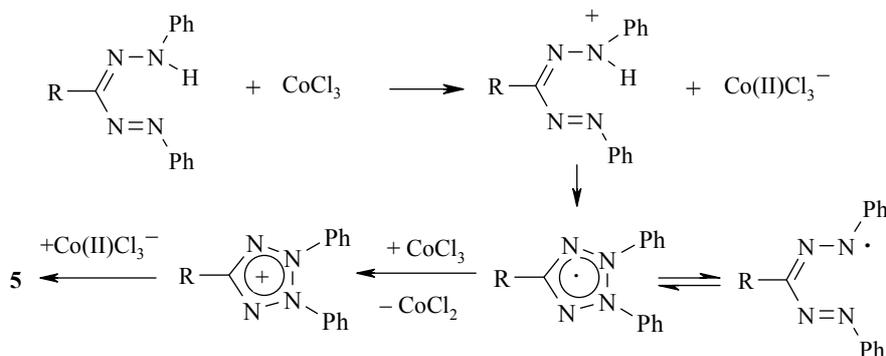


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма комплекса **6a**

катиона, восстановлению Co^{3+} (возникающего при окислении металлического кобальта, осаждающегося на поверхности платинового электрода, $E_p^{\text{ox}} = 0.1\text{В}$), или восстановлению комплекса **5a**, который может образовываться при реакции лиганда **4a** с Co^{3+} (см. ниже). Имеющиеся данные не позволяют однозначно выбрать какой-либо из предполагаемых вариантов.

При замене хлорида кобальта(II) на хлорид кобальта(III) в электрохимической ячейке при сливании раствора соли и раствора лиганда сразу образуется катион тетразолия ($E_p^{\text{red}} = -0.30\text{В}$). В данном случае, сила CoCl_3 как окислителя оказывается достаточной, чтобы при слиянии растворов соответствующих лигандов и соли CoCl_3 происходило окисление формазанов. Следует отметить, что сама соль кобальта при этом потенциале восстанавливается. Однако наличие обратного пика окисления (при -0.18В), отсутствие анодного десорбционного пика окисления пленки кобальта на поверхности платинового электрода и тот факт, что реперная пара пиков отсутствует при обработки солью Co(III) соединений **5a,b**, подтверждают наш вывод об образовании комплексов **5** по следующему механизму:



Аналогичный механизм описывает и образование металлокомплексов при реакции с хлоридом меди(II). Но в этом случае первоначально происходит окисление формазана при восстановлении Cu(II) в Cu(I) . Образующийся ион Cu(I) затем окисляется в Cu(II) кислородом воздуха или электрохимически.

Не содержащее пиридинов соединение **4c** ни с солью кобальта(II), ни с CoCl_3 не вступает в реакции. Этот факт свидетельствует о том, что важной стадией реакции образования солей тетразолия является стадия комплексообразования металла с пиридиновым атомом азота.

Таким образом на основании представленных данных можно сделать вывод, что главной стадией образования катионов тетразолия является одноэлектронное окисление формазанов подходящим окислителем, в качестве которого могут выступать ионы металлов (Cu(II) или Co(III)) или поверхность электрода. Необходимой стадией протекания процесса в химической реакции является участие кислорода воздуха, окисляющего Co(II) в Co(III) и Cu(I) в Cu(II) .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на закрепленном слое силикагеля (Silufol). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker-Avance (400 МГц) в CDCl_3 (соединения **3a,b** и **4a,b**) и ацетон- d_6 (соединение **7**) в качестве внутреннего стандарта использовали остаточные протоны дейтерохлороформа. Измерение электрохимических потенциалов окисления и восстановления проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, подключенного к программатору ПР-8. Запись циклических вольтамперограмм и волн на вращающемся дисковом электроде проводили на двухкоординатном самописце. Фоновым электролитом служил перхлорат тетрабутиламмония, высшей степени очистки (99.8%) фирмы Fluka. Концентрация электролитов $c = 0.05$ моль/л.

Фенилгидразон 3-пиридинкарбальдегида (3a). К раствору 2.80 г (25.9 ммоль) фенилгидразина в 15.0 мл пиридина при охлаждении льдом по каплям добавляют 3.0 г (28.0 ммоль) 3-пиридинкарбальдегида с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 10°C , затем при той же температуре перемешивают еще 2 ч. Смесь упаривают досуха в вакууме до исчезновения запаха пиридина. Сухой остаток перекристаллизовывают из спирта и высушивают на воздухе. Получают 3.45 г (61%) фенилгидразона **3a** в виде желтого порошка с т. пл. 162.5°C (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.79 (1H, с, H- α' Py); 8.53 (1H, д, $J = 4.3$, H- α Py); 8.07 (1H, д, $J = 8.0$, H- γ Py); 7.85 (1H, с, NH); 7.68 (1H, с, CH=); 7.35–7.29 (3H, м, H- β Py, H- m Ph); 7.12 (2H, д, $J = 7.7$, H- o Ph); 6.93 (1H, т, $J = 7.3$, H- p Ph). Найдено, %: C 72.84; H 5.53; N 21.17. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 73.10; H 5.58; N 21.32.

Фенилгидразон 4-пиридинкарбальдегида (3b) синтезируют по методике, аналогичной для получения соединения **3a**, из 1.88 г (17.4 ммоль) фенилгидразина и 2.00 г (18.7 ммоль) 4-пиридинкарбальдегида, с выходом 2.95 г (76%). Желтый порошок, т. пл. 179°C (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.59 (2H, д, $J = 3.0$, H- α' Py); 8.13 (1H, уш. с, NH); 7.63 (1H, с, CH=); 7.53 (2H, д, $J = 3.3$, H- β Py); 7.33 (2H, т, $J = 7.9$, H- m Ph); 7.17 (2H, д, $J = 8.4$, H- o Ph); 6.93 (1H, т, $J = 7.4$, H- p Ph). Найдено, %: C 73.16; H 5.36; N 21.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 73.10; H 5.58; N 21.32.

3-(3-Пиридил)-1,5-дифенилформаза (4a). Предварительно получают раствор соли диазония. Для этого к раствору 0.47 г (5.08 ммоль) анилина в 1 мл конц. HCl добавляют 0.5 г льда и смесь диазотируют при температуре $<5^\circ\text{C}$, прибавляя по каплям раствор 0.35 г (5.1 ммоль) NaNO_2 в 1 мл воды. К раствору 1.00 г (5.1 ммоль) гидразона **3a** в 8 мл пиридина и 4 мл метанола добавляют 1 мл уксусной кислоты и при интенсивном перемешивании и охлаждении по каплям добавляют раствор соли диазония с такой скоростью, чтобы температура не превышала 5°C . В процессе реакции наблюдается постоянное пенообразование. После прекращения добавления соли диазония смесь перемешивают при 5°C еще 30 мин. Затем непродолжительное время нагревают при 50 – 60°C и охлаждают до комнатной температуры. К смеси добавляют 10 мл воды и при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 2 моль/л раствора NaOH до pH 9. Образовавшийся кашеобразный бордовый осадок отфильтровывают, взмучивают в 10 мл воды и снова отфильтровывают. Операцию повторяют еще 2 раза. После высушивания в вакууме осадок перекристаллизовывают из эфира. Получают 0.78 г (51%) формаза **4a** в виде темно-бордового порошка с т. пл. 169°C (из эфира). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 15.66 (1H, с, NH); 9.40 (1H, с, H- α' Py); 8.62 (1H, д, $J = 4.6$, H- α Py); 8.39 (1H, д, д, $J = 8.3$, $J = 1.4$, H- γ Py); 7.80 (4H, д, т, $J = 8.0$, $J = 1.1$, H- o Ph); 7.55 (4H, т, т, $J = 7.5$, $J = 1.2$, H- m Ph); 7.45–7.36 (1H, м, H- β Py); 7.33 (2H, т, т, $J = 7.8$, $J = 1.6$, H- p Ph). Найдено, %: C 71.46; H 4.86; N 23.41. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 71.76; H 4.98; N 23.26.

3-(4-Пиридил)-1,5-дифенилформаза (4b) получают аналогично предыдущему соединению **4a** из 1.72 г (8.73 ммоль) гидразона **3b** и 0.81 г (9.00 ммоль) анилина в виде темно-бордового порошка. Выход 1.00 г (38%), т. пл. 192°C (из эфира) (т. пл. 185 – 187°C [26]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 15.80 (1H, с, NH); 8.66 (2H, д, $J = 4.5$, H- α Py); 8.03 (2H, д, $J = 4.6$, H- β Py); 7.72 (4H, д, $J = 8.0$, H- o Ph); 7.49 (4H, т, $J = 7.8$, H- m Ph); 7.34 (2H, т, $J = 7.3$, H- p Ph). Найдено, %: C 71.76; H 4.86; N 23.70. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 71.76; H 4.98; N 23.26.

1,3,5-Трифенилформаза (4c) получают аналогично из 1.72 г (8.73 ммоль) фенилгидразона бензальдегида и 0.81 г (9.00 ммоль) анилина в виде темно-бордового порошка. Выход 1.32 г (50%), т. пл. 176°C (из эфира), (т. пл. 175 – 176°C [58]).

Трихлорокобальтат(II) 5-(3-пиридил)-2,3-дифенилтетразолия-МеСN (5a). К раствору 30 мг (0.100 ммоль) формаза **4a** в 4 мл ацетонитрила медленно приливают

раствор 24 мг (0.100 ммоль) гексагидрата хлорида кобальта в 4 мл этанола. После выдерживания в закрытом сосуде 20 сут из голубого раствора выделяют темно-голубые кристаллы комплекса **5a**, которые промывают эфиром и высушивают на воздухе. Получают 21 мг (91%) комплекса **5a** с т. пл. 293 °С. Найдено, %: С 47.30; Н 3.25; N 16.51. C₂₀H₁₇Cl₃CoN₆. Вычислено, %: С 47.38; Н 3.36; N 16.58.

Кристаллы соединения **5a** выращены из смеси ацетонитрил–этанол.

Трихлорокобальтат(II) 5-(4-пиридил)-2,3-дифенилтетразолия (5b). К раствору 30 мг (0.100 ммоль) формазана **4b** в 4 мл хлористого метилена медленно приливают 2 мл этанола таким образом, чтобы последний образовывал ровный слой над слоем раствора формазана. К слою этанола добавляют раствор 24 мг (0.100 ммоль) гексагидрата хлорида кобальта в 3 мл этанола и оставляют на 14 сут. При смешении растворов выпадают темно-красные иглы с зеленым отливом. Иглы промывают эфиром и высушивают на воздухе. Получают 20 мг (87%) комплекса **5b** с т. пл. 315 °С. Найдено, %: С 46.46; Н 2.63; N 15.02. C₁₈H₁₄Cl₃CoN₅. Вычислено, %: С 46.40; Н 3.01; N 15.04.

Трихлорокупрат(II) 5-(3-пиридил)-2,3-дифенилтетразолия (6a). К раствору 50 мг (0.166 ммоль) формазана **4a** в 5 мл хлористого метилена медленно приливают 3 мл этанола таким образом, чтобы последний образовывал ровный слой над слоем раствора формазана. К слою этанола добавляют раствор 28 мг (0.166 ммоль) дигидрата хлорида меди в 4 мл этанола, через 7 сут на границе раздела растворов вырастают розовые кристаллы, при этом красный раствор формазана превращается в желтый. Кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают на воздухе. Получают 35 мг (92%) комплекса **6a** в виде оранжевых игл с т. пл. 250–251 °С. Найдено, %: С 45.46; Н 2.63; N 14.79. C₁₈H₁₄Cl₃CuN₅. Вычислено, %: С 45.96; Н 2.98; N 14.89.

Трихлорокупрат(II) 5-(4-пиридил)-2,3-дифенилтетразолия (6b). К раствору 50 мг (0.166 ммоль) формазана **4b** в 5 мл хлористого метилена медленно приливают 3 мл этанола таким образом, чтобы последний образовывал ровный слой над слоем раствора формазана. К слою этанола добавляют раствор 28 мг (0.166 ммоль) дигидрата хлорида меди в 4 мл этанола, через 7 сут на границе раздела растворов вырастают розовые кристаллы, при этом красный раствор формазана превращается в желтый. Кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают на воздухе. Получают 33 мг (84%) комплекса **6b** с т. пл. 267–268 °С. Найдено, %: С 46.05; Н 2.99; N 14.80. C₁₈H₁₄Cl₃CuN₅. Вычислено, %: С 45.96; Н 2.98; N 14.89. При упаривании на воздухе маточного раствора получают желтые монокристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы соединения **6b** выращены из смеси метилендихлорид–этанол.

Хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия (7). К 100 мг (0.333 ммоль) формазана **4c** в 10 мл абсолютного хлороформа при 0 °С по каплям добавляют 110 мг (0.927 ммоль) изоамилнитрита. При постоянном перемешивании через раствор пропускают ток сухого газообразного HCl до тех пор, пока окраска раствора из бордовой не перейдет сначала в сине-зеленую, а потом в рыже-коричневую. Смесь оставляют стоять несколько часов, после чего еще раз кратковременно пропускают газ HCl. Раствор упаривают в вакууме, маслообразный остаток растворяют в маленьком количестве этанола и добавляют двойной объем смеси хлороформ–диэтиловый эфир, 1:1. При этом выпадает белый хлопьевидный осадок, который отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают 44 мг (40%) продукта **7** с т. пл. 251–253 °С (т. пл. 242–243 °С [40]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.35 (2H, д, *J* = 6.9, H-*o* Ph_(C)); 8.24 (4H, д, *J* = 7.9, H-*o* Ph_(N)); 7.86 (2H, т, *J* = 7.1, H-*m* Ph_(C)); 7.82–7.70 (7H, м, H-*p* Ph_(C), H-*m* Ph_(N), H-*p* Ph_(N)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ж.-М. Лен, *Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы*, Издание, Новосибирск, 1995.
2. С. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2781 (2003).
3. V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.*, **102**, 1771 (2002).
4. M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, A. Fischer, L. Kloos, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **42**, 7239 (2003).
5. V. D. Vreshch, A. N. Chernega, J. A. K. Howard, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1707 (2003).

6. V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 1 (2005).
 7. I. Hausser, D. Jerehel, R. Kuhn, *Chem. Ber.*, **82**, 515 (1949).
 8. Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. И. Русинова, *Химия формазанов*, Наука, Москва, 1992.
 9. L. Hunter, C. Roberts, *J. Chem. Soc.*, 820 (1941).
 10. L. Hunter, C. Roberts, *J. Chem. Soc.*, 823 (1941).
 11. A. Siedle, L. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **19**, 2052 (1980).
 12. X. М. Северо, Б. Е. Зайцев, В. И. Ивлиева, Г. В. Авраменко, Т. С. Колодина, Б. И. Степанов, *Журн. неорган. химии*, **29**, 2314 (1984).
 13. А. С. Бацанов, Ю. Т. Стручков, X. М. Северо, Б. Е. Зайцев, В. И. Ивлиева, *Журн. неорган. химии*, **32**, 93 (1987).
 14. H. Irving, J. B. Gill, W. R. Cross, *J. Chem. Soc.*, 2087 (1960).
 15. D. J. Dale, *J. Chem. Soc., A*, 278 (1967).
 16. И. Н. Полякова, З. А. Старикова, О. П. Сулим, Г. Н. Липунова, *Кристаллография*, **37**, 653 (1992).
 17. C. Banciu, *Rev. Roum. Chim.*, **44**, 3 (1999).
 18. K. Ohashi, K. Kurosawa, K. Yamamoto, *Bunseki Kagaku*, **32**, E361 (1983).
 19. Г. Н. Липунова, Е. И. Крылов, Н. П. Беднягина, В. А. Шаров, *ЖОХ*, **39**, 1293 (1969).
 20. И. И. Шевелина, Л. П. Сидорова, В. Н. Подчайнова, Н. П. Беднягина, *ЖОХ*, **42**, 2546 (1972).
 21. Р. И. Оглоблина, Н. П. Беднягина, А. Д. Гарновский, *ЖОХ*, **40**, 367 (1970).
 22. Н. Н. Гумилева, Л. Ф. Липатова, Г. Н. Липунова, Н. П. Беднягина, *ХТС*, 774 (1974). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **10**, 671 (1974)].
 23. Н. Н. Гумелина, Г. Н. Липунова, Н. П. Беднягина, С. Л. Мерцалов, *ЖОрХ*, **5**, 1108 (1977).
 24. Н. П. Беднягина, Г. Н. Липунова, *ХТС*, 877 (1969). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **5**, 652 (1969)].
 25. А. Д. Гарновский, Н. П. Беднягина, Л. И. Кузнецова, В. Т. Панюшкин, О. А. Осипов, Р. И. Оглоблина, А. П. Новикова, *Журн. неорган. химии*, **14**, 1576 (1969).
 26. H. J. Cottrell, D. L. Pain, R. Slack, *J. Chem. Soc.*, 2968 (1954).
 27. E. Suenaga, *Yakugaku Zasshi*, **79**, 803 (1959); *Chem. Abst.*, 21938 (1959).
 28. W. Ried, H. Gick, *Ann. Chimie (Paris)*, **581**, 16 (1951).
 29. J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham, R. Slack, *J. Chem. Soc.*, 3881 (1953).
 30. A. Eibner, K. Hofmann, *Ber.*, 3011 (1904).
 31. W. Ried, *Angew. Chem.*, **64**, 391 (1952).
 32. M. Seyhan, *Chem. Ber.*, 646 (1955).
 33. L. Mester, *J. Am. Chem. Soc.*, 4301 (1955).
 34. С. В. Шинкоренко, Г. Т. Пилюгин, Г. Б. Финкель, *ЖОХ*, **42**, 2551 (1972).
 35. M. Seyhan, W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, 217 (1957).
 36. Е. С. Караваева, Н. П. Беднягина, Т. А. Шаркова, И. И. Мудрецова, *ХТС*, 1420 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 1208 (1975)].
 37. K. Mukai, M. Matsubara, H. Hisatou, Y. Hosokoshi, K. Inoue, N. Azuma, *J. Phys. Chem. (B)*, **106**, 8632 (2002).
 38. M. Kishita, Y. Mito, M. Kubo, *Austr. J. Chem.*, **11**, 309 (1958).
 39. М. И. Ермакова, Е. И. Крылов, И. Я. Постовский, *ЖОХ*, **30**, 849 (1960).
 40. R. Price, *J. Chem. Soc., A*, 3378 (1971).
 41. M. Predota, V. Petricek, Z. Zak, T. Glowiak, J. Novotny, *Acta Crystallogr.*, **C47**, 738 (1991).
 42. R. Luboradzki, W. Kozminski, L. Stefaniak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **23**, 133 (1993).
 43. R. Luboradzki, J. Lipkowski, W. Kozminski, L. Stefaniak, *J. Chem. Crystallogr.*, **25**, 29 (1995).
 44. V. M. Divjakovic, V. M. Leovac, B. Ribar, G. Argay, A. Kalman, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1738 (1982).
 45. G. A. Bogdanovic, V. B. Medakovic, L. S. Vojinovic, V. I. Cesljevic, V. M. Leovac, A. Spasojevic-de Bire, S. D. Zaric, *Polyhedron*, **20**, 2231 (2001).
 46. M. Bloy, M. Kretschmann, S. Scholz, M. Teichert, U. Diefenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1946 (2000).
47. Hao Xu, Jinyu Ji, Zhongzhi Wu, Jianzhong Zou, Zheng Xu, Xiaozeng You, *Polyhedron*, **12**,

- 2261 (1993).
48. Tian-Tian Pan, Duan-Jun Xu, *Acta Crystallogr.*, **E60**, m56 (2004).
49. C. M. Armstrong, P. V. Bernhardt, Piao Chin, D. R. Richardson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1145 (2003).
50. F. E. Hahn, D. Scharn, T. Luggner, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **212**, 472 (1997).
51. A. Skorska, B. J. Oleksyn, J. Sliwinski, *Enantiomer*, **7**, 295 (2002).
52. P. Pytel, B. J. Oleksyn, J. Sliwinski, *Enantiomer*, **6**, 201 (2001).
53. P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **38**, 669 (1985).
54. J. M. Savariault, J. Galy, J. M. Gutierrez-Zorrilla, P. Roman, *J. Mol. Struct.*, **176**, 313 (1988).
55. R. Clerac, F. A. Cotton, S. P. Jeffery, C. A. Murillo, Xiaoping Wang, *Dalton Trans.*, 3022 (2003).
56. А. В. Павлюк, В. Н. Давыдов, М. Г. Мыськив, *Координац. химия*, **27**, 917 (2001).
57. M. Lapan, I. Tabakovic, Z. Cecovic, *Tetrahedron*, **30**, 2991 (1974).
58. A. M. Mattson, C. O. Jensen, R. A. Duther, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1284 (1948).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия
e-mail: szv@org.chem.msu.ru

Поступило 10.05.2006

^aНаучно-исследовательский физико-химический
институт им. Карпова, Москва 105064, Россия
e-mail: adam@cc.nifhi.ac.ru