

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ НОВОСИБИРСКОЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Федюшин Павел Андреевич

Синтез нитронилнитроксилов и *трет*-бутиларилнитроксилов с
использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. Третьяков Е.В.

Новосибирск – 2020

Оглавление

Список используемых сокращений.....	3
Введение.....	5
Глава 1. Синтетическая химия избранных классов нитроксильных радикалов (Литературный обзор).....	12
1.1 Нитронилнитроксильные и иминонитроксильные радикалы.....	15
1.2 Синтетические трансформации 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1- оксила по положению 2	31
1.3 Трет-бутиларил- и диарилнитроксильные радикалы.....	70
1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задачи	74
Глава 2. Синтез нитронилнитроксидов и <i>трет</i> -бутиларилнитроксидов путём замещения атома фтора в полифтораренах (Результаты и их обсуждение).....	76
2.1 Изучение взаимодействия литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5- дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксила с пентафторбензонитрилом.....	77
2.2 Взаимодействие Li–NN с тетрафторфталонитрилом.....	88
2.3 Развитие синтетического подхода, основанного на взаимодействии Li–NN с полифторированными электрооакцепторными аренами.....	96
2.4 Новый подход к полифторированным трет-бутиларилнитроксидам.....	101
2.5 Синтез, строение и свойства гетероспиновых комплексов на основе координации Cu(II) с трет-бутилполифторарилнитроксидами.....	105
Глава 3. Экспериментальная часть	113
Выводы.....	130
Список литературы.....	132
Приложения	153

Список используемых сокращений

- БГА – 2,3-бис-(гидроксиламино)-2,3-диметилбутан
- ДМФА – диметилформамид
- ИК – инфракрасный
- ПК – предреакционный комплекс
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- ТГФ – тетрагидрофуран
- УФ – ультрафиолетовый
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- Vdmrphen – 2,9-бис(2,6-диметоксифенил)-1,10-фенантролин
- CCDC или КБСД – Кембриджский банк структурных данных
- СТВ – сверхтонкое взаимодействие
- Dba – дибензилиденацетон
- Dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфанил)ферроцен
- DRPH – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил
- LDA – диизопропиламид лития
- m*CPBA – мета-хлорнадбензойная кислота
- $\mu_{\text{eff}}(T)$ – температурная зависимость эффективного магнитного момента
- $M(\text{hfac})_2$ – гексафторацетилацетонат M^{II} ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)
- PCM – модель поляризуемого континуума
- RC – предреакционный комплекс
- SIMes – 1,3-димезитилимидазолидин-2-илиден
- SQUID, СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр (Superconducting Quantum Interference Device)
- TBAF – тетрабутиламмоний фторид
- TCNE – тетрацианоэтилен
- TME – тетраметилэтан

TMEDA – *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин

TMM – триметиленметан

TMSI – триметилсилилиодид

TPAP/NMO – перрутнат тетра-*N*-пропиламмония/*N*-метилморфолин *N*-оксид

TS – переходное состояние

TsOH (p-TSA) – *para*-толуолсульфокислота

Xphos – 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилдифенил

Введение

Актуальность темы исследования. Стабильные органические радикалы находят широкое и разнообразное применение в химии и физике, они используются при создании новых материалов и технологий. В зависимости от функционального предназначения органических парамагнетиков создаются целые классы этих соединений, обладающие необходимым строением и связанным с ним набором свойств. В данной работе мы сосредоточились на разработке новых методов получения стабильных нитроксильных радикалов, в которых спиновая плотность NO-группы делокализована по соседнему с ней неопределённому фрагменту (кратной связи, (гетеро)ароматическому циклу). Развитие химии данных парамагнетиков, их рациональный дизайн во многом способствовали становлению ряда ключевых направлений молекулярного магнетизма. К числу таковых, в том числе, относятся: создание органических электрических аккумуляторов, органических и гибридных магнитно-упорядоченных материалов (ферромагнетиков, ферримагнетиков, антиферромагнетиков), магнитных сенсоров на изменение параметров состояния (T , p), фотомагнитных переключателей, магнитно-активных графеновых наноструктур.

Степень разработанности темы. В ряду синтезированных ранее неопределённых нитроксидов встречаются самые разнообразные функциональные производные, присутствуют моно-, би- и полирадикалы, высокоспиновые системы с разными носителями спинов, комплексы с переносом заряда и комплексы включения. При этом, как будет показано в литературном обзоре, круг полифторарил-замещённых нитроксильных радикалов остаётся весьма ограниченным. Вместе с тем, такие полифторированные нитроксиды представляют интерес, поскольку они могут обладать повышенной кинетической стабильностью, заметно отличающимися от обычных нитроксидов потенциалами окисления и восстановления, способностью образовывать стопочные структуры с донорными ароматическими системами. Кроме того, наличие полифторированного заместителя в составе нитроксильного радикала

открывает новые возможности функционализации парамагнитных молекул с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора.

В связи с этим, разработка подходов к синтезу полифторарил-замещенных нитроксидов, изучение присущих им свойств и магнитно-структурных корреляций представляет собой новую и актуальную задачу в области изучения и поисков путей практических приложений стабильных органических парамагнетиков.

Цели и задачи работы. В соответствии сказанному выше цель настоящего исследования заключалась в разработке подходов к синтезу новых групп кинетически устойчивых фторированных нитроксильных радикалов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора в ароматическом ряду, изучении структуры полифторарил-замещенных нитроксидов и присущих им химических и физических свойств. Достижение поставленной цели предполагало решение следующего комплекса взаимосвязанных задач, включавших:

1) исследование взаимодействия полифторированных ароматических соединений с литированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила, установление строения образующихся нитронилнитроксидов и квантово-химическое моделирование региоселективности протекающих процессов;

2) получение имионитроксидов из вновь синтезированных полифторированных нитронилнитроксидов, исследование их строения и магнитных свойств;

3) изучение взаимодействия полифтораренов с *трет*-бутиламином, выявление возможности окисления полученных *трет*-бутилариламинов в соответствующие нитроксильные радикалы и их выделения в свободном виде;

4) синтез и установление структуры гетероспиновых комплексов с участием полифторированных нитроксидов;

5) исследование магнитно-структурных корреляций, присущих новым полифторированным нитроксильным радикалам и гетероспиновым комплексам с ними.

Научная новизна работы. В ходе проведенного исследования разработаны новые методы синтеза большой группы новых полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксидов, арилзамещенных имионитроксидов, а

также *трет*-бутиларилнитроксидов. Впервые в синтетической химии стабильных нитроксильных радикалов применен подход, использующий нуклеофильное замещение атома фтора в ряду полифторированных ароматических соединений в качестве ключевой реакции.

Продемонстрирована возможность получения нитронилнитроксидов 2-(перфторарил)имидазолинового ряда взаимодействием перфторбензонитрила, перфторфталонитрила, перфторнитробензола, перфторпиридина, перфтортолуола, перфтордифенила с литированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида. Данный метод позволил синтезировать с приемлемыми выходами ранее недоступные полифторированные арил- и гетарил-замещенные нитронилнитроксиды, а также их производные – соответствующие иминонитроксиды.

Предложена и реализована новая стратегия синтеза *трет*-бутиларилнитроксидов, предполагающая на первой стадии взаимодействие полифтораренов с *трет*-бутиламином с образованием продуктов аминодифторирования с высокими или количественными выходами, и последующее окисление полученных *трет*-бутилариламинов в соответствующие нитроксиды. Найдено, что полученные радикалы обладают высокой кинетической устойчивостью достаточной для выделения их в свободном виде, а также в виде комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II).

Впервые определена кристаллическая и молекулярная структура полифторированных нитронилнитроксидов, иминонитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов, а также комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с *трет*-бутиларилнитроксидами. Методами ЭПР и СКВИД-магнетометрии проведено прецизионное изучение магнитных свойств полученных парамагнетиков, выявлены присущие им магнитно-структурные корреляции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты характеризуются общеметодологическим значением для развития тонкого органического синтеза. Предложены надежные и эффективные методы синтеза широкого ряда новых долгоживущих полифторированных нитроксильных

радикалов, функционализированных для дальнейшей направленной модификации. С использованием квантово-химического моделирования реакционных путей замещения атома фтора в пентафторбензонитриле под действием литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила установлена возможность реализации синхронного одностадийного механизма и охарактеризованы особенности строения переходного состояния этого превращения.

Данные рентгеноструктурного анализа нитроксильных радикалов и гетероспиновых координационных соединений вошли в активно используемую научной общественностью базу Кембриджского банка структурных данных.

Впервые получены стабильные комплексы гексафторацетилацетоната меди (II) с нитроксилами, способные количественно возгоняться с осаждением кристаллов, обладающих исходным (до возгонки) строением.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с применением современных методов органического синтеза. Выделение и очистка соединений-предшественников и продуктов радикальной природы осуществлены методами экстракции, хроматографии, осаждения и кристаллизации. Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены физико-химическими методами: РСА, ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ. Температурная зависимость эффективного магнитного момента новых парамагнетиков исследована методом СКВИД-магнетометрии. Симуляция спектров ЭПР, а также моделирование реакционных путей замещения атома фтора проведены квантово-химическими методами.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Взаимодействие активированных к нуклеофильному замещению атома фтора аренов с 2-литийпроизводным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила как общий подход к нитронилнитроксилам 2-(перфторарил(гетарил))имидазолинового ряда и соответствующим иминонитроксилам.

- Синтез (*трет*-бутил)-полифторарилнитроксилов аминодифторированием полифтораренов *трет*-бутиламином с последующим окислением полученных *трет*-бутилариламинов.
- Синтез и структурные характеристики высокоустойчивых комплексов (*трет*-бутил)-полифторарилнитроксилов с гексафторацетилацетонатом меди(II).
- Магнитно-структурные корреляции вновь синтезированных долгоживущих полифторированных функционализированных радикалов и гетероспиновых комплексов на их основе.

Степень достоверности результатов обеспечена тщательностью проведения синтетического эксперимента и применением современных физико-химических методов исследования. Структура всех полученных в работе соединений надежно установлена спектральными методами и РСА, их радикальная природа подтверждена методом ЭПР, магнитные свойства исследованы СКВИД-магнетометрией.

Личный вклад автора. Соискателем осуществлены все эксперименты, хроматографическое разделение реакционных смесей, индивидуализация новых продуктов и получение монокристаллов для РСА, структурная идентификация продуктов с использованием спектральных данных. Помимо экспериментальной работы проведено изучение оригинальной литературы и оформлен обзор современных синтетических подходов к синтезу нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и *трет*-бутиларилнитроксилов.

Апробация работы и публикации. Результаты работы представлены в виде тезисов 10 докладов на российских и международных конференциях: *Кластере конференций по органической химии “OrgХим-2016”* (Санкт-Петербург, 2016), *VII Международной конференции “High-spin molecules and molecular magnets”* (Новосибирск, 2016), *Школе-конференции молодых учёных с международным участием “V Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского”* (Иркутск, 2017), *Всероссийской научной конференции “Современные проблемы органической химии”* (Новосибирск, 2017), *III Международной конференции “Spin physics, spin chemistry and spin technology,”* (Новосибирск, 2018), *XII Российско-Японском семинаре “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”* (Астрахань

2018), XX Международной научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2019), XI Международной конференции по химии Mendeleev 2019 (Санкт-Петербург, 2019), Всероссийской научной конференции “Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней” (Москва, 2020). По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях (три издания индексируются в системе Web of Science, одно издание – в РИНЦ) [1, 2, 3, 4]:

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературных источников, рассматривающих способы получения и свойства нитронилнитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов (глава 1), изложения полученных результатов и их обсуждения (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста. Материал иллюстрирован 9 таблицами, 34 рисунками, 63 схемами и 46 приложениями. Список цитированной литературы насчитывает 175 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н. Евгению Викторовичу Третьякову, доц., к.х.н. Елене Валерьевне Пантелеевой. Также автор благодарен безвременно ушедшему наставнику, проф., д.х.н. Виталию Давидовичу Штейнгарцу – основателю Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, с чьим именем связано проведение фундаментальных исследований высочайшего научного уровня в НИОХ СО РАН, всем сотрудникам ЛИНИРР.

Регистрация спектров (ЯМР, ИК, МС и ГХ/МС) осуществлена сотрудниками Химического исследовательского центра коллективного пользования СО РАН, данные элементного анализа получены сотрудниками лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН; рентгеноструктурные исследования проведены д.х.н. И.Ю. Багрянской и к.х.н. Т.В. Рыбаловой; спектры ЭПР регистрировались и расшифровывались к.х.н. Д.В. Стась и к.х.н. Е.В. Зайцевой; магнитные измерения СКВИД проведены к.х.н. А.С. Богомяковым и к.х.н. К.Ю. Марюниной, квантовохимические расчёты выполнены к.ф.-м.н. И.В. Береговой, за что автор

выражает им благодарность. Автор выражает благодарность к.х.н. Инне Казимировне Шундриной за изучение образцов методами сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Также автор выражает свою признательность всем коллегам, принимавшим участие в выполнении данного исследования, за помощь советами и всестороннюю поддержку.

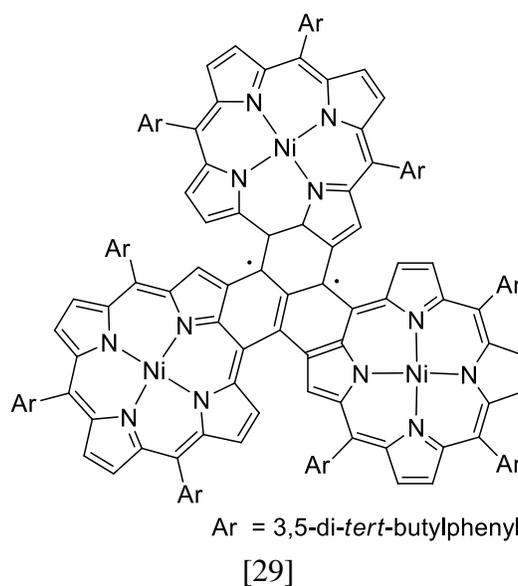
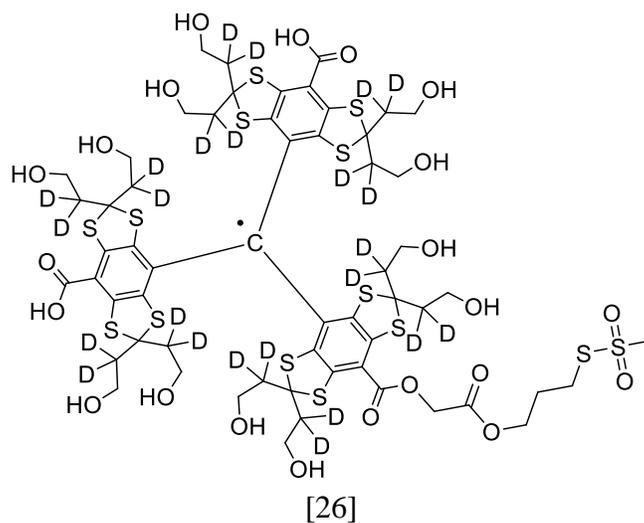
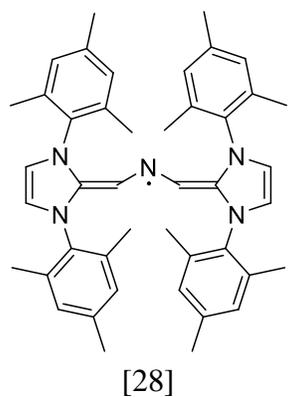
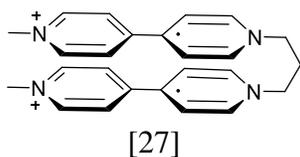
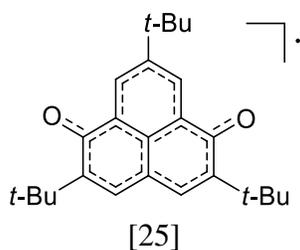
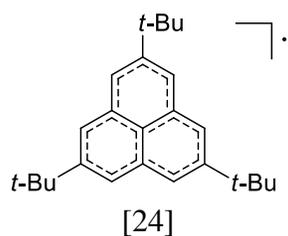
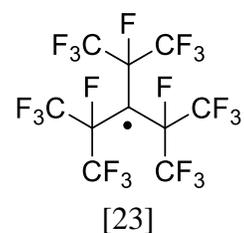
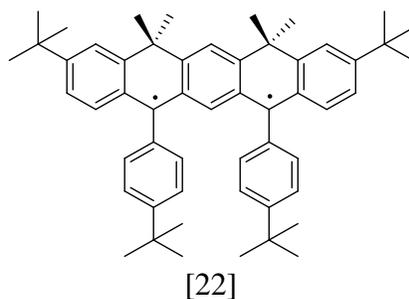
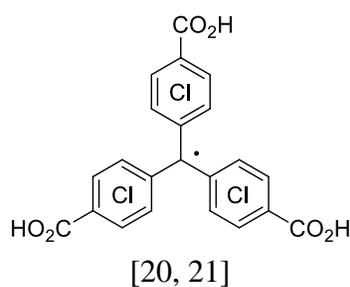
Работа выполнена в рамках государственных заданий “Дизайн и синтез новых карбо- и гетероциклических органических соединений с заданными функциональными свойствами” и “Функционально-ориентированный синтез органических парамагнетиков” и при финансовой поддержке грантов РФФИ “Разработка новых подходов к синтезу сопряженных нитроксильных радикалов” (18-33-00203) и Минобрнауки “Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова” (идентификатор RFMEFI61619X0116).

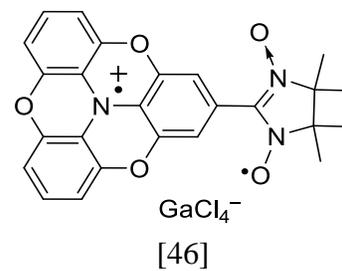
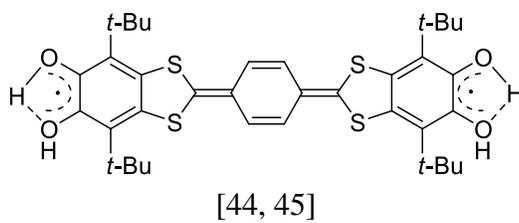
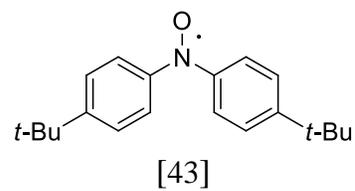
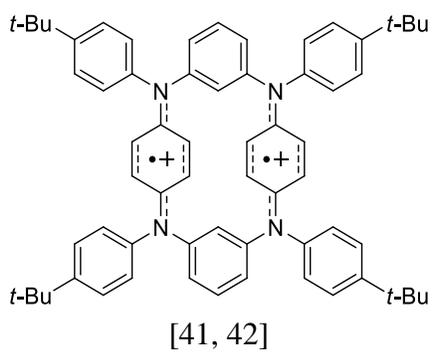
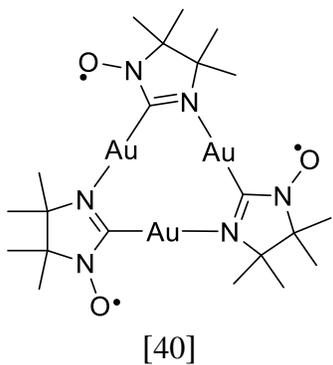
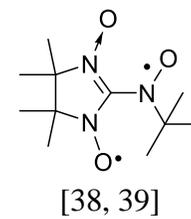
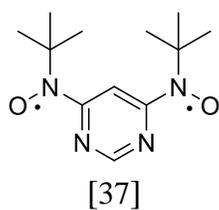
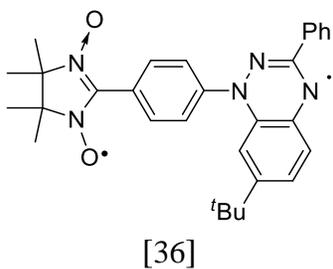
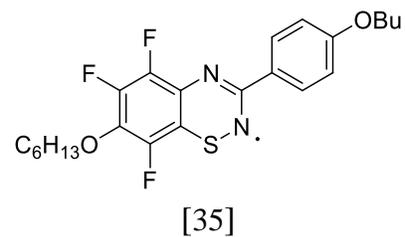
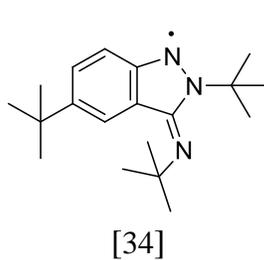
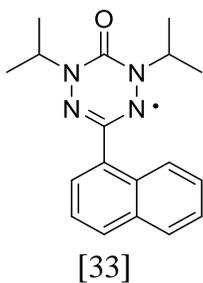
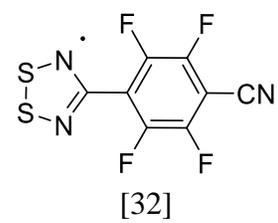
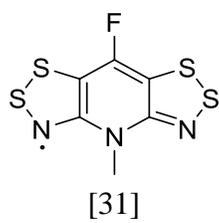
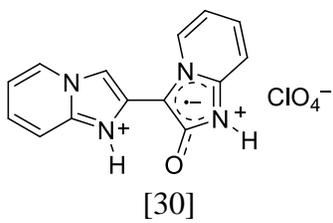
Глава 1. Синтетическая химия избранных классов нитроксильных радикалов (Литературный обзор)

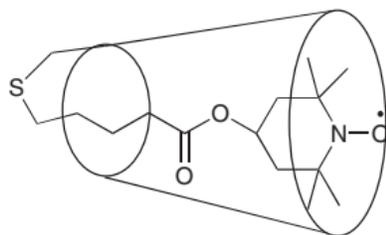
Подавляющее большинство стабильных органических молекул, созданных природой и человеком, относится к разряду диамагнетиков. В основном состоянии, которое от ближайшего возбуждённого отделяет существенный энергетический зазор, они обладают так называемой замкнутой электронной оболочкой, когда число электронов со спином вверх равно числу электронов со спином вниз [5]. В процессе изучения органической материи научными методами были обнаружены устойчивые при обычных условиях соединения, обладающие либо нечетным числом электронов, либо в высокой степени заселенным состоянием, в котором два и более электронов не спарены. Речь идет об органических парамагнетиках, начало исследования которых связано с именем Мозеса Гомберга, в 1900 году доказавшего образование устойчивого трифенилметильного радикала [6]. С тех пор синтезировано множество различных классов органических радикалов, имеющих один или несколько неспаренных электронов [7]. По мере развития синтетической химии стабильных органических радикалов интерес к ним постепенно трансформировался от первоначального как к элементу новизны в сторону рационального конструирования функциональных парамагнитных и высокоспиновых систем. Органические парамагнетики нашли применение в окислительно-восстановительном катализе [8, 9], живой радикальной полимеризации [10, 11], в молекулярном дизайне магнетиков [12, 13]. Они активно используются при разработке рабочих элементов в электрических аккумуляторах [14, 15], молекулярных спинтронных устройствах [16, 17], при создании спин-меченых агентов в химической биологии, биохимических исследованиях и медицине [18, 19].

Мир органических парамагнетиков многообразен. Их стабилизация реализуется кинетически путём делокализации спиновой плотности, введения в состав парамагнитного фрагмента гетероатомов и/или пространственного экранирования парамагнитных центров. Если этого недостаточно, то для дополнительной кинетической стабилизации радикалов их помещают внутрь капсул, дендримерных

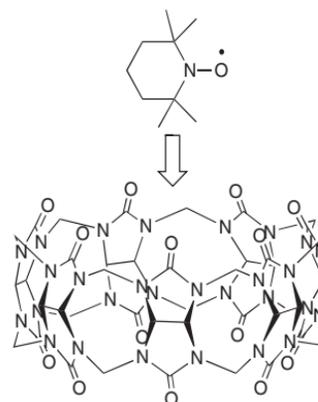
и гибридных структур. Избранные примеры нейтральных и заряженных, как карбо-, так и гетероцентрированных радикалов самого разнообразного строения показаны на рис. 1. Отметим, что все они были выделены в свободном виде и тщательно охарактеризованы.







[47]



[48]

Рисунок 1. Избранные нейтральные и заряженные органические и металл-органические парамагнетики.

Развитие синтетической химии каждого класса стабильных органических радикалов имеет свою историю и специфику, в том числе, предопределяемую задачами прикладного характера. Не служат исключением и работы, связанные с получением и исследованием особой группы нитроксильных радикалов, в которых группа $>N-O$ связана с любым непредельным фрагментом: двойной связью углерод-углерод, углерод-гетероатом, ароматическим или гетероароматическим циклом. Такие нитроксильные радикалы, которые далее для краткости будут именоваться “непредельными нитроксилами”, продолжают привлекать внимание исследователей в самых разных областях естествознания. Со времени выхода последней работы, посвящённой обобщению данных о непредельных нитроксилах и синтетических подходов к ним, прошло уже более 10 лет [49]. Мы посчитали целесообразным и своевременным добавив новые результаты подвести итог исследованиям последних лет, начав рассмотрение с нитроксилов 2-имидазолинового ряда, на которые приходится основной массив литературных данных.

1.1 Нитронилнитроксильные и иминонитроксильные радикалы

Нитронилнитроксильные и иминонитроксильные радикалы содержат в своем составе сопряженные парамагнитные фрагменты $ONCNO$ и $ONCN$, соответственно,

в которых спиновая плотность преимущественно сосредоточена на атомах N и O. На атоме углерода плотность неспаренного электрона в несколько раз меньше, чем на любом из гетероатомов [50, 51] Данный характер распределения спиновой плотности во многом ответствен за реализацию ферромагнитного межмолекулярного обмена и эффектов магнитного упорядочения в кристаллах нитронил- и иминонитроксильных радикалов [49, 52, 53].

Известно несколько структурных типов нитронил- и иминонитроксильных радикалов (Рис. 2). Наиболее масштабно, тысячами публикаций, представлено в литературе семейство 2-имидазолиновых нитроксильных радикалов, имеющих обширный ряд функциональных производных и целый спектр разнообразных практических приложений.

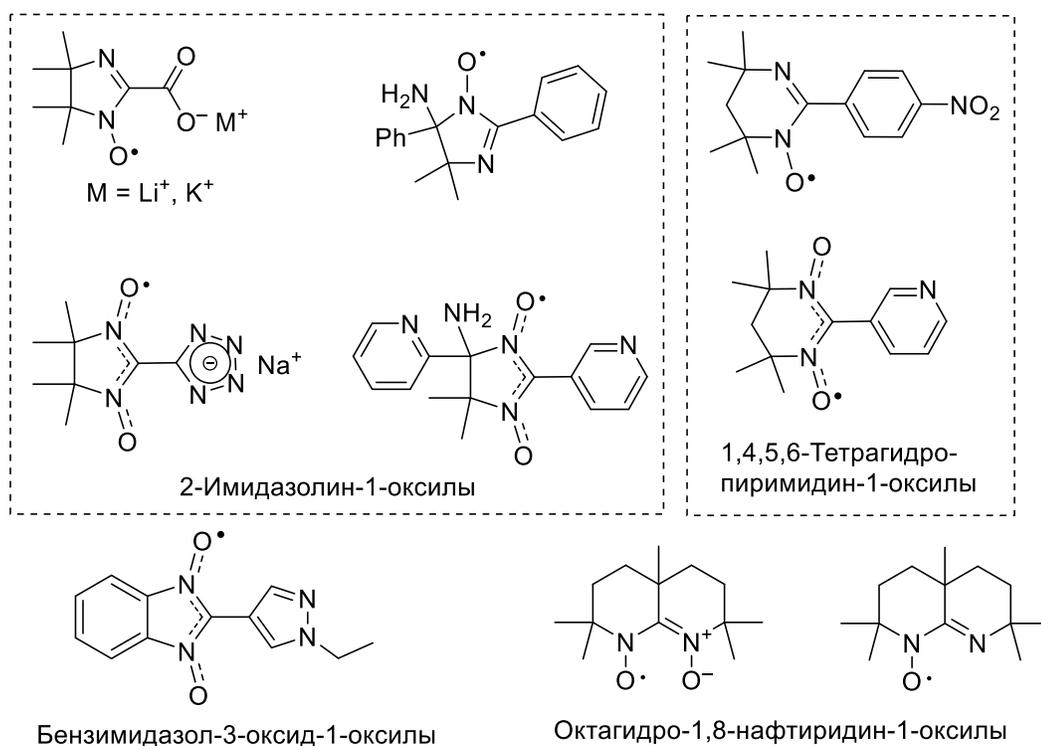


Рисунок 2. Примеры выделенных в свободном виде нитронил- и иминонитроксильных радикалов [39]

Описано несколько общих подходов к нитроксильным радикалам 2-имидазолинового ряда. В подавляющем большинстве случаев парамагнетики данного типа получают методом Ульмана, а именно взаимодействием вицинальных бис(гидроксиаминов) с

Схема 2.

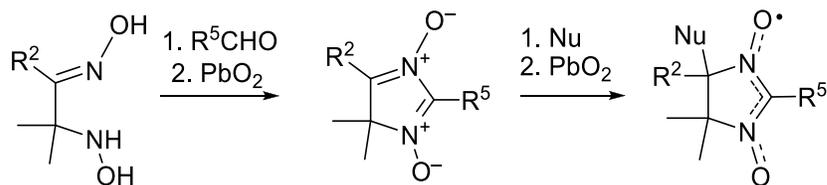
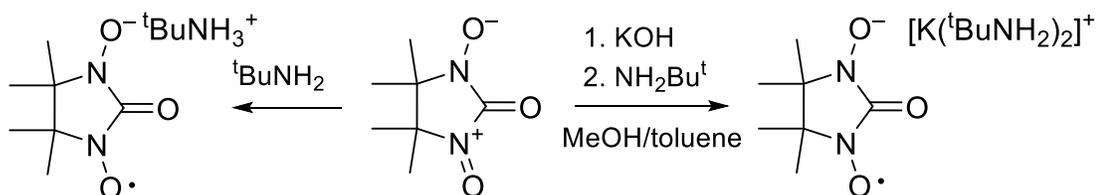


Схема 3



1.1.1 Получение нитронитроксидов методом Ульмана

Рассмотрим более подробно самый используемый синтетический подход – метод Ульмана. Условия проведения конденсации в этом случае варьируются в зависимости от природы карбонильного соединения. Реакцию проводят в воде, если альдегиды обладают достаточной растворимостью в ней. При этом к раствору или суспензии карбонильного соединения (его синтетического эквивалента) в воде прибавляют сернокислую соль 2,3-бис-(гидроксиламино)-2,3-диметилбутана, после завершения конденсации раствор нейтрализуют $NaHCO_3$ и отфильтровывают образующийся 1,3-дигидроксиимидазолидин. Нерастворимые в воде альдегиды лучше конденсировать со свободным 2,3-бис-(гидроксиламино)-2,3-диметилбутаном (БГА) в метаноле, этаноле или ДМФА. Окисление 1,3-дигидроксиимидазолидинов проводят чаще всего действием $NaIO_4$ в двухфазной системе $CHCl_3/H_2O$ или CH_2Cl_2/H_2O . Также часто используют MnO_2 и PbO_2 ; по нашему опыту окисление с использованием данных окислителей лучше проводить в $EtOH$. Для мягкого окисления 1,3-дигидроксиимидазолидинов применяют систему перрутат тетра-*N*-пропиламмония/*N*-метилморфолин *N*-оксид (ТРАР/НМО) [58], в

которой не затрагиваются чувствительные функциональные группы, например, сульфидная.

Обратимся к конкретным примерам. Алифатические альдегиды быстро взаимодействуют с БГА с образованием 1,3-дигидроксиимидазолидинов, которые легко подвергаются окислению. Выходы нитронилнитроксилов существенно зависят от строения альдегидов: если в случае алифатических альдегидов они приемлемые, то при переходе к α,β -непредельным альдегидам, а также галоген и этоксизамещенным уксусным альдегидам выходы парамагнитных продуктов резко снижаются (Табл. 1) [59]. Нитронилнитроксилы, полученные из насыщенных альдегидов, как правило, окрашены в красный цвет, в то время как из α,β -ненасыщенных – в фиолетовый или голубой цвет.

Таблица 1. Синтез нитронилнитроксилов из алифатических и α,β -непредельных альдегидов.

Альдегид	Условия конденсации и окисления	Выход, %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	63
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	1. БГА/бензол, 2. PbO_2 /эфир	68
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	47
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	35
$\text{CH}=\text{CH}_2\text{CHO}$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	<5
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	1. БГА/бензол, 2. PbO_2 или MnO_2	36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	23

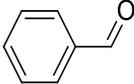
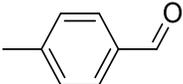
$C_6H_5C\equiv CCHO$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	11 ^a
$HOCH_2CHO$	1. БГА/бензол или метанол, 2. MnO_2 /эфир	31
$CH_2(CHO)_2$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	50 ^b
$ClCH_2CHO$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2	37
$BrCH_2CHO$	БГА/бензол, 2. PbO_2 или MnO_2	28
$(C_2H_5O)_2CHCHO$	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 /эфир	7 ^b
F_3CCHO	1. БГА/бензол или метанол, 2. PbO_2 или MnO_2 .	5

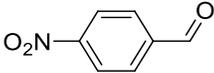
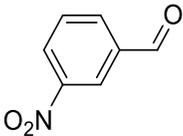
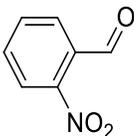
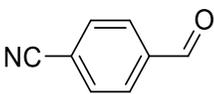
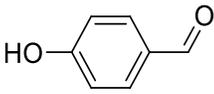
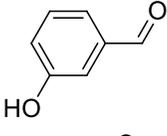
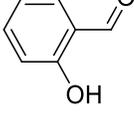
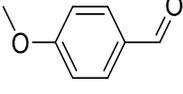
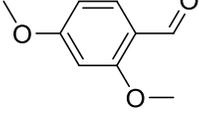
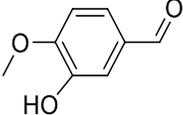
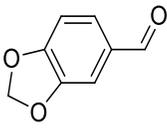
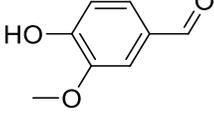
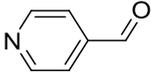
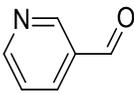
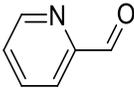
^a Низкий выход ацетиленового производного связан с внутримолекулярным присоединением ОН-группы по тройной связи в аддукте [60].

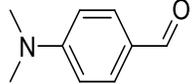
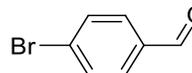
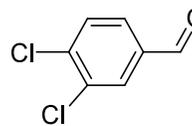
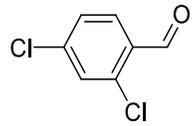
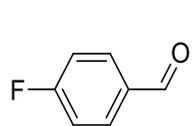
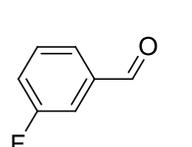
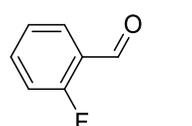
^b Приведен выход монорадикала.

Взаимодействие БГА с ароматическими альдегидами протекает медленнее, чем с алифатическими. Образующиеся бесцветные 1,3-дигидроксиимидазолидины легко окисляются, образуя с приемлемыми выходами соответствующие нитронилнитроксилы, окрашенные в голубой или фиолетовый цвета (табл. 2) [61, 62, 63, 64, 65, 66, 67].

Таблица 2. Синтез нитронилнитроксидов из ароматических альдегидов методом Ульмана.

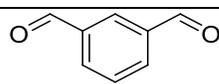
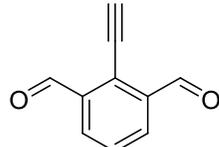
Альдегид	Условия конденсации, выход 1,3-дигидрокси- имидазолидина, %	Условия окисления и выход, %
	БГА, MeOH, 85	PbO_2 , MeOH, 80
	БГА, MeOH, 70	PbO_2 , MeOH, 80

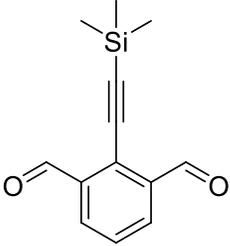
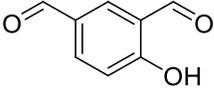
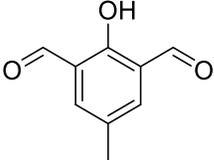
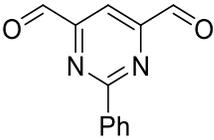
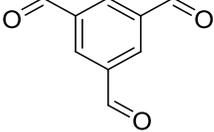
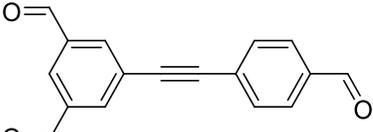
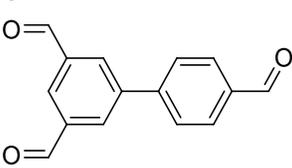
	БГА, MeOH, 63	PbO ₂ , MeOH, 73
	БГА, MeOH, 75	PbO ₂ , MeOH, 73
	БГА, MeOH, 73	PbO ₂ , MeOH, 72
	Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ вода или MeOH, 50	NaIO ₄ , CHCl ₃ /H ₂ O, 75
	БГА, MeOH, 51	PbO ₂ , MeOH, 52
	БГА, MeOH, 60	PbO ₂ , MeOH, 76
	БГА, MeOH, 57	PbO ₂ , MeOH, 64
	БГА, MeOH, 70	PbO ₂ , MeOH, 97
	БГА, MeOH, 59	PbO ₂ , MeOH, 85
	БГА, MeOH, 49	PbO ₂ , MeOH, 45
	БГА, MeOH, 66	PbO ₂ , MeOH, 81
	БГА, MeOH, 33	PbO ₂ , MeOH, 40
	Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ , вода или MeOH, 73	PbO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 84
	Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ , вода или MeOH, 67	-
	Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ , вода или MeOH, 31	-

	БГА, MeOH, 31	PbO ₂ , MeOH, 47
	БГА, MeOH, 61	PbO ₂ , MeOH, 83
	БГА, MeOH, 51	PbO ₂ , MeOH, 98
	БГА, MeOH, 70	PbO ₂ , MeOH, 75
	БГА, MeOH, 70	PbO ₂ , MeOH, 90
	Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ , вода или MeOH, 61; Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ , бензол, 40	PbO ₂ , CHCl ₃ /H ₂ O, 90
	Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ , бензол, 43	PbO ₂ , EtOAc, 50
	БГА в MeOH, 72; Сульфат БГА, Na ₂ CO ₃ в бензоле, 53	PbO ₂ , MeOH, 62

В таблице 3 обобщены данные о выходах и условиях образования би- и полирадикалов при использовании ароматических ди- и полиальдегидов в качестве исходных соединений в методе Ульмана [68, 69].

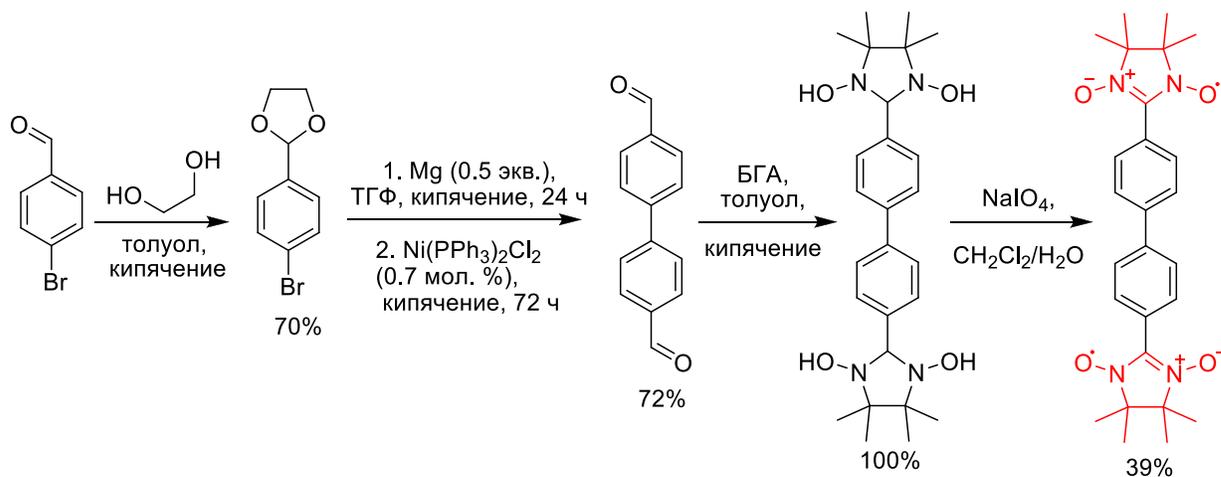
Таблица 3. Примеры синтеза би- и полирадикалов.

Альдегид	Условия конденсации, выход, %	Условия окисления и выход, %
	БГА, MeOH, 90	NaIO ₄ , CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O, 86
	БГА, MeOH, 85	NaIO ₄ , CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O, 77

	БГА, MeOH, 86	NaIO ₄ , CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O, 75
	БГА, бензол, кипячение, 96	NaIO ₄ , CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O, 70
	БГА, бензол, кипячение, 85	NaIO ₄ , CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O, 26
	БГА, EtOH, -	NaIO ₄ , диоксан, 70 [70]
	БГА, бензол, кипячение, 44	PbO ₂ , CHCl ₃ , 99 [71]
	БГА, MeOH, 85	MnO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 74 [72]
	БГА, MeOH, 85	MnO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 66 [72]

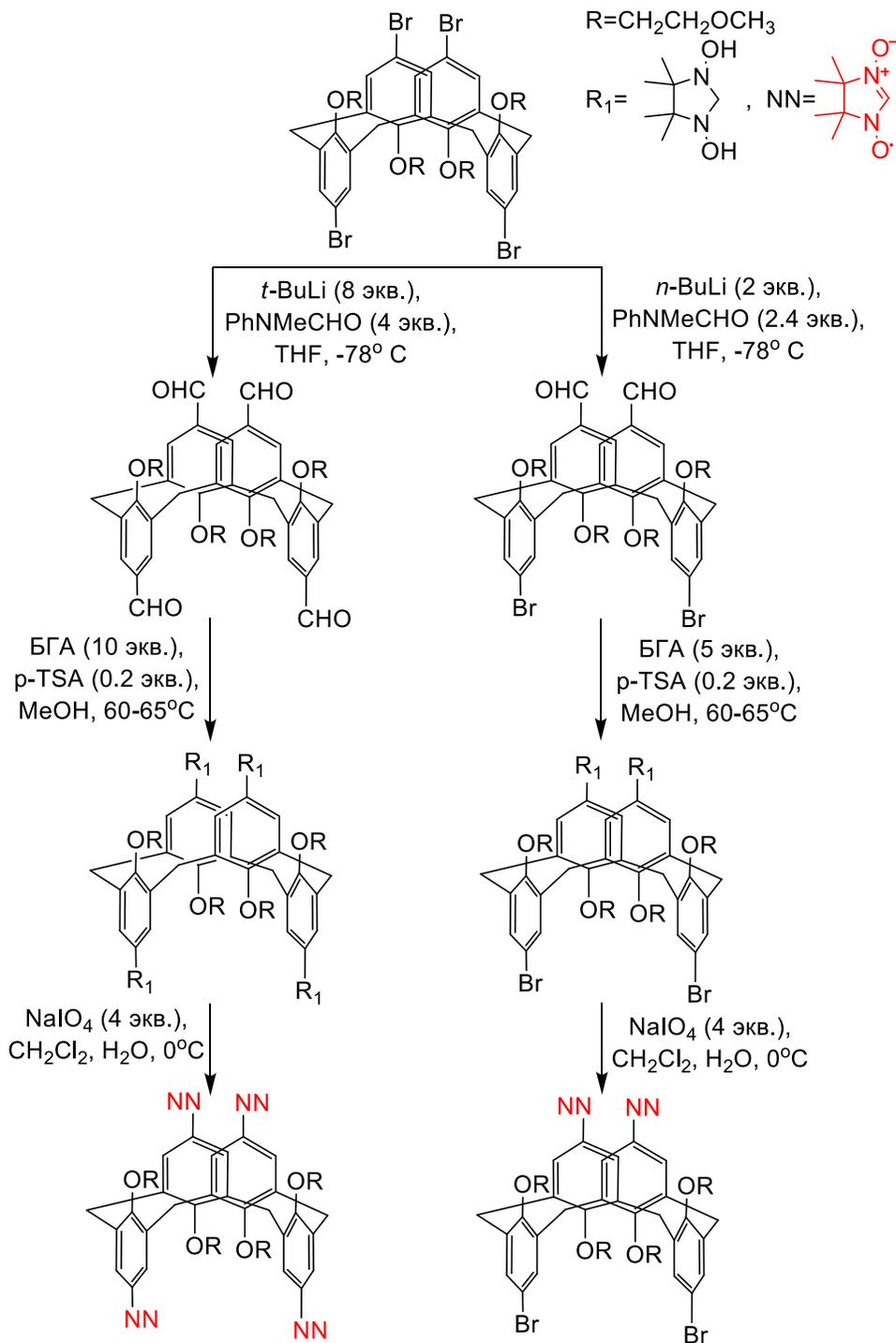
Конденсация 2 экв. БГА и 1 экв. 4,4'-дифенилдикарбальдегида в толуоле и последующее окисление дают дифенил-4,4'-биснитронилнитроксил с выходом 39% (схема 4) [73]. Исходный диальдегид получают каталитическим восстановительным сочетанием *para*-бромбензальдегида. На первой стадии используют 1,3-диоксалановую защиту альдегидной группы. На второй – кипячением двух эквивалентов 4-бром-(1,3-диоксалан-2-ил)бензола с одним эквивалентом магния в присутствии 0.7 мольных % Ni(PPh₃)₂Cl₂ в ТГФ получают дифенильный продукт. Удаление 1,3-диоксалановой защиты приводит к целевому 4,4'-дифенилдикарбальдегиду.

Схема 4.



При взаимодействии изображенного на схеме 5 тетрабромкаликс[4]арена сначала с избытком *t*-BuLi затем *N*-фенил-*N*-метилформамидом в ТГФ образуется соответствующий тетраальдегид с выходом 79% [74]. Аналогичная реакция с использованием 2 экв *n*-BuLi даёт диальдегид с выходом 48%. Конденсацию с БГА в обоих случаях проводят в метаноле в присутствии *para*-толуолсульфокислоты. Выходы составляют 91% для тетра(1,3-дигидроксиимидазолина) и 90% для ди(1,3-дигидроксиимидазолина). Окисление с использованием 1 экв. NaIO₄ на каждый 1,3-дигидроксиимидазолиновый фрагмент в H₂O/CH₂Cl₂ при 0 °С даёт тетра- и бирадикал с выходами 28% и 63% соответственно.

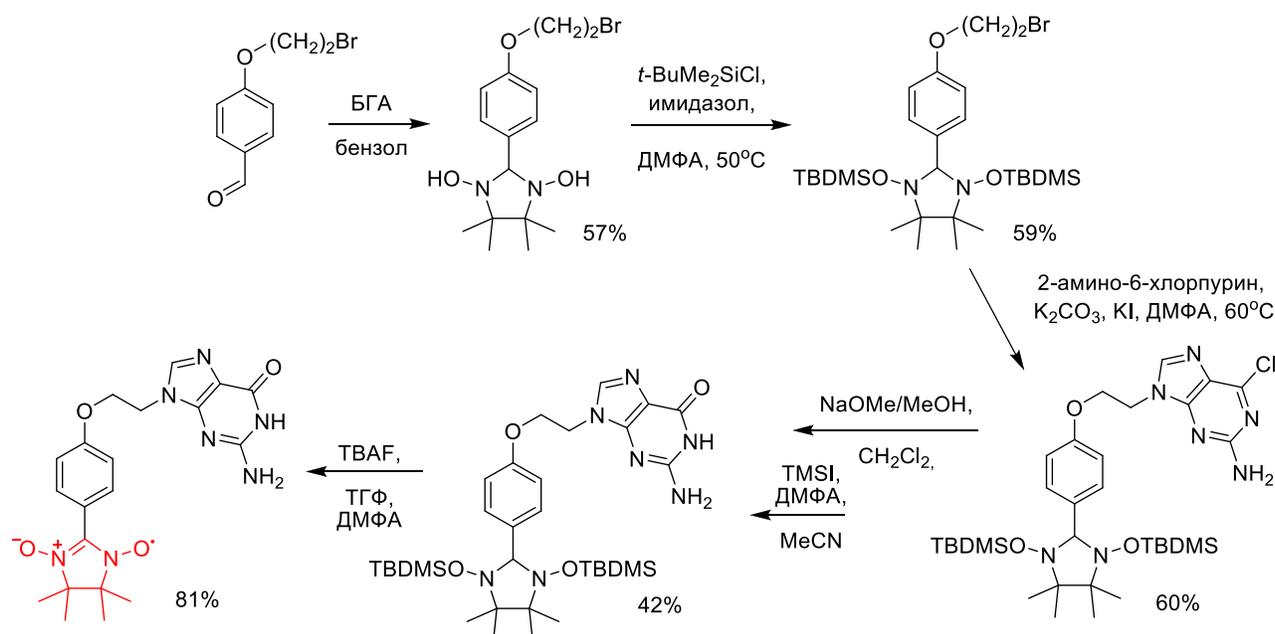
Схема 5



При получении нитронитроксилов методом Ульмана OH-группы 1,3-дигидроксиимидазолина при необходимости можно защитить. Так, после конденсации 4-(2-бромэтокси)бензальдегида с БГА OH-группы полученного 1,3-дигидроксиимидазолина защищают действием $t\text{-BuMe}_2\text{SiCl}$ в присутствии

имидазола в ДМФА. Это позволяет на следующей стадии провести замещение атом брома на пуриновое основание (выход 60%) и получить гуанин (выход 42%). Снятие защиты действием фторида тетрабутиламмония в смеси ТГФ/ДМФА даёт целевой нитронилнитроксил с выходом 81% (схема 6) [75]. По-видимому, окисление в радикал происходит под действием кислорода воздуха.

Схема 6

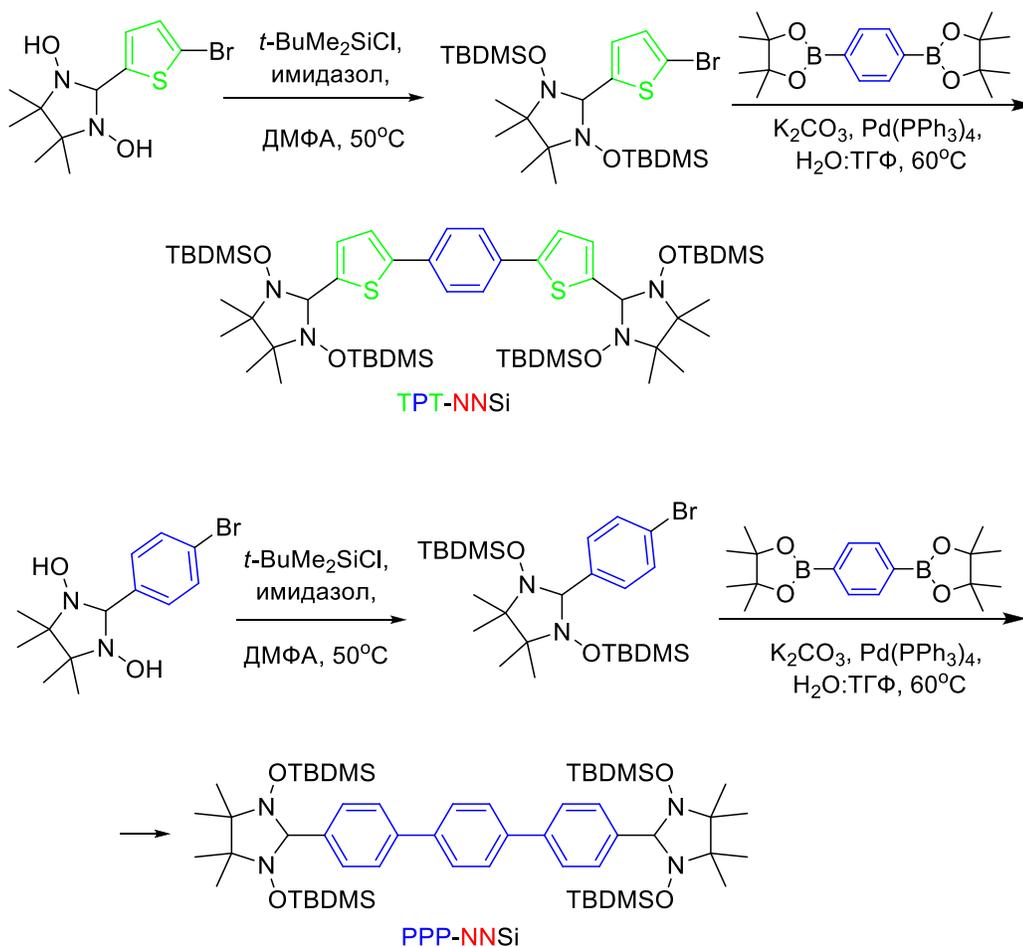


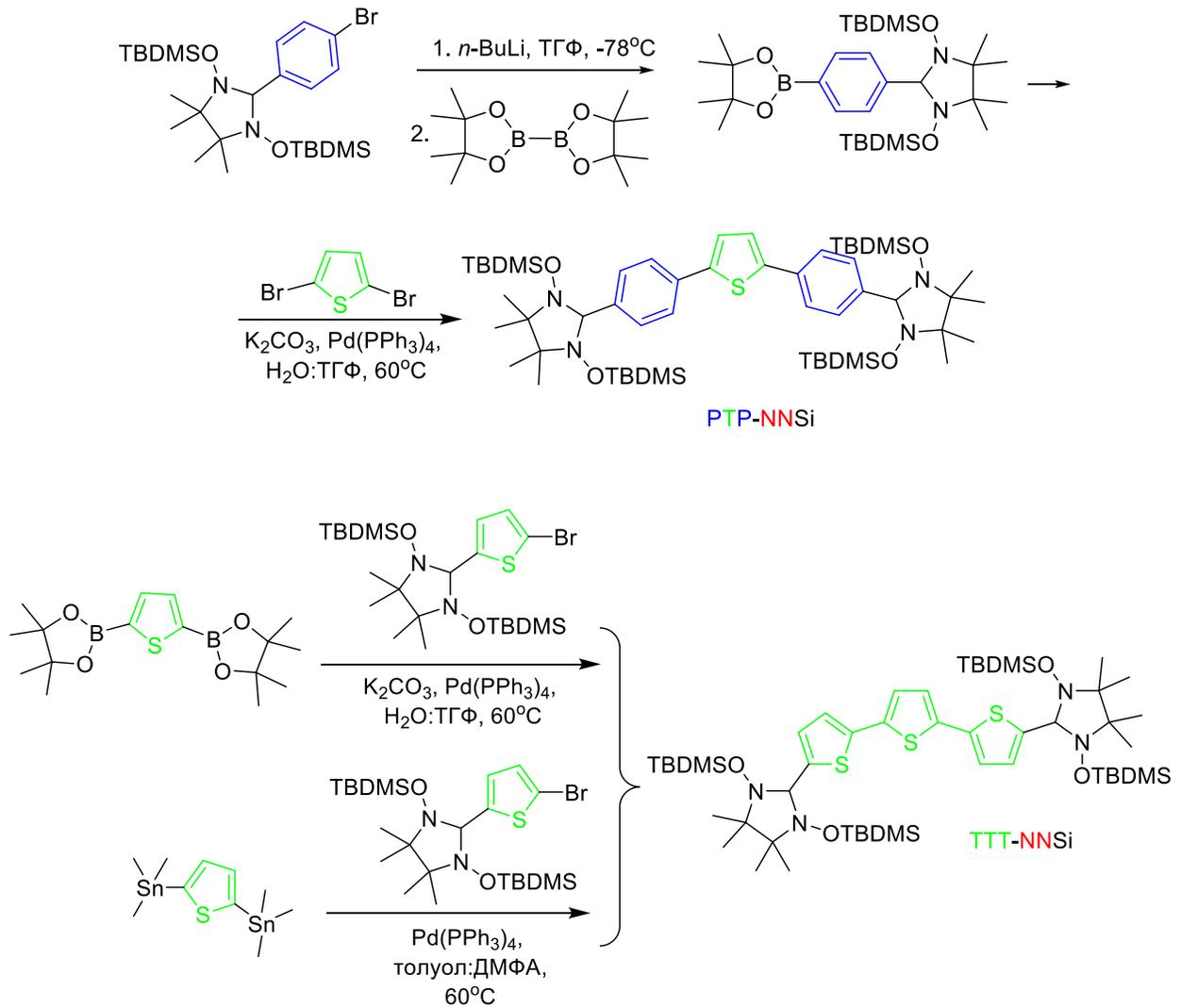
Прием, предполагающий использование защитной группы, был применен для синтеза ряда нитронилнитроксильных бирадикалов с олигоароматическим линкером: ТТТ-NN, ТРТ-NN, РТР-NN и РРР-NN (см. схемы 7 и 8) [76]. Отметим, что попытки получить эти бирадикалы из соответствующих диальдегидов оказались безуспешными, в связи с их низкой растворимостью в органических растворителях.

Сначала при взаимодействии 5-бром-2-тиофенкарбоксальдегида или 4-бромбензальдегида с БГА в метаноле при комнатной температуре получают соответствующие 1,3-дигидроксиимидазолидины с хорошими выходами >80%. Затем N-ОН группы защищают действием *t*-BuMe₂SiCl в присутствии имидазола в ДМФА. Защищенные 1,3-дигидроксиимидазолидины в реакции кросс-сочетания Сузуки с бис-пинаколиновым эфиром 1,4-бензолдиборной кислоты дают

соответствующие предшественники бирадикалов TPT-NNSi и PPP-NNSi с хорошими выходами (>60%). Кросс-сочетание защищенного 2-(5-бромтиофен)-1,3-дигидроксиимидазолидина с *бис*-пинаколиновым эфиром тиофен-2,5-диборной кислоты не приводит к получению PTP-NNSi. Его получают кросс-сочетанием 1,3-бис((трет-бутилдиметилсилил)оксил)-4,4,5,5-тетраметил-2-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил)имидазолина с 2,5-дибромтиофеном с выходом 66%. Сочетание Судзуки между защищенным 2-(5-бромтиофен)-1,3-дигидроксиимидазолидином и *бис*-пинаколиновым эфиром тиофен-2,5-дибороновой кислоты даёт TTT-NNSi с выходом 16%. TTT-NNSi образуется со значительно большим выходом 74% в реакции сочетания Стилле между защищенным 2-(5-бромтиофен)-1,3-дигидроксиимидазолидином и 2,5-бис(триметилстаннил)тиофеном (Схема 7).

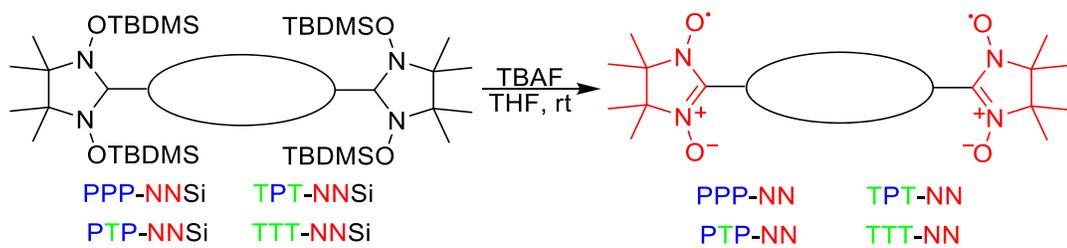
Схема 7





Снятие защитных групп действием фторида тетрабутиламмония (ТВАФ) в ТГФ приводит непосредственно к конечным бирадикалам с выходами 68–83% (схема 8).

Схема 8

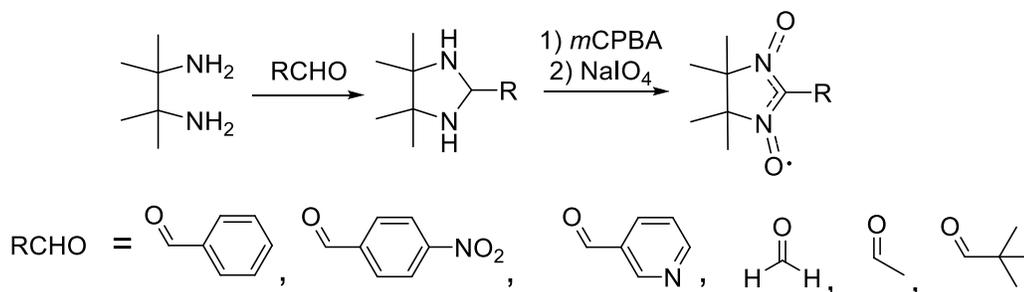


Совокупность приведенных выше примеров подтверждает, что конденсация БГА с альдегидами с последующим окислением является простым и удобным подходом к широкому кругу нитронилнитроксилов. Однако, синтез самого 2,3-бис-(гидроксиламино)-2,3-диметилбутана характеризуется нестабильной воспроизводимостью. БГА получают восстановлением 2,3-диметил-2,3-динитробутана цинком в буферном растворе хлорида аммония. Хотя механизм этой реакции детально изучен и предложены условия, обеспечивающие хорошие выходы целевого продукта [77], реакция требует тщательной адаптации к используемому цинку.

1.1.2 Синтез на основе 2,3-диамино-2,3-диметилбутана

Альтернативный метод получения нитронилнитроксилов предполагает конденсацию альдегидов с 2,3-диамино-2,3-диметилбутаном с образованием имидазолидинов, которые затем окисляют непосредственно в соответствующие нитронилнитроксилы (схема 9) [78].

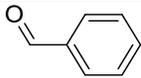
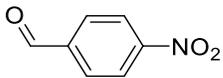
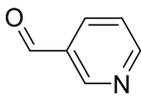
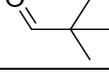
Схема 9



В отличие от БГА, диамин легко получить полным восстановлением 2,3-динитро-2,3-диметилбутана. Конденсацию альдегидов с 2,3-диамино-2,3-диметилбутаном, как правило, проводят в диэтиловом эфире или $CHCl_3$ при охлаждении ($\sim 0^\circ C$) и получают имидазолидины с высокими выходами (80–99%). *m*-Хлорнадбензойная кислота эффективно окисляет образующиеся в результате

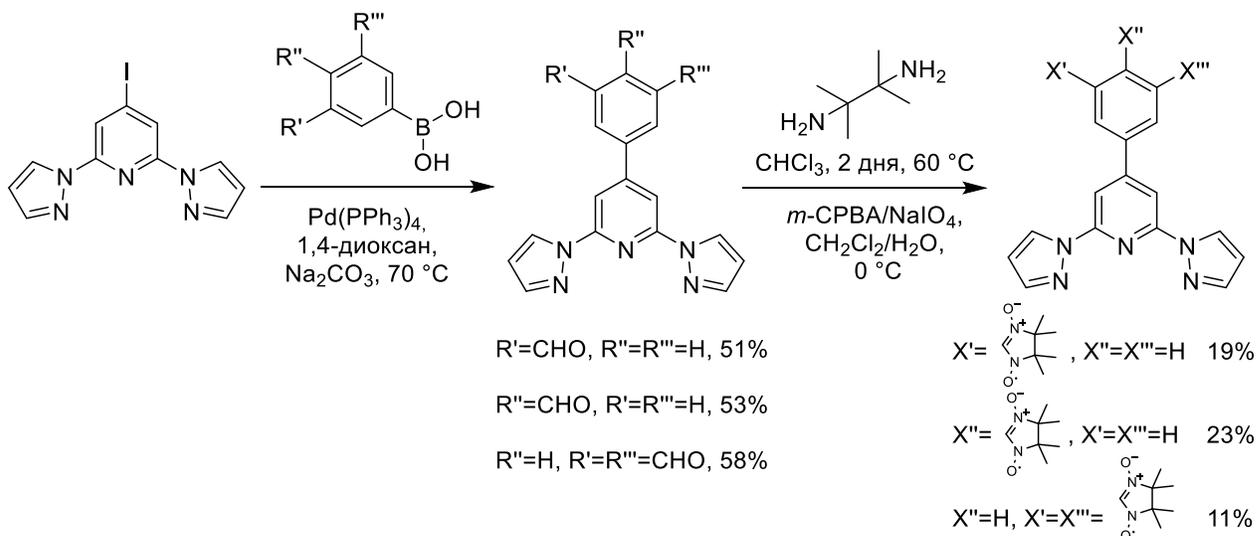
конденсации имидазолидины в циклические 1,3-дигидроксипроизводные, которые для последующего окисления в нитронилнитроксилы подвергают воздействию NaIO_4 . Выходы конечных радикалов составляют 65–82% (таблица 4).

Таблица 4. Синтез нитронилнитроксидов конденсацией ароматических альдегидов с 2,3-диамино-2,3-диметилбутаном и последующим окислением [78].

Альдегид	Выход продукта конденсации %	Выход радикала %
	99	81
	92	73
	95	77
	89	71
	78	82
	95	65

Данный способ был использован для синтеза серии нитронилнитроксильных моно- и бирадикалов, связанных с 2,6-биспиразол-пиридиновым фрагментом (схема 10) [79]. На первой стадии моно- и диальдегиды получали с выходами 51-58% взаимодействием 4-йодо-2,6-ди(1*H*-пиразол-1-ил)пиридина с соответствующими арилборными кислотами в условиях реакции Сузуки. Конденсация полученных моно- и диальдегидов с диметил-2,3-диаминобутаном при 60 °С в инертной атмосфере и последующее окисление приводили к моно- и динитронилнитроксилам с выходами 11–23%.

Схема 10

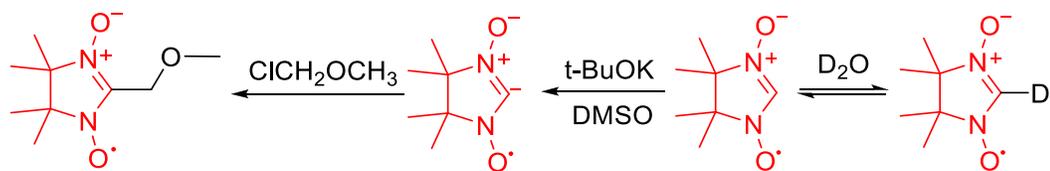


1.2 Синтетические трансформации 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксила по положению 2

1.2.1 Превращения литиевого производного 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксила

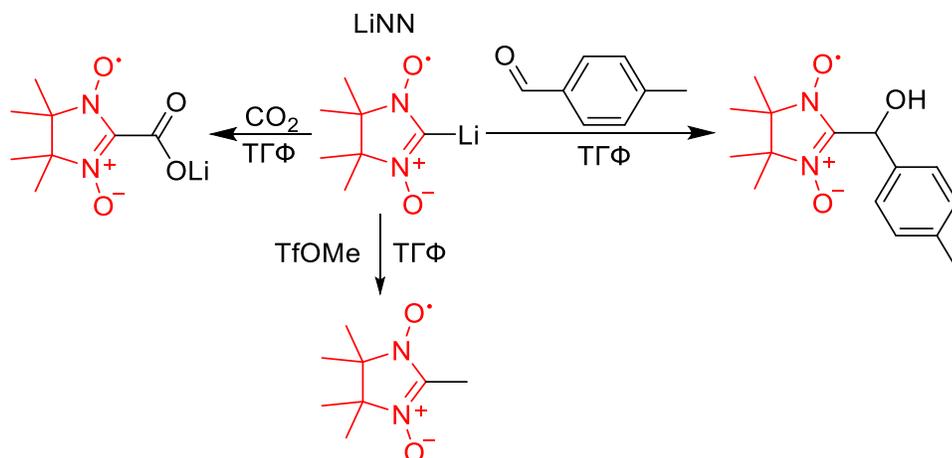
Наиболее интересная с точки зрения химии – это область трансформаций нитронилнитроксидов, протекающих с сохранением парамагнетизма фрагмента ONCNO. Их рассмотрение начнем с превращений 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксила (HNN), который характеризуется достаточно высокой C–H кислотностью ($pK_a \approx 21.9$) [80]. Было показано, что 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксид в D_2O подвергается быстрому дейтериевому обмену по положению 2. Действие на парамагнетик *t*-BuOK в ДМСО, а затем хлорметоксиметана приводит к 2-метоксиметил-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксиду с выходом 24% (схема 11) [80].

Схема 11



Вайс [81] предложил использовать коммерчески доступные пространственно затрудненные органические амиды лития в качестве оснований для количественного генерирования литий-производного 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксида (LiNN) и применения его в качестве C-нуклеофильного парамагнитного синтона в реакциях с электрофилами. Показано, что при добавлении LDA к раствору 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксида в ТГФ при -78°C происходит изменение исходной фиолетовой окраски нитронилнитроксила на оранжево-красную, характерную для его литиевого производного. Последующая реакция LiNN с различными электрофилами приводит к модифицированным по положению 2 нитронилнитроксильным радикалам. Так в реакции парамагнитного C-нуклеофила с метилтрифлатом образуется 4,5-дигидро-2,4,4,5,5-пентаметил-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксид с выходом 61%, а с *para*-метилбензальдегидом – 2-[1-гидрокси-1-(4-метилфенил)метил]-4,5-дигидро-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксил с выходом 43%. Соответствующая реакция с углекислым газом даёт 4,5-дигидро-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксил-2-карбоксилат лития с выходом 68% (схема 12).

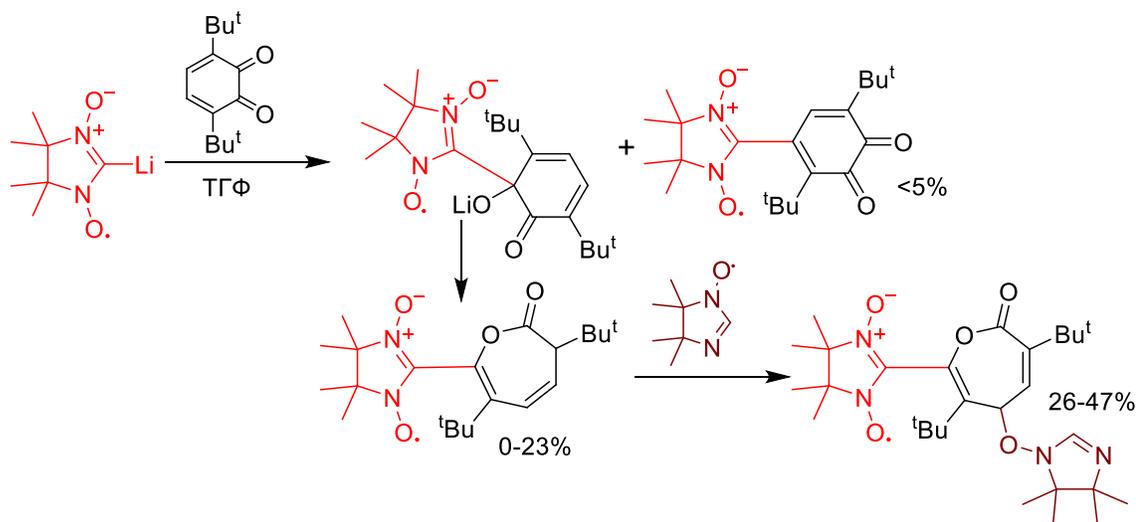
Схема 12



В последнее время для генерирования LiNN применяют $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$: к раствору нитронилнитроксила в ТГФ прибавляют небольшой избыток (1.1–1.2 экв.) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ при температуре от $-80\text{ }^\circ\text{C}$ до $-90\text{ }^\circ\text{C}$; спустя 5–15 минут прибавляют электрофил. Как нами установлено, образующийся в данных условиях LiNN стабилен при низкой температуре длительное время, что позволило резко расширить спектр получаемых функционально-замещенных нитронилнитроксилов. Например, генерированное таким образом литиевое производное вступает в реакцию с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном в ТГФ путём 1,2-нуклеофильного присоединения по карбонильной группе с последующим встраиванием атома кислорода в кольцо. При этом образуется 2-(3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксо-2,3-дигидрооксепин-7-ил)-4,4,5,5-тетраметил-3-оксидо-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил, который в свою очередь взаимодействует с иминонитроксилом, накапливающимся в реакции при дезоксигенировании нитронилнитроксила, превращаясь в 2-[3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксо-5-(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-илокси)-2,5-дигидрооксипин-7-ил]-4,4,5,5-тетраметил-3-оксидо-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил (Схема 13) [82]. В результате образуется смесь обоих продуктов, соотношение которых зависит от температуры и времени реакции. Увеличение времени реакции и повышение температуры способствуют дальнейшему превращению дигидрооксепина. Если реакцию проводить при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2

часов, то образуется дигидрооксепин с выходом 23% и продукт его трансформации с выходом 26%. В случае нагревания реакционной смеси до комнатной температуры непосредственно после смешения реагентов и дальнейшего перемешивания в течение 24 часов дигидрооксепин не обнаруживается, а выход продукта его трансформации возрастает до 47%. Проведение реакции при температуре заморозания ТГФ позволяет помимо продуктов 1,2-нуклеофильного присоединения обнаружить небольшое количество продукта 1,4-нуклеофильного присоединения – 2-(2,5-ди-*tert*-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5-диенил)-4,4,5,5-тетраметил-3-оксидо-4,5-дигидро-1*H*-имидазол 1-оксида (<5%).

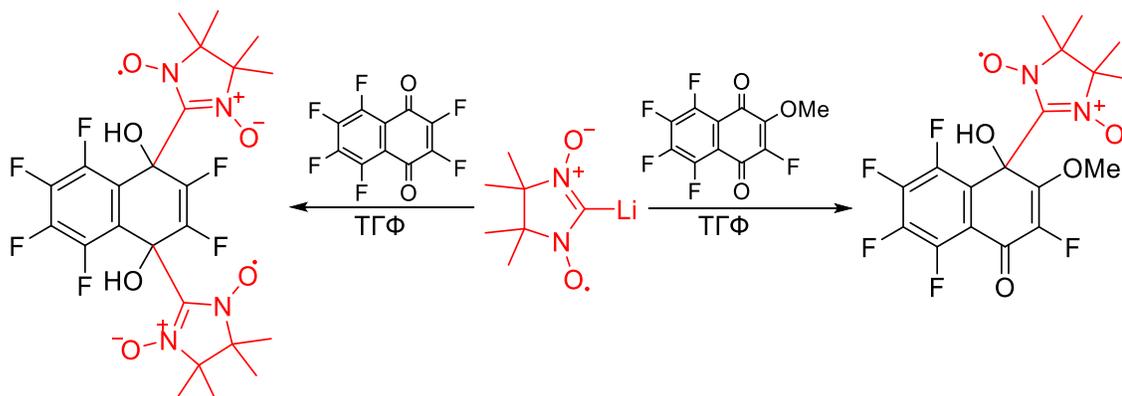
Схема 13



Взаимодействие LiNN с полифторированными производными 1,4-нафтохинона протекает исключительно по карбонильной группе субстрата. В реакции 2-метоксипентафтор-1,4-нафтохинона образуется 2-(3,5,6,7,8-пентафтор-1-гидрокси-2-метокси-4-оксо-1,4-дигидронафталин-1-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил с высоким выходом (84%), очевидно, как результат присоединения LiNN по более электрофильному карбонилу. Гексафтор-1,4-нафтохинон превращается в бирадикальный продукт – 2,3,5,6,7,8-гексафтор-1,4-бис(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)-1,4-

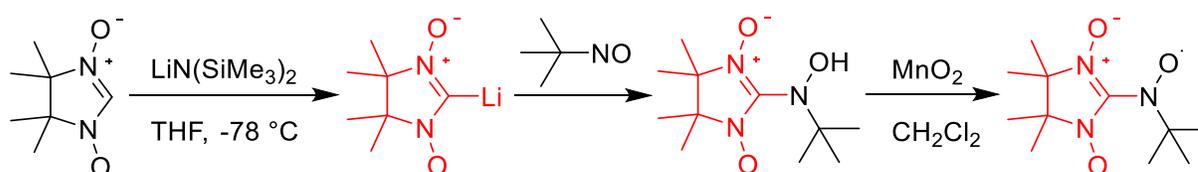
дигидронафталин-1,4-диол, выделенный с выходом 16% (Схема 14) [83]. По данным ЭПР оба продукта устойчивы в воде, однако в толуольных растворах подвергаются дезоксигенированию.

Схема 14



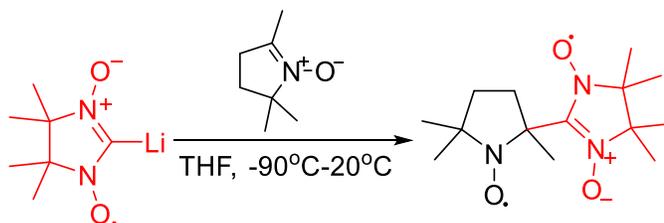
Реакция LiNN с 2-метил-2-нитропропаном приводит к 2-(*N*-*трет*-бутил-*N*-гидроксиламино)-4,4,5,5-тетраметил-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксиду с выходом 17%. Последний, при окислении MnO₂ или PbO₂ превращается в триплетный бирадикал с выходом 82% (Схема 15) [38, 84].

Схема 15



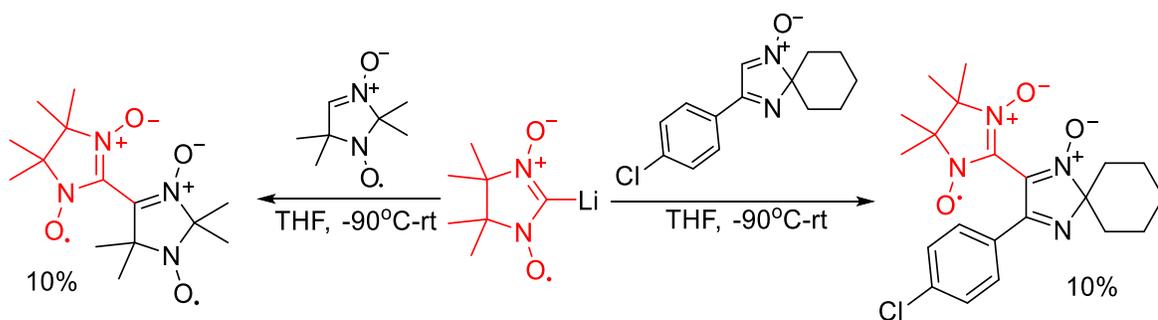
Показано, что LiNN присоединяется по двойной связи нитрона (дигидропиррол-1-оксида) с образованием бирадикала – 2-(4',4',5',5'-тетраметилимидазолин-3'-оксид-1'-оксил-2'-ил)-2,5,5-триметилпирролидин-1-оксила с выходом 30% (схема 16) [85].

Схема 16



Реакции других циклических нитронов и динитронов с LiNN приводят к продуктам нуклеофильного замещения атома водорода. Так, при использовании 3-(4-хлорфенил)-1,4-диаза-спиро[4.5]дека-1,3-диен 1-оксида и 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксида образуются сложные смеси соединений, из которых можно выделить продукты замещения α -атомов водорода – 2-(3-(4-хлорфенил)-1-оксидо-1,4-диазаспиро[4.5]дека-1,3-диен-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил 3-оксид и 2',2',4,4,5,5,5',5'-октаметил-2',4,5,5'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-2,4'-биимидазол-1,1'-биоксил-3,3'-диоксид соответственно [86]. Выходы в обоих случаях составляют 10%. Реакции протекают по механизму присоединения-окисления, при этом окисление интермедиата осуществляется нитроксильными радикалами, присутствующими в смеси (схема 17).

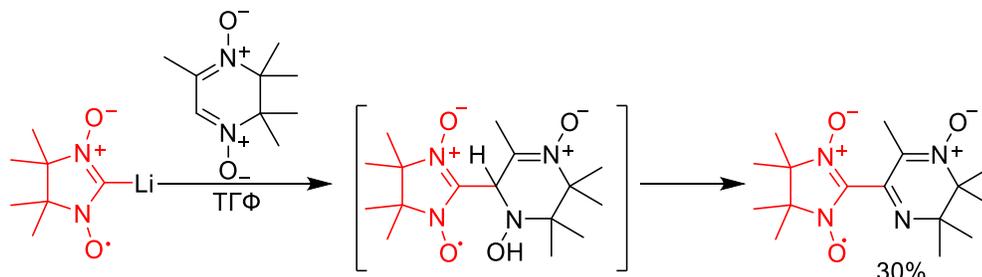
Схема 17



В реакции LiNN с 2,2,3,3,6-пентаметил-1,4-диоксидо-2,3-дигидропиразином также образуется сложная смесь продуктов, из которой можно выделить 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,3,3,6-пентаметил-1-оксидо-2,3-дигидропиразин-5-ил)-4,5-

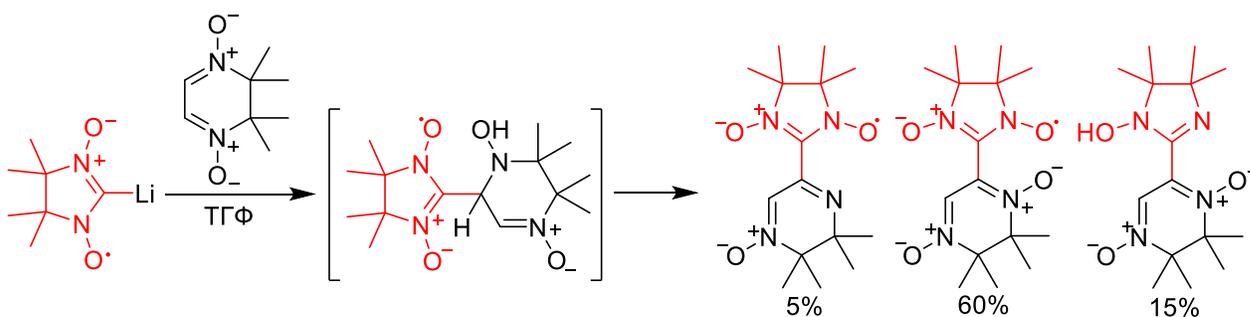
дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил 3-оксид с выходом 30% (схема 18) [87]. Этот продукт образуется по механизму присоединения-отщепления.

Схема 18



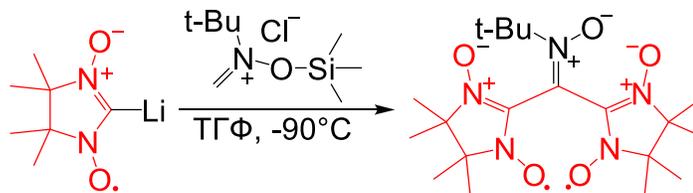
В реакции LiNN с динитроном не содержащим метильной группы при двойной связи выход продукта присоединения отщепления составляет не более 5%. Основным продуктом, выделенным с выходом 60%, служит 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,3,3-тетраметил-1,4-диоксидо-2,3-дигидропиразин-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил 3-оксид, образующийся по механизму присоединения-окисления (схема 19). Присутствие среди продуктов реакции гидроксиламина (выход 15%) может свидетельствовать в пользу того, что нитронилнитроксилы играют роль окислителя в ходе реализации замещения атома водорода. Также был выделен в минорном количестве монооксид дигидропиразина, образующийся по альтернативному механизму присоединения-отщепления.

Схема 19



Реакция LiNN с хлоридом *N*-трет-бутил-*N*-метил-*N*-O-(триметилсилил)гидроксиламмония в ТГФ при $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию бирадикального продукта – *N*-{Бис(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)метилен}-2-метилпропан-2-амин-*N*-оксида с выходом 20% (Схема 20) [88].

Схема 20



Литиевое производное LiNN способно вступать в реакции ароматического нуклеофильного замещения атома водорода ($\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}$). При взаимодействии с пиридин-, пиримидин-, пиазин-, изохинолин-, фталазин-, хинолин-, хиноксалин-, 1,2,4-триазин-*N*-оксидами в ТГФ происходит замещение *a*-атома водорода гетарильного фрагмента с образованием соответствующих 2-гетарилзамещенных нитронилнитроксидов с выходами 24–62% (Таблица 5) [89, 90]. В случае хиноксалин-1,4-диоксида с выходом 14% образуется 2,3-бис(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)хиноксалин-1,4-диоксид – бирадикал с двумя одинаковыми спин-меченными фрагментами в положениях 2 и 3 гетероароматического цикла (Схема 21).

Схема 21

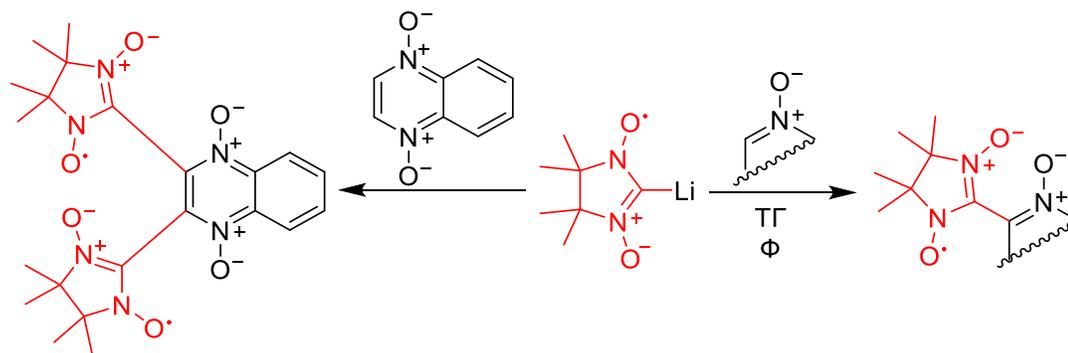


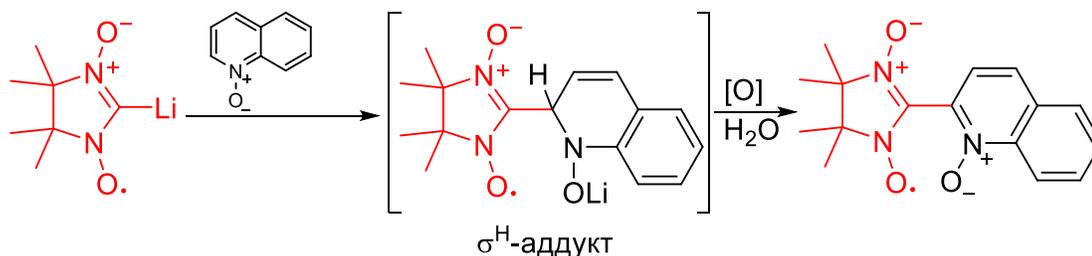
Таблица 5. Взаимодействие LiNN с *N*-оксидами азинов.

№	Субстрат	Продукт	Выход % [90]
1			26
2			29
3			62
4			24
5			36
6			32
7			44
8			42

В описанной реакции реализуется механизм ароматического нуклеофильного замещения атома водорода (S_N^H), протекающий в 2 стадии. На первой стадии

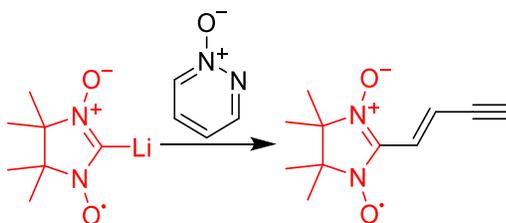
нуклеофил присоединяется к электронодефицитному гетероциклу, образуя σ^H -аддукт, который на второй стадии ароматизуется с образованием S_N^H -продукта. Для ароматизации возможны два пути: окислительный (АО) или элиминационный (АЕ). В случае взаимодействия литиевого производного нитронилнитроксила с азин-*N*-оксидами реализуется механизм присоединения-окисления (Схема 22).

Схема 22



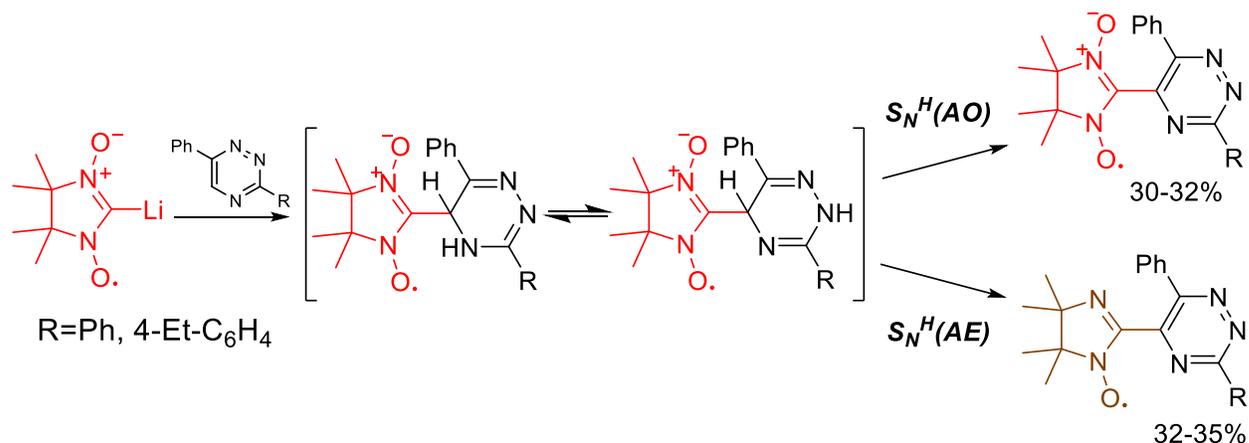
Реакция LiNN с пиридазин-*N*-оксидом протекает необычным образом в том плане, что приводит к раскрытию пиридазинового цикла с образованием (*E*)-изомера енин-замещенного нитронилнитроксила с выходом 68% (схема 23) [91].

Схема 23



Литированный парамагнетик LiNN взаимодействует с производными 1,2,4-триазинов: 3,6-дифенил-1,2,4-триазином и 3-(4-этилфенил)-6-фенил-1,2,4-триазином с образованием в каждом случае двух продуктов ароматического нуклеофильного замещения атома водорода: гетарил-замещенных нитронилнитроксилов и гетарил-замещенных иминонитроксилов [91]. Образование первых, как и в случае с азин-*N*-оксидами, происходит по механизму присоединения-окисления, а вторых – по механизму присоединения-отщепления (Схема 24).

Схема 24

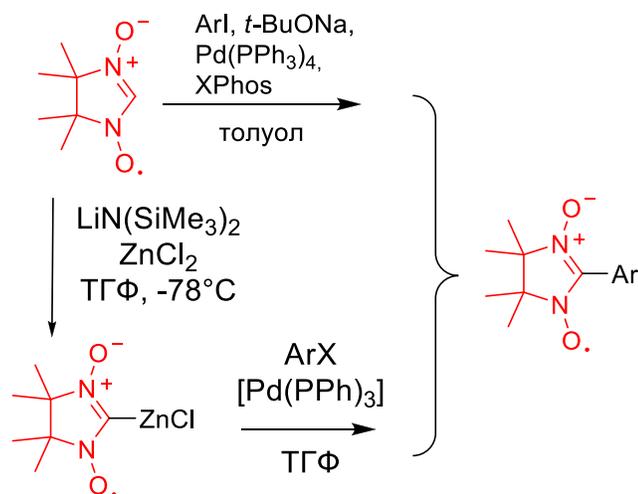


Нуклеофильность литиевого производного LiNN недостаточна, чтобы вступать в реакцию с неактивированными моно- (хинолином) и диазинами (хиноксалин, пиримидин) с получением соответствующих гетарилзамещенных нитронилнитроксидов. В этих случаях возвращается исходный нитронилнитроксид и образуется его димер – бис(2,2'-(1-оксил-3-оксид-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазолил).

1.2.2 Каталитическое кросс-сочетание с участием металл-органических производных и комплексов нитронилнитроксидов с переходными металлами

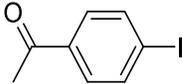
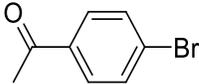
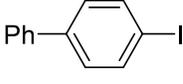
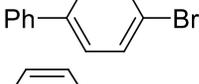
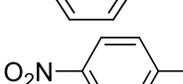
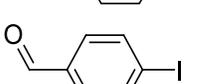
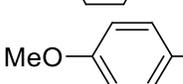
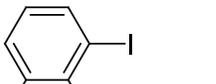
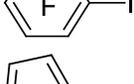
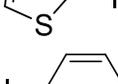
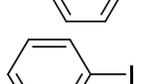
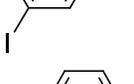
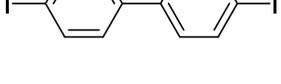
Достаточно высокая С–Н кислотность нитроксидов HNN позволяет вводить его в реакцию кросс-сочетания, катализируемую комплексами Pd(0). Так, например, взаимодействие HNN с разнообразными ароматическими иодидами в присутствии эквивалентного количества *t*-BuONa, 10 мольных % Pd(PPh₃)₄ и 20 мольных % Xphos в толуоле приводит к продуктам кросс-сочетания с хорошими выходами (схема 25, таблица 5) [92]. Следует отметить, что арилбромиды и -трифлаты в подобных превращениях дают лишь следовые количества арилзамещенных нитронилнитроксидов.

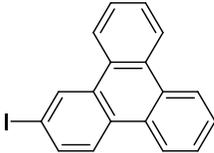
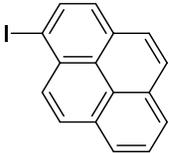
Схема 25



По-видимому, найденные авторами условия проведения реакции кросс-сочетания (таблица б) близки к оптимальным в отношении выходов продуктов кросс-сочетания. Реакция продуктивна при использовании толуола в качестве растворителя и *t*-BuONa в качестве основания. В спиртах и ТГФ в присутствии различных оснований кросс-сочетание не происходит. Применение других катализаторов и фосфиновых со-лигандов оказалось менее эффективным. Авторы предполагают, что NaNN, образующийся в оптимизированных условиях, сам по себе нестабилен и быстро реагирует с ArPdL_n (продуктом окислительного присоединения PdL_n к Ar-I), давая в итоге целевые Ar-NN. Подтверждают данное представление результаты мониторинга реакции методом ЭПР, согласно которым концентрация натриевого производного NaNN все время настолько низка, что не позволяет наблюдать его спектр ЭПР.

Таблица 6. Кросс-сочетание арилгалогенидов с металлоорганическими производными HNN [93] методами **A** (HNN, *t*-BuONa, 10 мол. % Pd(PPh₃)₄, 20 мол. % Xphos), **B** (LiN(SiMe₃)₂, затем ZnCl₂ и Pd(PPh₃)₄), **C** (Ph₃PAuNN, Pd(PPh₃)₄).

Арилгалогенид	Ar-NN, выход, %		
	A	B	C
	83	78	80
	следы	следы	83
	78	77	–
	следы	следы	74
	78	85	92
	76	76	–
	84	81	83
	73	72	–
	72	65	71
	60	48	64
	–	следы	–
	61	71	84
	–	65	
	–	53	
	–	71	–

	64	—	—
	—	—	65

Было показано, что реакцию кросс-сочетания можно реализовать также с использованием цинкорганического производного ClZnNN . Для его получения вначале генерируют литиевое производное действием $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ на HNN в ТГФ при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона, затем добавляют хлорид цинка (схема 25). К полученному раствору цинкового производного прибавляют два эквивалента арилгалогенида, каталитическое количество $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ и кипятят реакционную смесь в течении двух часов. Выходы продуктов кросс-сочетания приведены в таблице 5 [93]. Результаты экспериментов показали, что арилиодиды достаточно активно реагируют с ClZnNN и дают соответствующие нитронилнитроксилы, причем выходы практически те же, что и при использовании каталитической системы **A** (таблица 5). Напротив, арилбромиды, а также пентафторфенилиодид давали лишь следы целевых продуктов. Попытки применения вместо $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ других палладдиевых катализаторов, а именно, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-XPhos}]$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$ оказались безрезультатными.

Помимо металлоорганических производных, генерируемых *in situ* для введения в реакцию кросс-сочетания, был получен и выделен в свободном виде целый ряд соединений с поздними переходными металлами, такими как Cu , Pd , Ag , Pt , Au , Hg , имеющих разнообразное лигандное окружение (рис. 3–5).

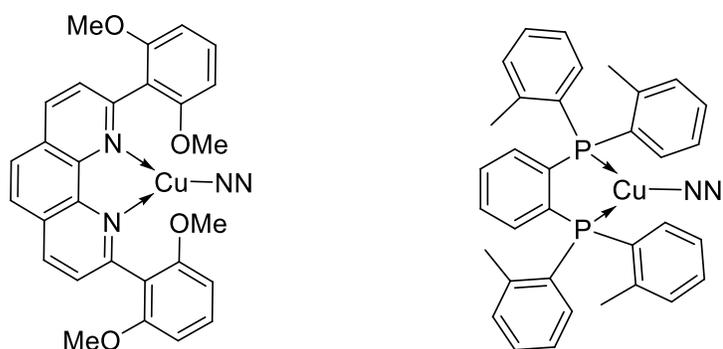


Рисунок 3. Медьорганические производные нитронилнитроксила HNN [94].

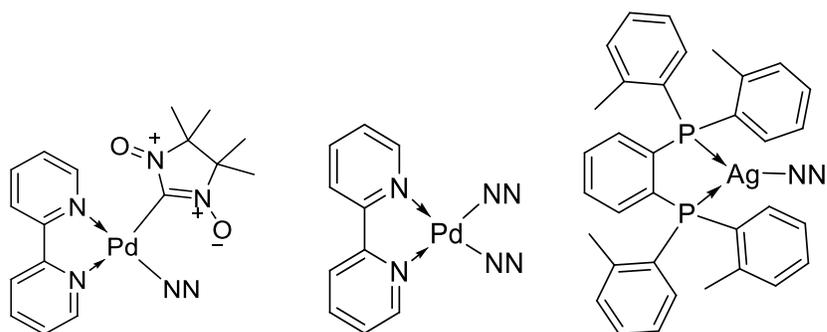
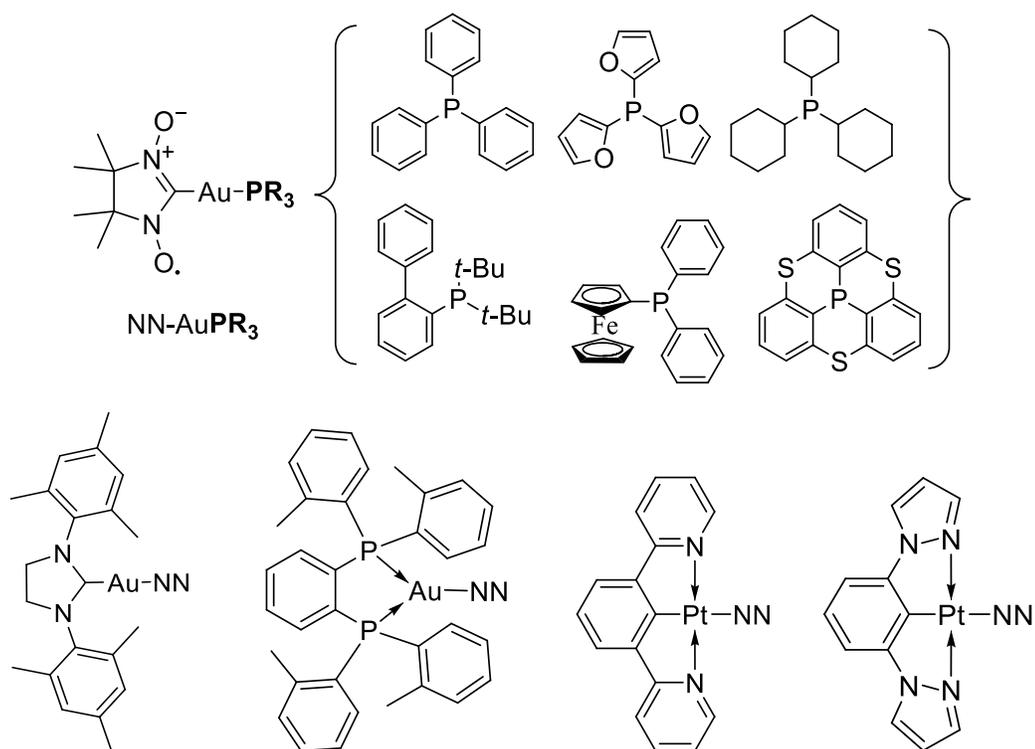


Рисунок 4. Заряженные и нейтральные палладий и сереброорганические производные нитронилнитроксила HNN [95].



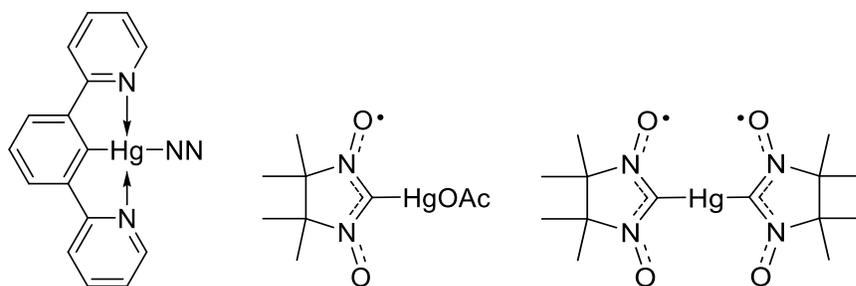
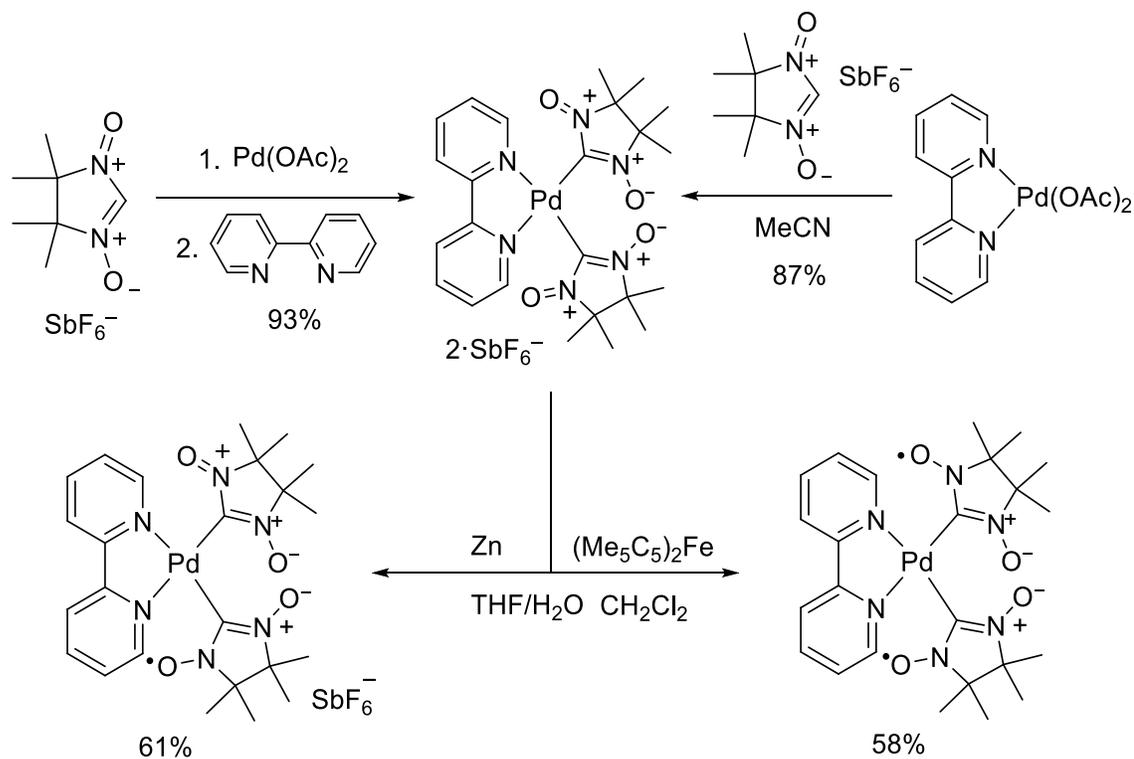


Рисунок 5. Стабильные платина-, золото- и ртутьорганические производные нитронитроксила HNN [96], [97].

Комплексы Cu(I), Ag(I) и Au(I) содержат в своем составе объемные фосфиновые или гетероциклические лиганды; выделен пока единственный карбеновый комплекс золота, содержащий нитроксил NN (рисунок 5). Синтезированы они были однотипным образом взаимодействием галогенидных комплексов типа $[ML_nCl]$ с HNN в присутствии основания (NaOH/MeOH). Фосфиновые комплексы Au(I) типа NN–AuPR₃ альтернативно получали однореакторным методом, а именно взаимодействием HNN с тетрагидротиофеновым комплексом хлорида золота(I) в присутствии NaOH/MeOH с последующим прибавлением фосфина PR₃ [98]; выход комплексов составил 63–94%. Аналогично, замещением атома хлора в соответствующих комплексах были синтезированы пинцетные комплексы Pt и Hg, несущие нитронитроксильную группу.

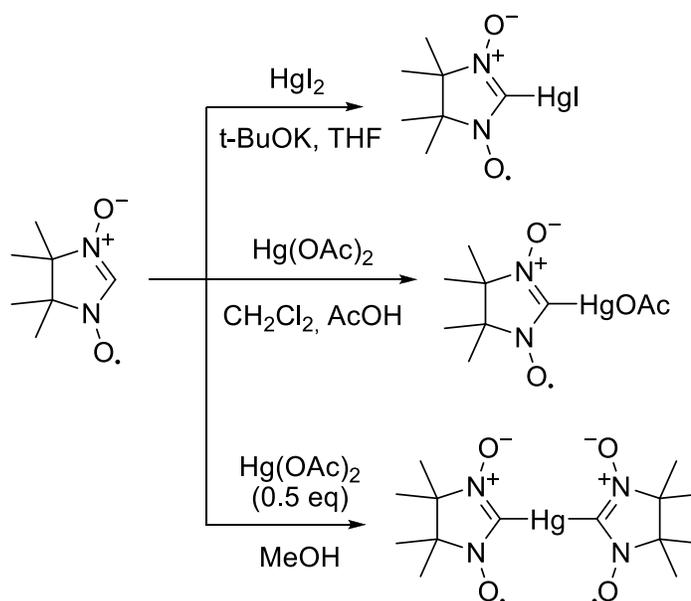
Иным путём удалось выйти на комплексы палладия, содержащие одну или две нитронитроксильные группы. Данные соединения получали восстановлением комплекса палладия с двумя оксоаммоний-катионными лигандами, соответственно, действием либо цинковой пыли в смеси ТГФ/вода, либо декаметилферроцена в дихлорметане (схема 26) [95]. Сам комплексный дикатион был синтезирован двумя способами: взаимодействием оксоаммонийной соли с ацетатом палладия(II) с последующим прибавлением 2,2'-бипиридила или реакцией ацетатного комплекса палладия и 2,2'-бипиридилем с гексафторантимонатной оксоаммонийной солью.

Схема 26



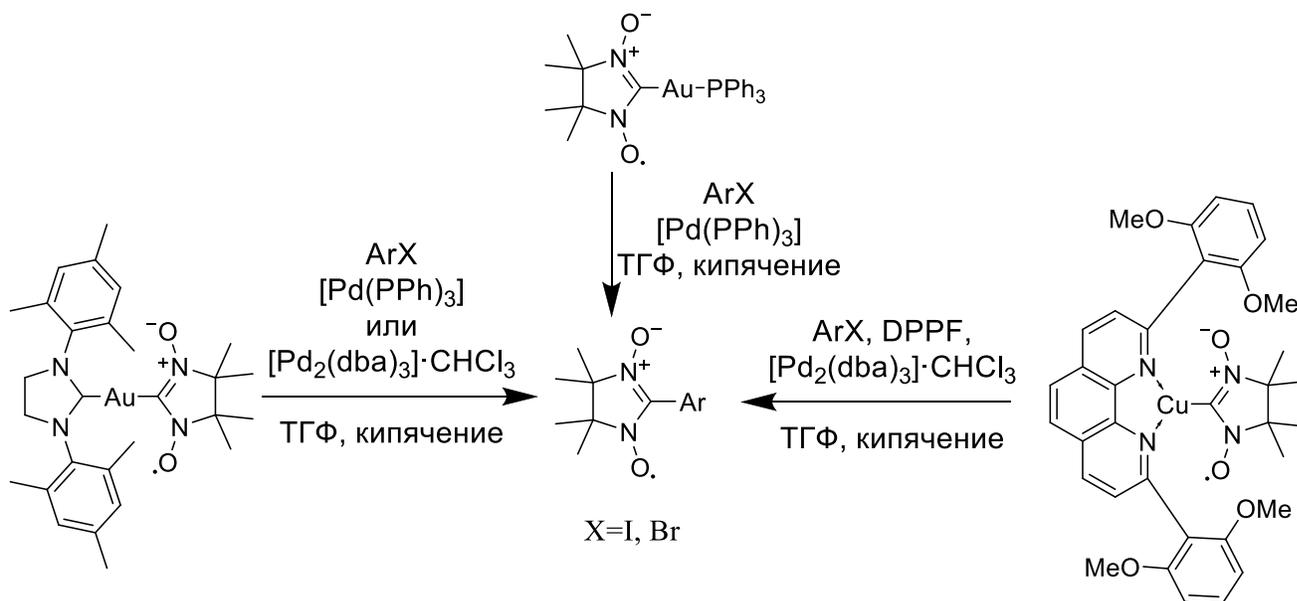
Завершим рассмотрение известных металлоорганических производных нитронитроксила HNN соединениями ртути. По данным работы [97] йодопроизводное $\text{IHg}-\text{NN}$ получали взаимодействием HNN с избытком HgI_2 в присутствии $t\text{-BuOK}$ в ТГФ (схема 27). В результате реакции HNN с эквимольным количеством $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ образуется $\text{AcOHg}-\text{NN}$, интересной особенностью которого служит способность вступать в реакцию с нуклеофилами с образованием продуктов замещения ацетат-иона. Например, реакция $\text{AcOHg}-\text{NN}$ с HNN в присутствии $t\text{-BuOK}$ дает устойчивый бирадикал $\text{Hg}-(\text{NN})_2$, который проще получать простым взаимодействием двукратного количества $\text{H}-\text{NN}$ с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в воде или в метаноле [99].

Схема 27



Создание реакционноспособных металлоорганических производных HNN открыло новые возможности в синтезе полифункциональных нитронитроксильных радикалов. Прежде всего, была показана возможность реализации реакций кросс-сочетания соединений типа NN-ML_n с разнообразными арил- и винилгалогенидами (Схема 28). В случае NN-AuPPh₃ наиболее эффективным оказалось использование [Pd(PPh₃)₄] (таблица 7) [100, 101], тогда как другие катализаторы, такие как [Pd(PPh₃)₂]Cl₂ и [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃, давали целевые продукты с меньшими выходами. Применение [Pd(PPh₃)₄] и [Pd₂(dba)₃]· в реакциях комплекса NN-AuSIMEs приводило к продуктам практически с одинаковыми выходами [102], но реакция шла быстрее в случае комплекса с dba; на этом фоне [Pd(PPh₃)₂]Cl₂ не показал хороших результатов. Для медьсодержащего комплекса NN-Cu(bdmpphen) лучшие выходы были получены при использовании [Pd₂(dba)₃]· в CHCl₃ (5 мол. %) и 1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена (DPPF, 10 мол. %), тогда как проведение реакции в присутствии [Pd(PPh₃)₄] приводило к разложению значительной части NN-Cu(bdmpphen).

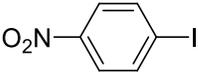
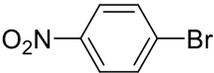
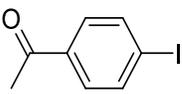
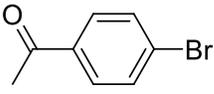
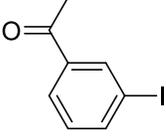
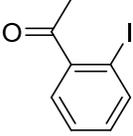
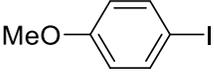
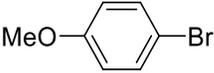
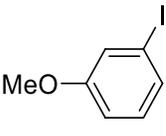
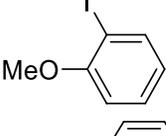
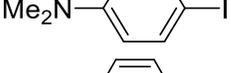
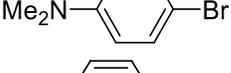
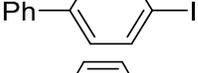
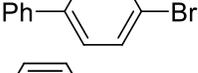
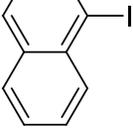
Схема 28

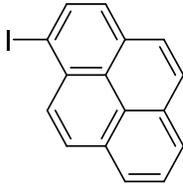
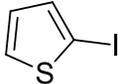
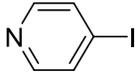
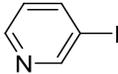
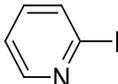
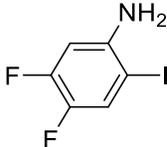
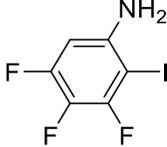
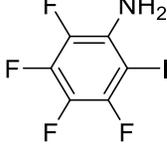


Выходы продуктов кросс-сочетания различных NN-ML_n с арил- и гетарилгалогенидами приведены в таблице 6. Видно, что реакции с арилбромидами, особенно содержащими электронодонорные заместители, протекают медленнее и с меньшими выходами чем с арилиодидами, что в целом соответствует изменению реакционной способности арилгалогенидов в реакции окислительного присоединения к PdL_n. Внутри семейства арилиодидов заметно меньшей реакционной способностью обладают арилиодиды с заместителем в *орто*-положении, что, по-видимому, обусловлено стерическими факторами.

Таблица 7. Кросс-сочетание металлокомплексов нитронитроксила HNN с арил- и гетарилгалогенидами [100], [101], [102].

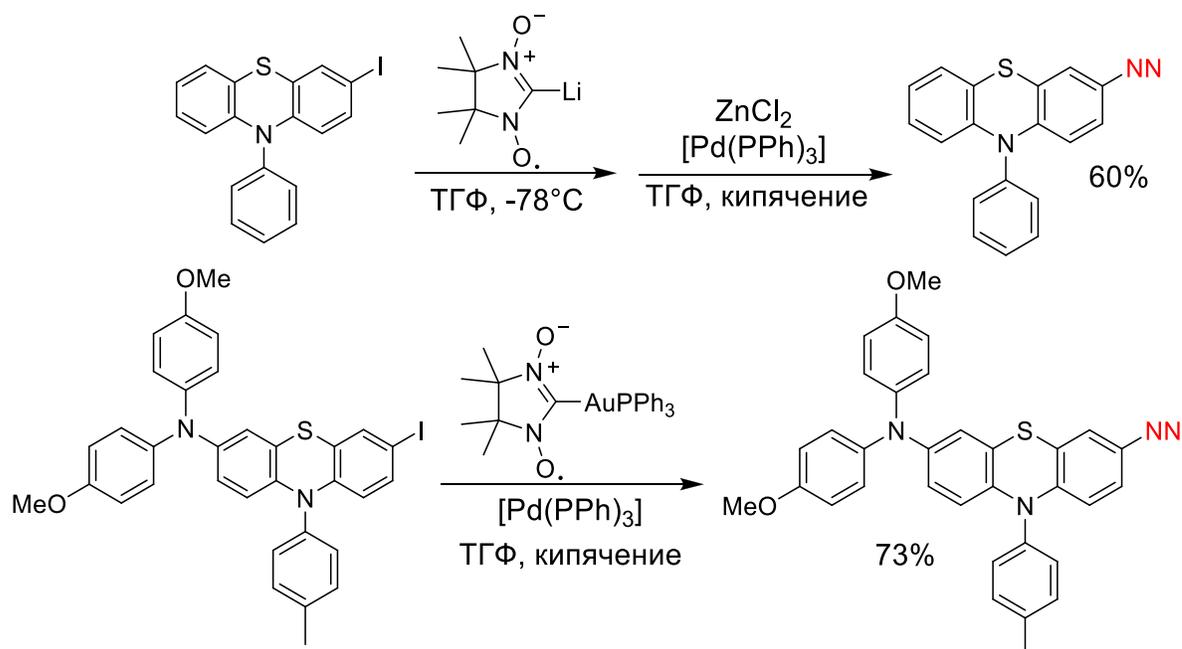
Субстрат	NN-AuPPh ₃	NN-AuSIMes	NN-Cu(bdmpphen)
	Выход %		
	92	94	76
		57	6
	89		

	83	92	74
		85	63
	80	95	71
	83	73	49
	86	68	62
	85	45	67
	81	73	73
	следы	34	5
	73	79	48
	83	53	62
	69		
	следы		
	–	91	64
	74		
	64	87	66

	65		
	84	89	75
	88	84	65
	83	79	82
	50	0	0
	50		
	65		
	4		

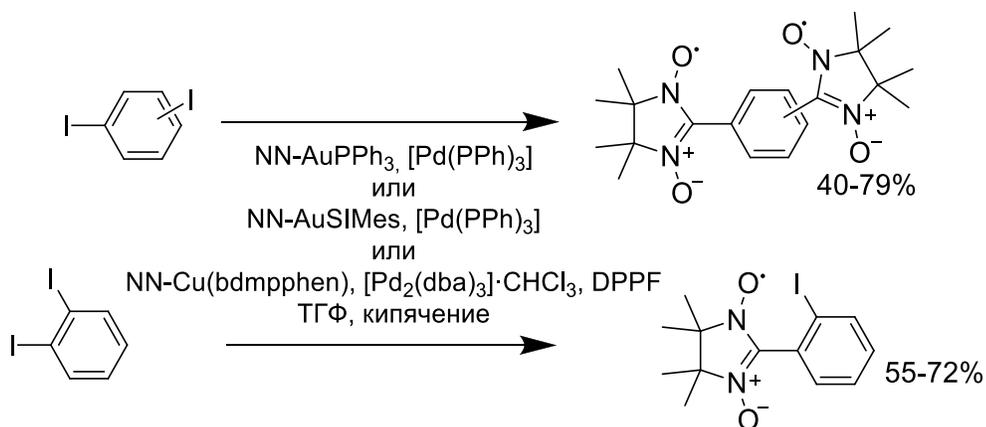
Самое главное значение комплексов типа $NN-ML_n$ в химии нитронилнитроксилов состоит в том, что их использование позволило синтезировать парамагнетики, которые не удавалось получить посредством известных методов, либо выходы целевых соединений были очень низки. Так, реакцией кросс-сочетания был синтезирован фенотиазин, содержащий нитронилнитроксильный заместитель (схема 29) [93], [103]. При получении данных парамагнетиков классическим методом Ульмана их выход был низким из-за того, что окисление 1,3-дигидроксиимидазолидина сопровождалось окислением атома серы.

Схема 29



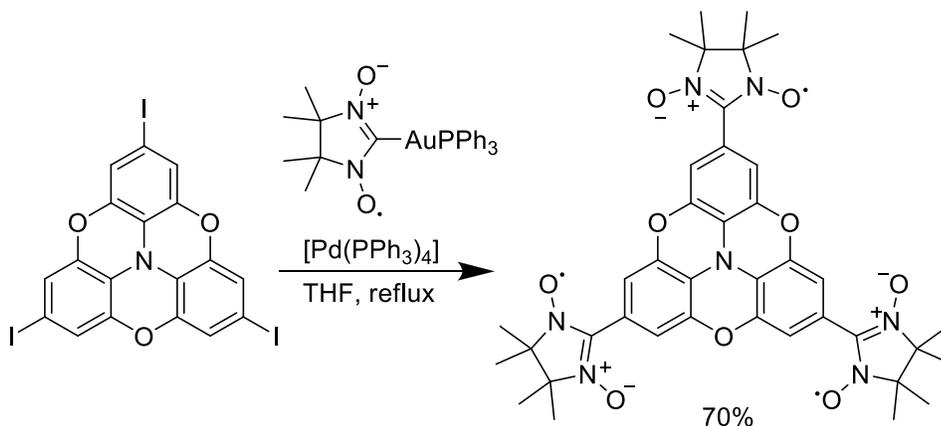
Реакция кросс-сочетания особенно эффективна в синтезе би- и полирадикалов. Так, с использованием *пара*- или *мета*-дииодбензола можно получать соответствующие бирадикалы с хорошими выходами (схема 30) [100], причем отмечается, что промежуточные монорадикалы более активны в реакции кросс-сочетания, чем дииодиды. Это наблюдение согласуется с более высокой реакционной способностью аренов, содержащих электроноакцепторные заместители, поскольку они, как правило, более активны в скорости-лимитирующей стадии окислительного присоединения Ar-I к PdLn . Реакция с *орто*-дииодбензолом останавливается на стадии образования монорадикала, что очевидно связано со стерическими ограничениями.

Схема 30



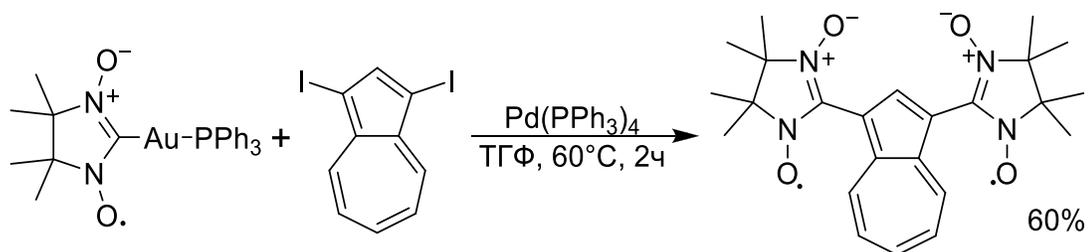
Уникальным примером служит синтез трирадикала путем кросс-сочетания 4,4',4''-трииодо-2,2':6',2'':6'',6-триокситрифениламина с NN–AuPPh₃ (Схема 31) [100].

Схема 31



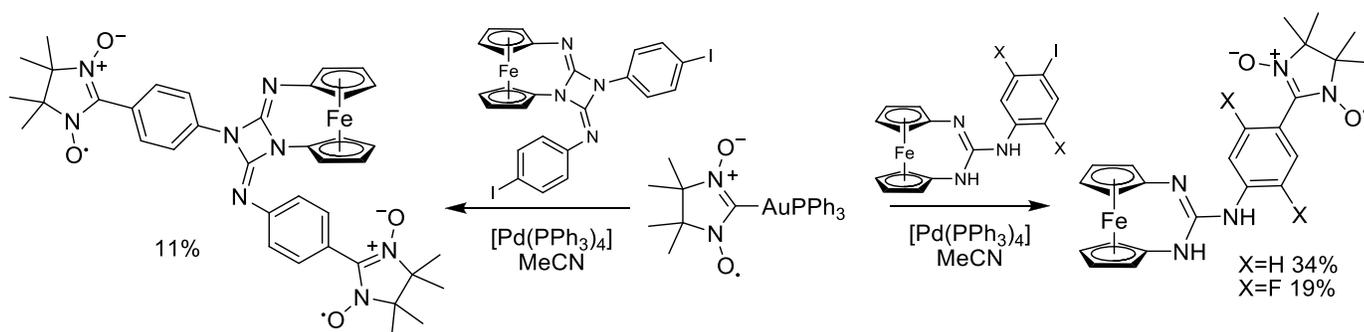
Каталитическое кросс-сочетание необходимо в ситуации, когда соответствующие альдегиды доступны, например, 1,3-диформилазулен, но не вступают в конденсацию ни с бис(гидроксиамином), ни с его сернокислой солью, ом. В этом случае использование реакции кросс-сочетания 1,3-дийодазулена с NN–AuPPh₃ приводит к соответствующему триплетному бирадикалу с достаточно высоким выходом (схема 32) [104].

Схема 32



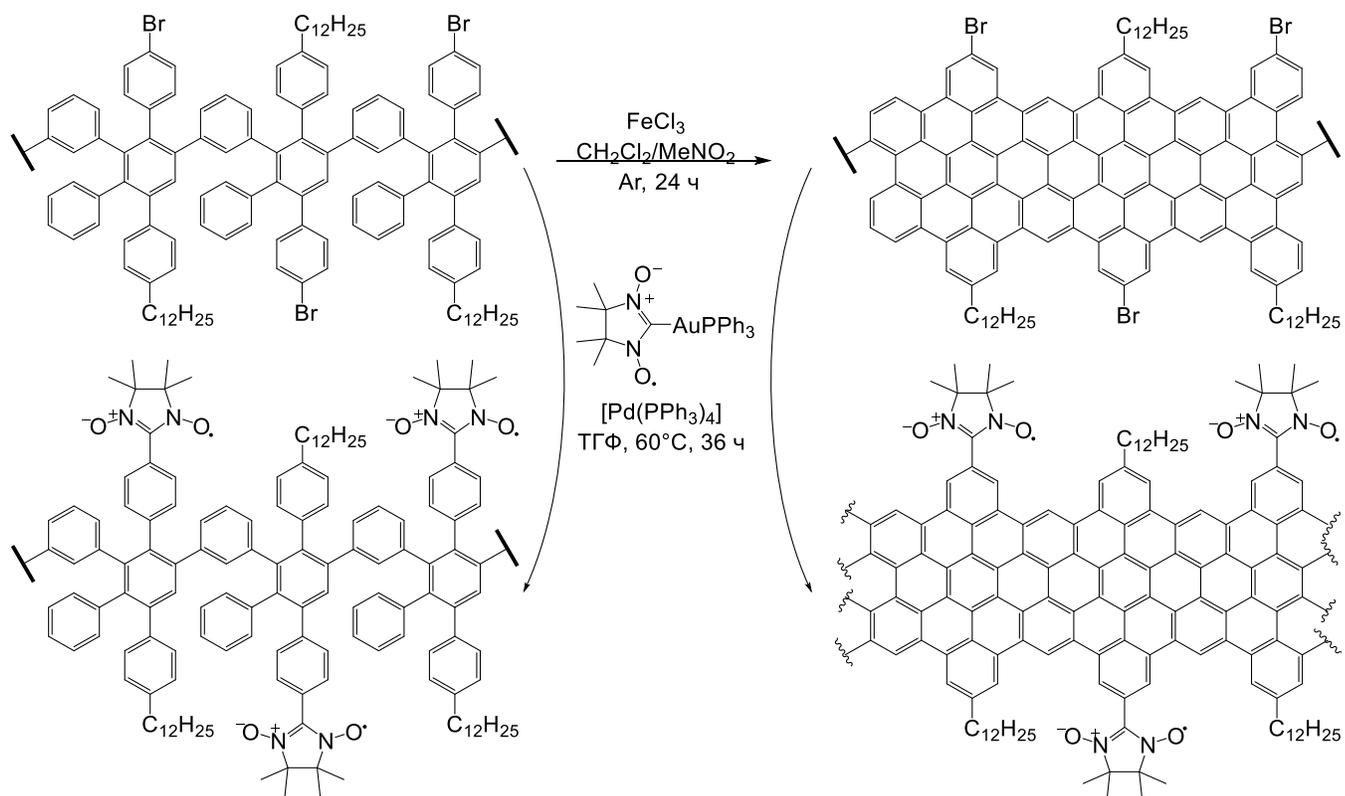
С помощью реакции кросс-сочетания с комплексом NN-AuPPh₃ осуществлен синтез спин меченных производных 2-фениламино-1,3-диаза[3]ферроценофана и 1,3-диазетидин-2,4-диимина (схема 33) [105].

Схема 33



Крупным достижением в химии нитронилнитроксидов стал синтез спин-меченой графеновой наноленты, полученной наряду с ее неграфитизированным предшественником реакцией кросс-сочетания бромированных предшественников с комплексом NN-AuPPh₃ (схема 34) [106].

Схема 34



Реакция кросс-сочетания с NN–AuPPh₃ оказалась незаменимой в синтезе парамагнитных производных ди(5-бромтиено)[2,3-*d*;2',3'-*d*']-4,5-дидодецилбензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена, которые были специально получены, чтобы выявить влияние замещения атома брома парамагнитной группой NN на упаковку молекул кристалле (рисунок 6).

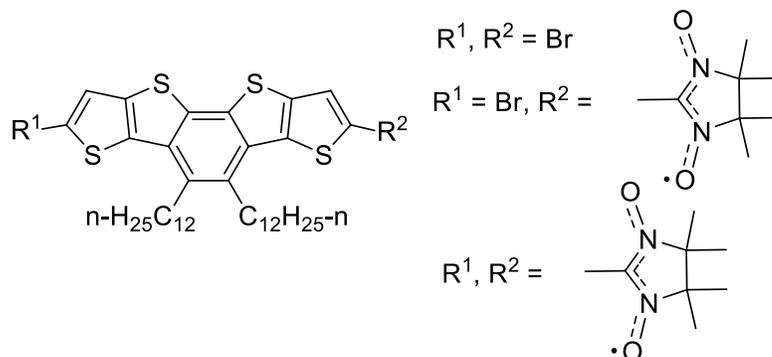
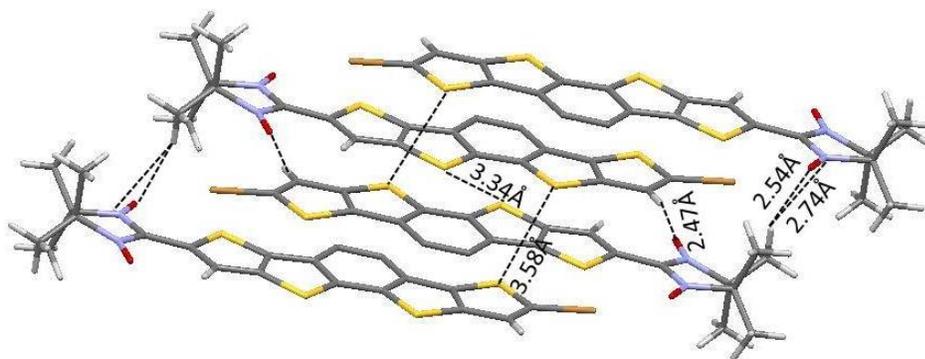
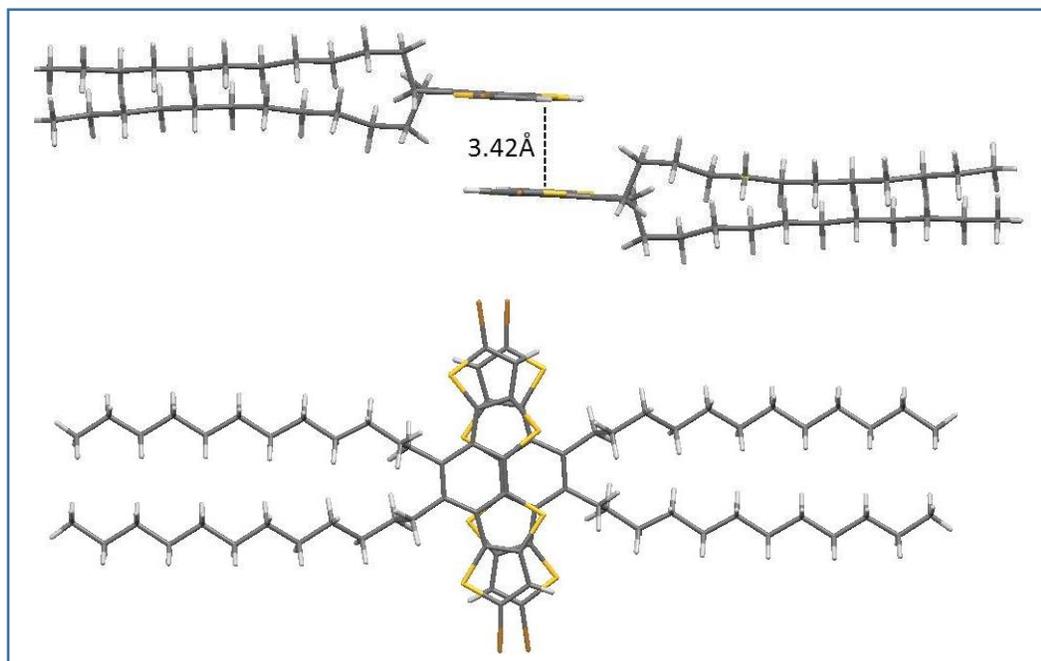


Рисунок 6. Структуры обсуждаемых моно- и бис-нитронитроксилов с тиофенсодержащими заместителями или мостиковыми фрагментами 4–8.

Было показано, что, если сам дибромид предпочитает упаковку парами с расстоянием между плоскостями циклов 3.42 \AA и небольшим разворотом молекул относительно друг друга [107] то монорадикалы в твердой фазе образуют centrosymmetric димеры, которые уложены в стопки с расстоянием 3.58 \AA между атомами серы (рисунок 7) [108]. В кристаллах бирадикала две независимые молекулы образуют соответственно пары centrosymmetric димеров А...А и В...В, которые затем укладываются чередующимся образом в наклонные стопки с кратчайшим расстоянием 3.58 \AA между атомами серы бирадикалов соседних димеров.



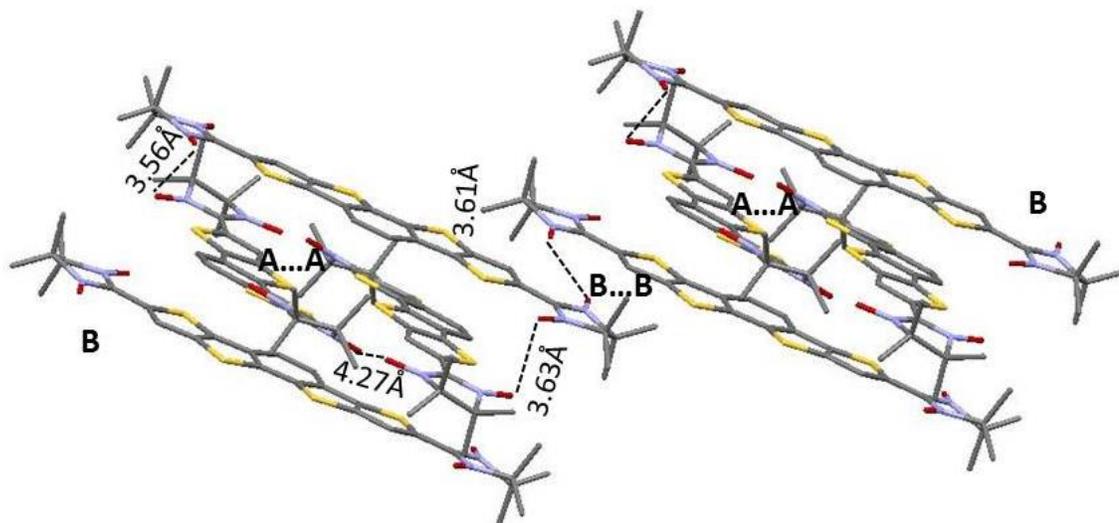


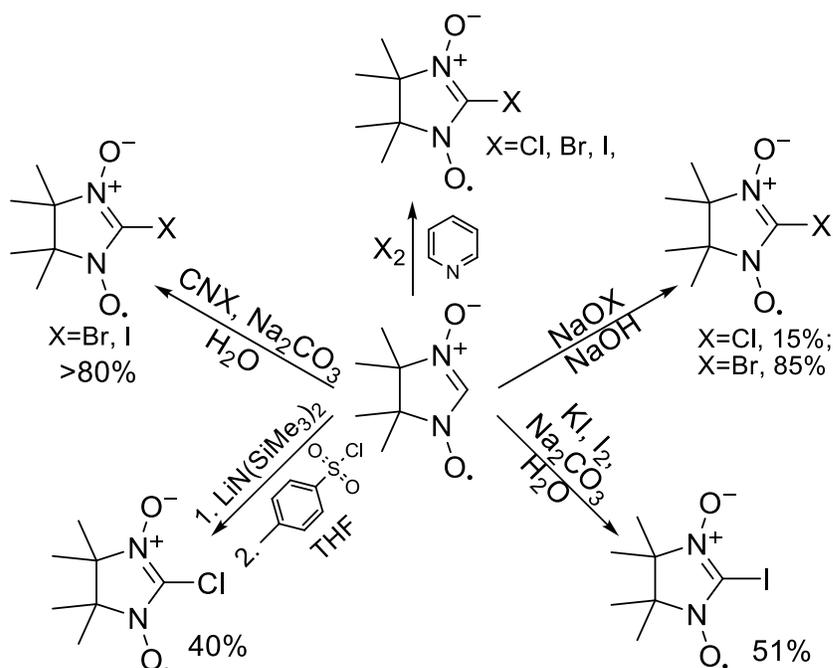
Рисунок 7. Фрагменты упаковок дибромида, монорадикала и бирадикала.

1.2.3 Синтез и превращения 2-галогенпроизводных нитронилнитроксила

Галогенпроизводные нитронилнитроксила можно получать различными способами. Обработка раствора HNN в четыреххлористом углероде хлором, бромом или иодом в присутствии пиридина приводит к соответствующим 2-галогенпроизводным [109]. Еще один способ получения I–NN и Br–NN состоит в обработке HNN иодистым или бромистым цианом [110]; реакцию ведут в водном растворе в присутствии бикарбоната натрия; выходы бром- и иодпроизводных более 80%. Иодпроизводное также можно получить с выходом 51% взаимодействием нитронилнитроксила с иодом и иодистым калием в присутствии бикарбоната натрия (схема 35).

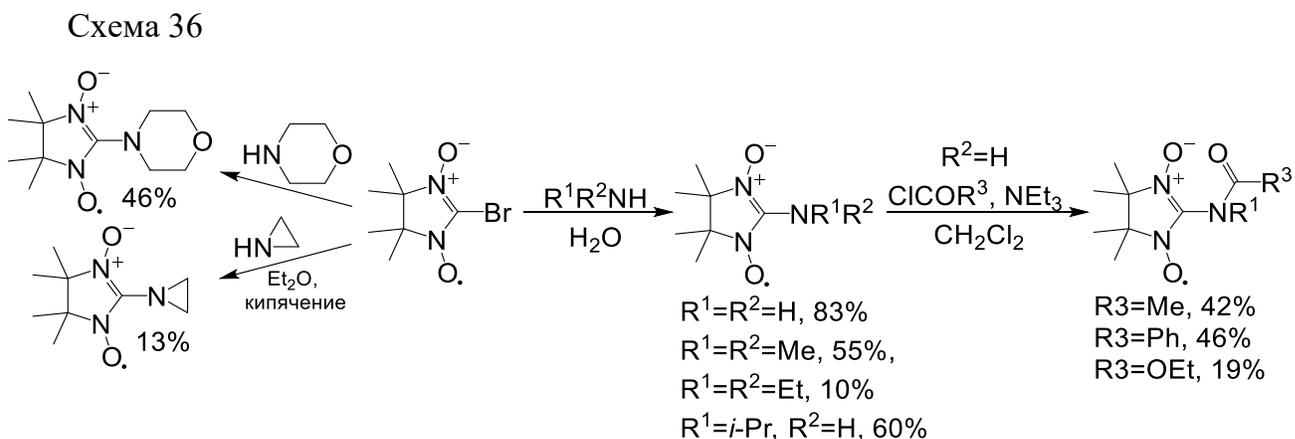
Бромпроизводное часто синтезируют по методике Ульмана–Букока: в делительной воронке встряхивают холодный раствор HNN в метиленхлориде со щелочным раствором гипобромида натрия в течение 40 секунд, затем органическую фракцию быстро отделяют и получают Br–NN с выходом 85% [111]. Этот метод также позволяет получать хлор производное Cl–NN, но выход при этом не превышает 15%. Большой выход Cl–NN (40%) дает обработка Li–NN хлорангидридом *para*-толуолсульфокислоты в ТГФ при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (схема 35).

Схема 35



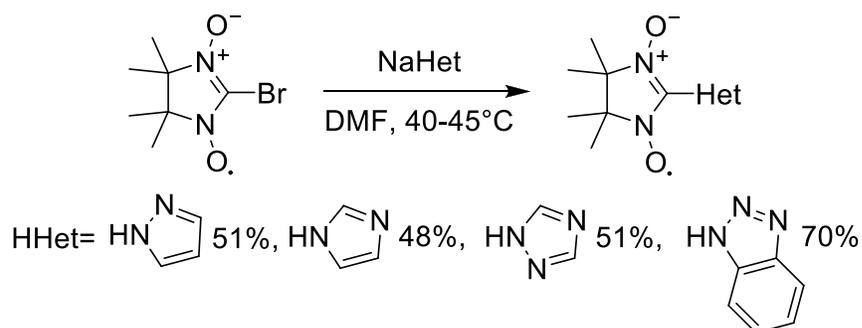
2-Галогенпроизводные (Hal–NN) ценны тем, что способны вступать в реакции нуклеофильного замещения атома галогена с образованием широкого спектра производных. При этом каждая реакция Hal–NN с конкретным нуклеофилом требует подбора оптимальных условий проведения, которые могут сильно отличаться. Так, при барботировании аммиака через нагретый до 65–70°C раствор Br–NN в концентрированном водном аммиаке в течение 2 часов образуется 2-амино-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид с выходом 83% (схема 36). При взаимодействии Br–NN с диметиламином в воде через четыре часа при комнатной температуре образуется 2-(*N,N*-диметиламино)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид с выходом 55%. Однако, в реакции с диэтиламином в тех же условиях 2-(*N,N*-диметиламино)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид образуется через 24 часа с выходом только 10% [111]. Кипячение Br–NN в смеси изопропиламина с водой (1:1) в течение 2.5 часов дает 2-(*N*-изопропиламин)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид с выходом 60%. Реакцию Br–NN с азиридином проводят в кипящем абсолютном эфире в течение 3 часов. Выход продукта составляет 13%. Перемешивание Br–NN в морфолине сначала 1 час при

0°C, затем 12 часов при комнатной температуре даёт 2-морфолин-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид с выходом 46%.



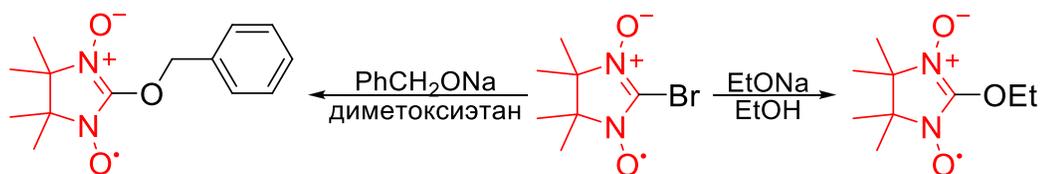
Аминопроизводные $\text{RNH}-\text{NN}$ при взаимодействии с хлорангидридами карбоновых кислот образуют продукты *N*-ацилирования. Реакцию проводят в метиленхлориде, серном эфире, бензоле, хлороформе, в присутствии триэтиламина или воде и спирте в присутствии гидроксида натрия. Температура и время реакции предопределяются реакционной способностью аминопроизводного и ацилирующего агента. Для получения 2-(*N*-ацетил-*N*-изопропиламин)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксида к раствору *i*-PrNH–NN и триэтиламина в хлороформе прикапывали хлорангидрид уксусной кислоты при –20 °C; выход продукта составлял 42%. В случае 2-(*N*-бензоил-*N*-изопропиламин)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксида реакцию с бензоилхлоридом проводили при комнатной температуре в течении 30 минут; выход не превышал 50%. Взаимодействие *i*-PrNH–NN с этилхлорформиатом проводили в 2 N водном растворе NaOH в течение 2 часов и получали с хорошим выходом 2-(*N*-карбэтокси-*N*-изопропиламин)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид. Показано, что взаимодействие 2-бром-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксида с азолидами натрия даёт соответствующие 2-(азол-1-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилы, молекулярная и кристаллическая структура которых установлена методом РСА (схема 37) [112, 113].

Схема 37



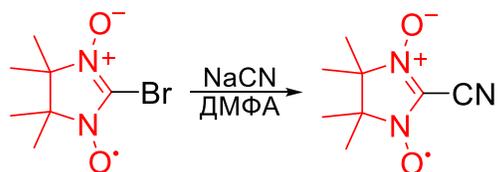
В качестве нуклеофилов по отношению к Br–NN могут также выступать алколюляты щелочных металлов. Так при взаимодействии Br–NN с этилатом натрия в этаноле или бензилатом натрия в диметоксиэтаноле атом галогена замещается на алкил- или арилалкоксигруппу с образованием парамагнитных продуктов (схема 38) [110].

Схема 38



Весьма полезной для развития химии нитронилнитроксилов оказалась разработка синтеза 2-циано-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксида, полученного путем взаимодействия Br–NN с цианидами калия или натрия в ДМФА (схема 39) [114, 115].

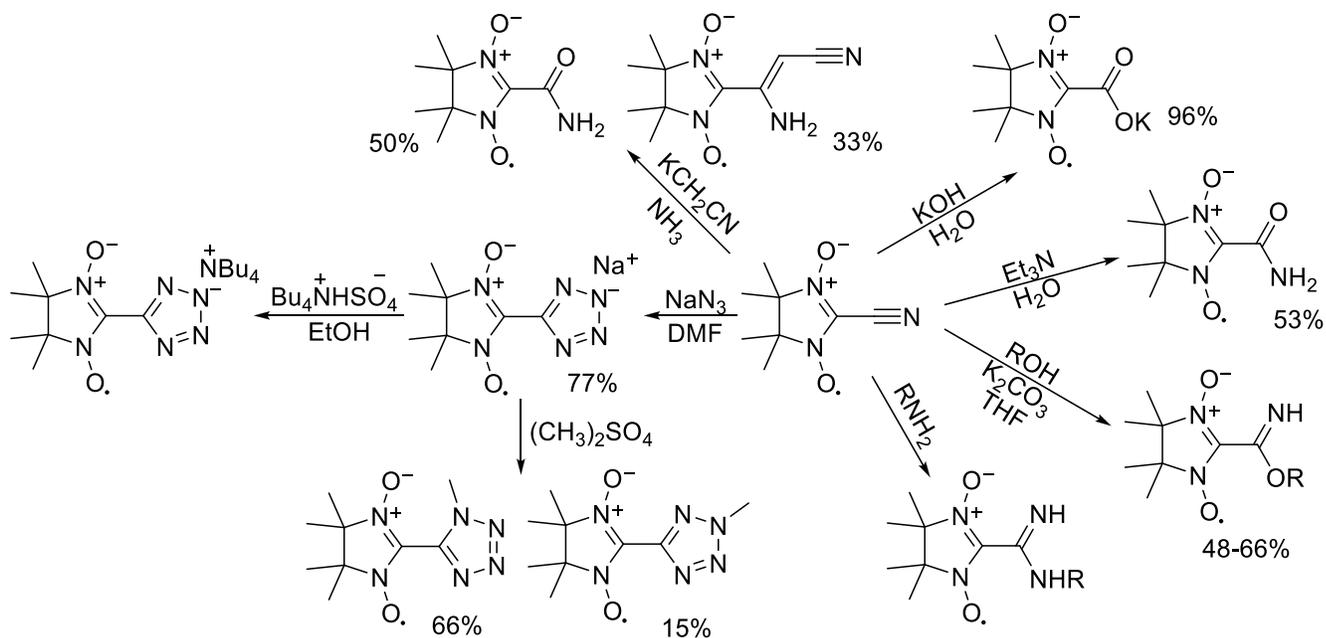
Схема 39



1.2.4 Синтезы с участием 2-цианопроизводного нитронилнитроксила

В производном NC–NN акцепторное влияние нитронилнитроксильного фрагмента существенно активирует карбонитрильную функцию в реакциях с нуклеофилами. Это позволило реализовать широкий спектр превращений с образованием уникальных производных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксила (схема 40) [116]. Щелочной гидролиз NC–NN происходит в очень мягких условиях, при действии на него одного эквивалента гидроксида калия в воде при 0 °С [117]. Продукт реакции, калиевая соль 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксид-2-карбоновой кислоты, представляет собой порошок темно-фиолетового цвета нерастворимый в бензоле, эфире и ацетоне, но легко растворимый в воде, MeOH, EtOH и ДМФА; в растворе эта соль постепенно декарбоксилируется с образованием HNN.

Схема 40



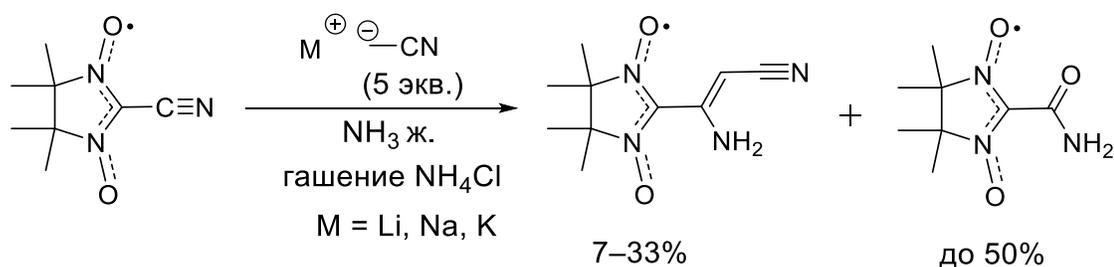
При добавлении к раствору NC–NN в MeOH или EtOH поташа быстро образуются стабильные иминоэфиры, которые были выделены в свободном виде и охарактеризованы методом РСА [118]. Поскольку NC–NN не растворим в *n*-бутаноле

и *изо*-пропаноле, то для получения соответствующих иминоэфиров процесс проводили в смеси спирта с ТГФ. При взаимодействии NC–NN с водой в присутствии триэтиламина происходит катализируемая основанием гидратация с образованием [119] амида 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-карбоновой кислоты.

Натриевую соль 2-(1*H*-тетразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила синтезировали путем добавления NaN₃ к NC–NN в ДМФА при 60 °С в присутствии 10 мольных % хлорида аммония [120]. Полученная соль обладает хорошей растворимостью в воде, метаноле и этаноле, ее метилирование в воде действием (CH₃)₂SO₄ привело к образованию изомерных 2-(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)- и 2-(2-метил-2*H*-тетразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с выходами 66 и 20%, соответственно [121].

NC–NN способен присоединять цианметильный анион, генерированный из ацетонитрила действием амида щелочного металла (K, Na, Li) в жидком аммиаке или действием бис(триметилсилил)амида лития в ТГФ (схема 41) [122]. При этом наибольший выход продукта – (*Z*)-3-амино-3-(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)акрилонитрила – 33% наблюдался в случае использования KNH₂. Добавление 18-краун-6 приводило к снижению выхода до 26%, а применение NaNH₂ или LiNH₂ снижало выход до 10%.

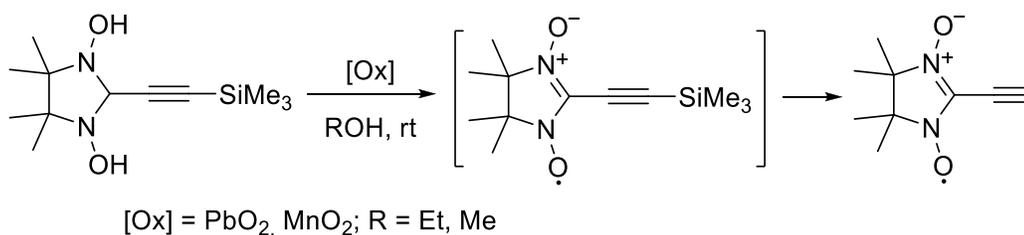
Схема 41



1.2.5 Этинические производные 2-имидазолин-3-оксид-1-оксила

Остановимся еще на нескольких типах производных, сыгравших существенную роль в развитии химии соединений этого класса. Речь идет о 2-этинильном производном нитронилнитроксила, полученном с выходом 60–90% взаимодействием 2-[2-(триметилсилил)этинил]-4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-1,3-диола с диоксидами свинца или марганца в этаноле или метаноле (схема 42). Отметим, что в ходе превращения происходит окисление имидазолидин-1,3-диола в нитронилнитроксила и удаление триметилсилильной группы при содействии накапливающихся в реакционной смеси полиядерных продуктов восстановления окислителей [123, 124].

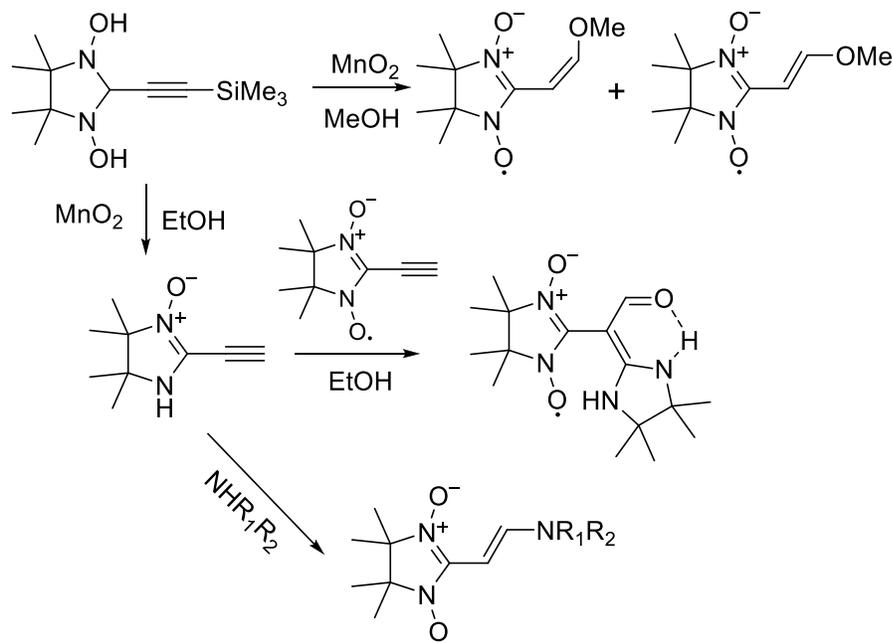
Схема 42



Максимальный выход 2-этинил-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксида наблюдался при использовании большого избытка оксида металла по отношению к 2-[2-(триметилсилил)этинил]-4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-1,3-диолу (15:1) и проведении реакции в течение 30–40 мин. При увеличении времени реакции возможны дальнейшие трансформации ацетиленового производного с участием молекул растворителя. Так, например, реакция исходного триметилсилильного соединения с MnO₂ в метаноле при соотношении MnO₂/субстрат, равном 15/1, в течение 24 часов приводит к смеси *цис*- и *транс*-2-(2-метоксивинил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксидов (40 и 20%, соответственно) и небольшого количества 2-(2,2-диметоксиэтил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксида (схема 43). Интересно, что

если реакцию проводить в смеси равных объемов метанола и воды, то *транс*-изомер практически не образуется.

Схема 43



В этаноле скорость присоединения по тройной связи ниже чем в метаноле, при соотношении $\text{MnO}_2/2$ -[2-(триметилсилил)этинил]-4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-1,3-диол 15:1 за время реакции 60 часов в качестве основного продукта образуется 4,4,5,5-тетраметил-2-[2-оксо-1-(4,4,5,5-тетраметилимидазолидин-2-илидин)этил]-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил-3-оксид с выходом 37% (схема 43).

Проведение реакции окисления триметилсилильного исходного соединения в аминах $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, Et_2NH , BuNH_2 или в смеси пирролидин-вода даёт енаминопроизводные нитронитроксила с высокими выходами (~90%), причем исключительно *E*-изомеры (схема 43). Все они были получены в виде качественных кристаллов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру [60].

1.2.6 Синтез полирадикалов на основе галогенметильных производных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксила

В условиях, комфортных для нитронилнитроксильной группы, можно создавать полирадикалы самого разнообразного строения. Примером является реакция галогенметильных ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) производных нитронилнитроксидов, в которых атом галогена способен замещаться под действием нуклеофилов, например, аминов. Так взаимодействие 2-(бромметил)нитронилнитроксила с *N*-метилэтилендиамином в ацетонитриле дает смесь три- и тетрарадикалов с выходами 72% и 17%, соответственно, а с пиперазином – бирадикал с выходом 50% (схема 44) [125]. В результате взаимодействия 2-(хлорметил)нитронилнитроксила с краун-эфирами, содержащими NH-группы, образуются их спин-меченые производные (схема 45) [126].

Схема 44

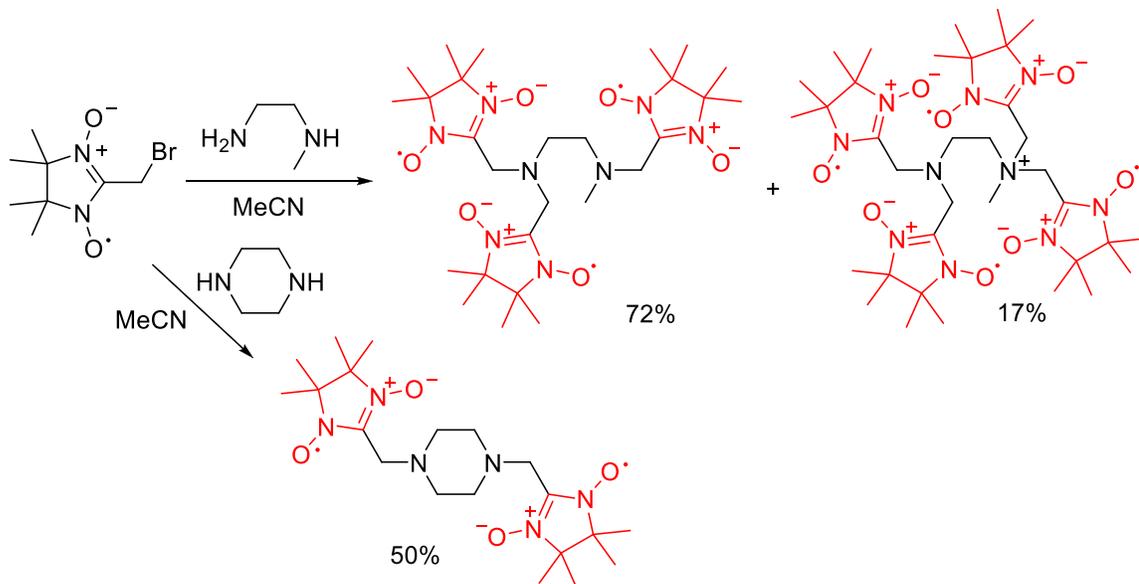
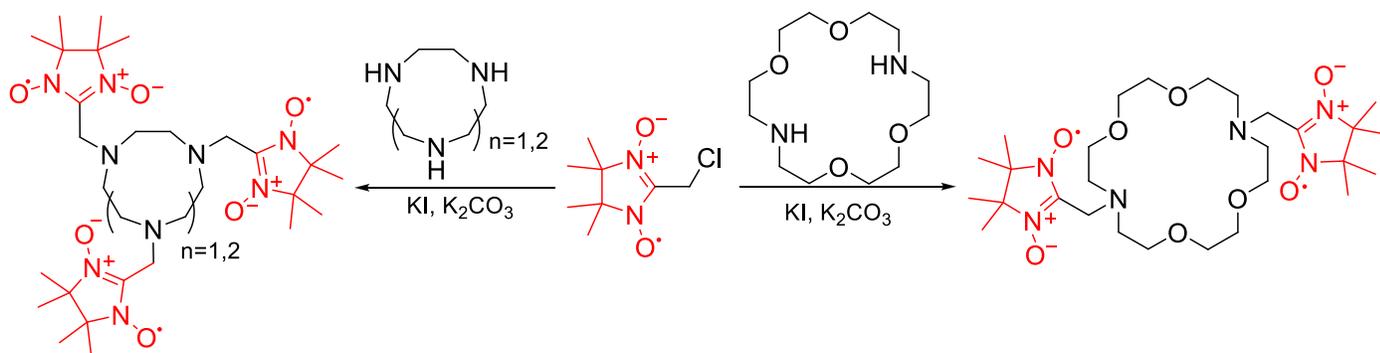


Схема 45



Подобным образом, с вовлечением в реакцию атомов кислорода фенольных фрагментов каликс[4]аренов, были получены спин-меченные производные с различным числом радикальных и дополнительных функциональных групп (рисунок 8) [127].

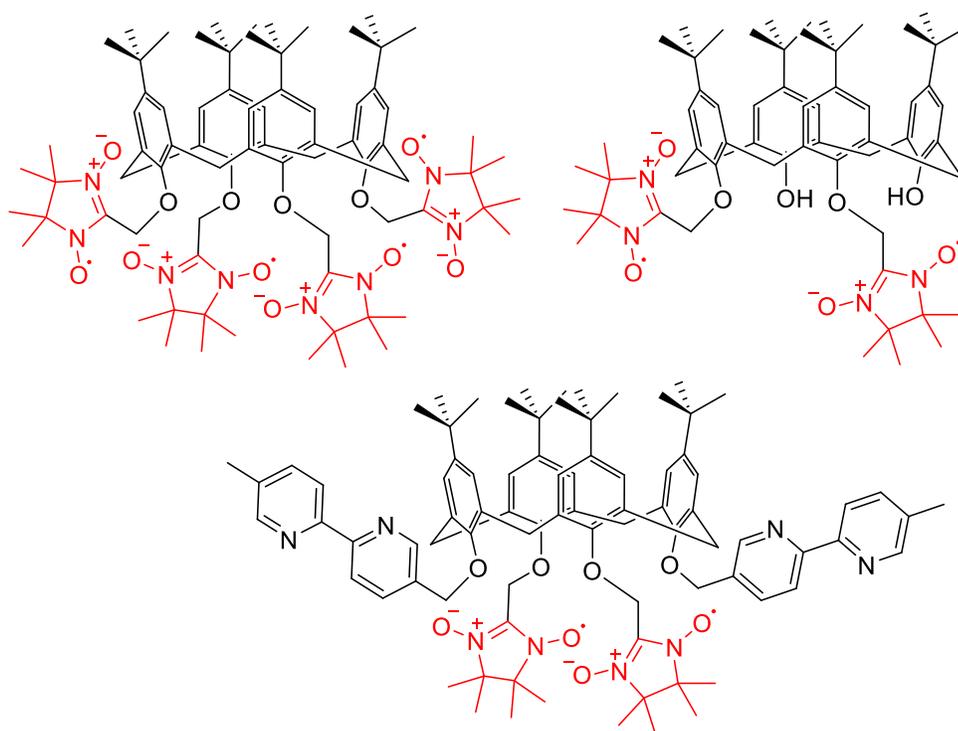
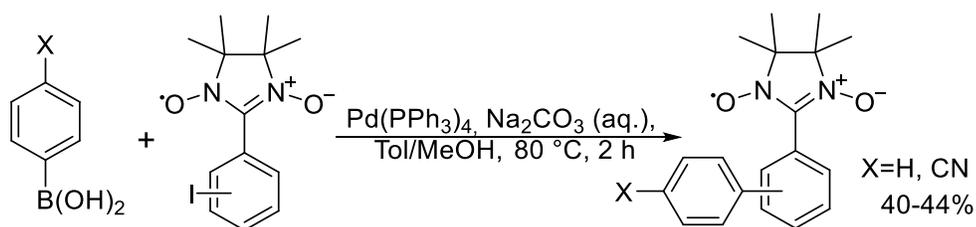


Рисунок 8. Структуры спин-меченных каликс-аренов.

1.2.7 Кросс-сочетание с участием галоген- и этиниларильных производных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксила

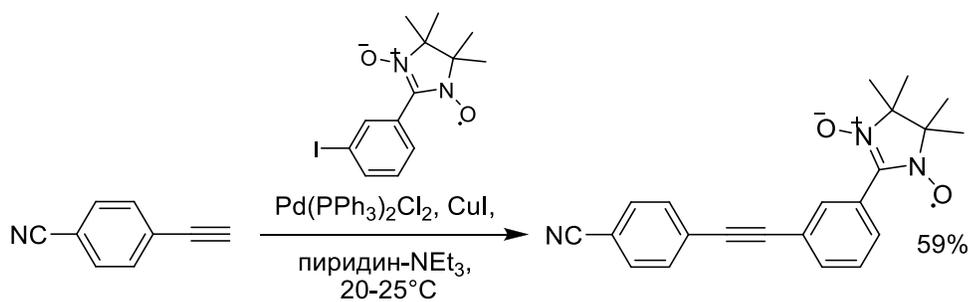
Выше уже отмечалась способность металлопроизводных HNN вступать в реакции кросс-сочетания. Вовлечь в данный тип реакций галогенпроизводные Hal–NN, а также ацетиленовое производное HC≡C–NN пока не удалось. Однако с их фенилогами описано множество реакций кросс-сочетания в различных вариантах. Так, иодфенил-замещенные нитронилнитроксилы взаимодействуют с арилборными кислотами в присутствии 5% мольных Pd(PPh₃)₄ и Na₂CO₃ в смеси толуол-метанол 1:1 при 80 °С, приводя к соответствующим бифенилил-нитронилнитроксилам с выходами 40–44% (Схема 46) [128].

Схема 46



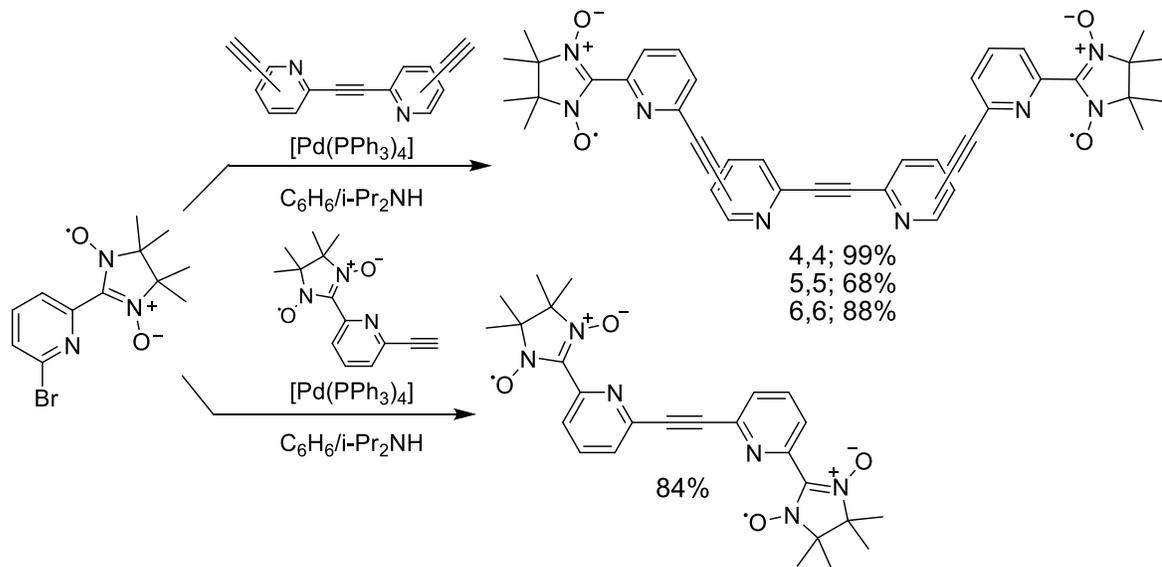
В классических условиях реакции Соногаширы 2-(3-иодфенил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид и *para*-этинилбензонитрилом образуют продукт кросс-сочетания с выходом 59% (схема 47) [129].

Схема 47



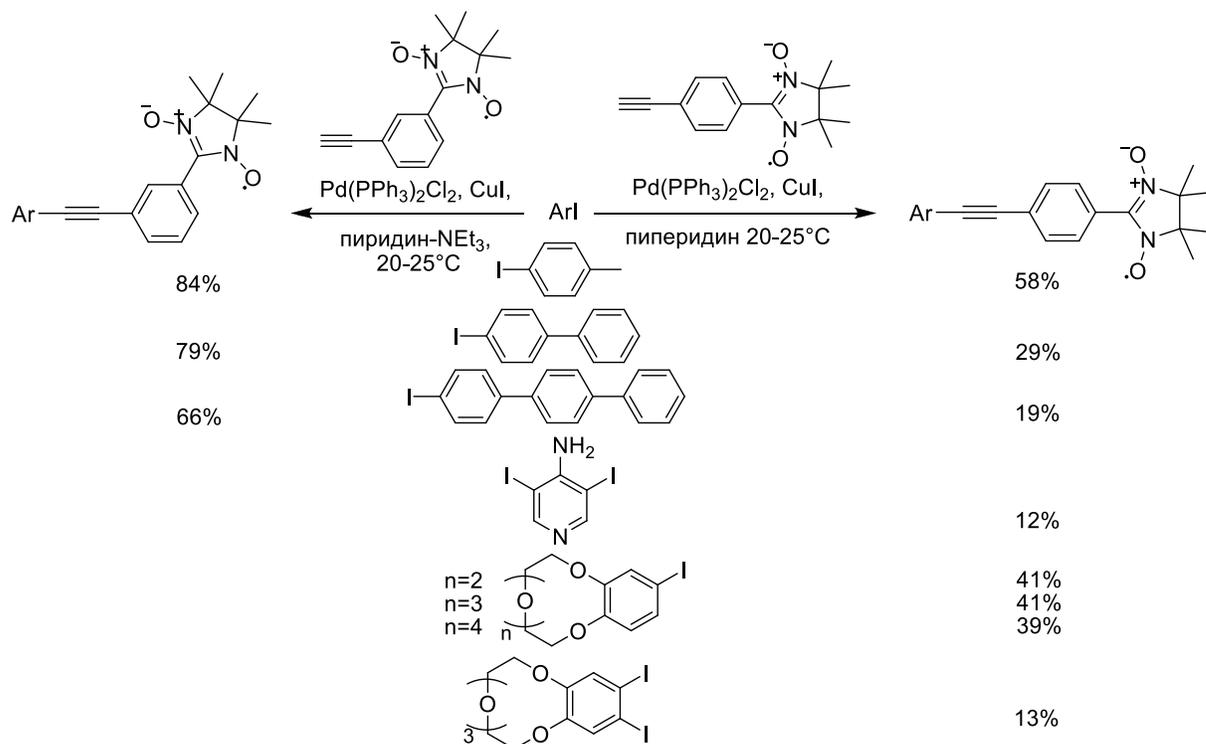
Реакция применима к синтезу не только моно-, но и бирадикалов. Примером служит получение спин-меченых ацетиленовых производных пиридинов, содержащих хелатные фрагменты (схема 48) [130].

Схема 48



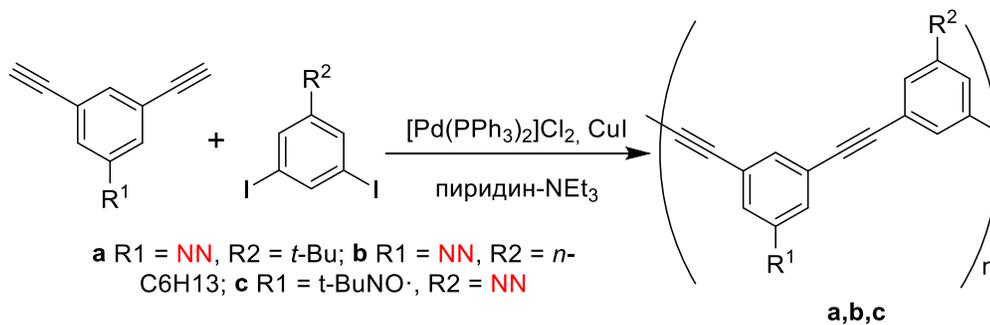
Известны и обратные варианты, когда ацетиленовая компонента находится в составе парамагнитного субстрата. Так, кросс-сочетание 4-иодтолуола, 4-иоддифенила, 4-иодтерфенила и иодпроизводных бензокраун-эфиров с (этинилфенил)-замещенными нитронилнитроксилами в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и CuI в пиперидине или в смеси пиридин-триэтиламин образует целевые спин-меченые толаны с выходами 12–84% (схема 49) [131, 132, 133].

Схема 49



В целом в литературе достаточно много данных по использованию реакций кросс-сочетания в синтезе нитронилнитроксидов. Ограничимся в данном обзоре еще одним примером, который иллюстрирует использование реакции Соногаширы в синтезе спин-меченых полимеров. Суть подхода состоит в проведении реакции содержащих спиновую метку *мета*-диэтинилбензолов и *мета*-дииодбензолов в присутствии $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$ и CuI в смеси пиридин-триэтиламин (схема 50) [134, 135].

Схема 50



1.3 Трет-бутиларил- и диарилнитроксильные радикалы

Известно множество разнообразных структурных типов нитроксильных радикалов. Мы в настоящей работе остановились на двух типах: нитронилнитроксильных и арил(диарил)нитроксильных радикалах, относящихся к числу базовых, из которых легко строить разнообразные обменно-связанные системы. Проиллюстрируем сказанное. Углеводородным прототипом нитронил- или иминонитроксильного фрагмента служит аллильный радикал; арил-, диарил-нитроксила – замещенный метильный радикал (рисунок 9). Используя данные углеводородные носители неспаренного электрона можно создавать практически любые высокоспиновые системы, с разным знаком и энергией обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, например, триплетный триметиленметан (ТММ) или синглетный тетраметиленэтан (ТМЕ). В свою очередь, полученные те, или иные высокоспиновые углеводородные молекулы можно “на бумаге” трансформировать в стабильные нитроксильные полирадикалы, как показано на рисунке 9, а затем уже задумываться над путями их синтеза.

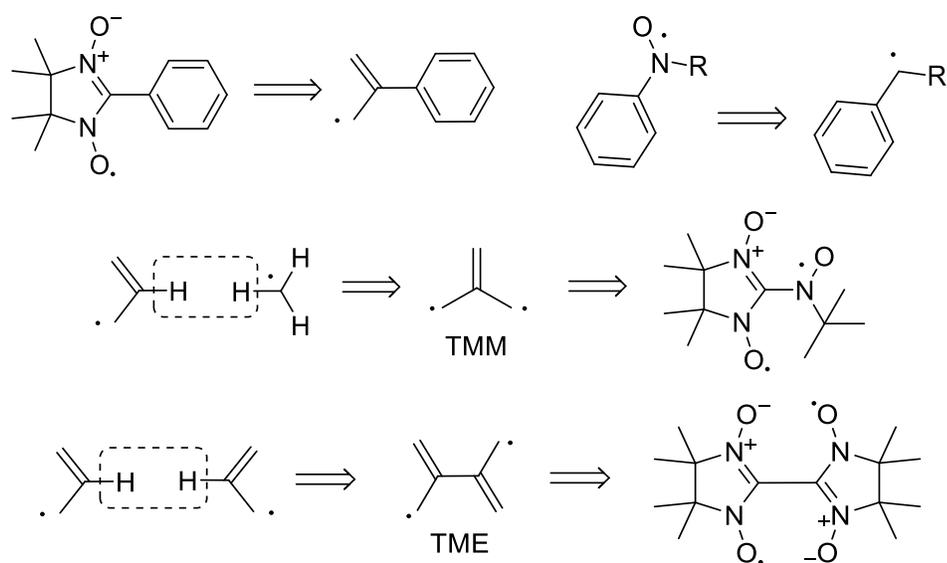


Рисунок 9. Углеводородные прототипы нитронилнитроксильных и арил(диарил)нитроксильных радикалов и примеры их использования в конструировании высокоспиновых систем.

В литературе описаны два основных способа получения *трет*-бутиларил- и диарилнитроксильных радикалов. Во-первых, это взаимодействие литий- и или магнийорганических производных с нитрозо-соединениями с последующим окислением полученных гидросиламинов (схема 51), а во-вторых, окисление вторичных аминов, как правило действием надбензойных кислот (схема 52).

Схема 51

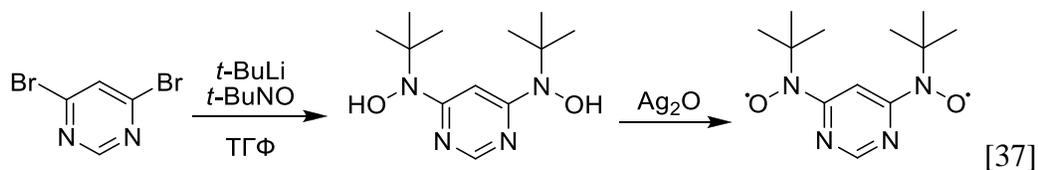
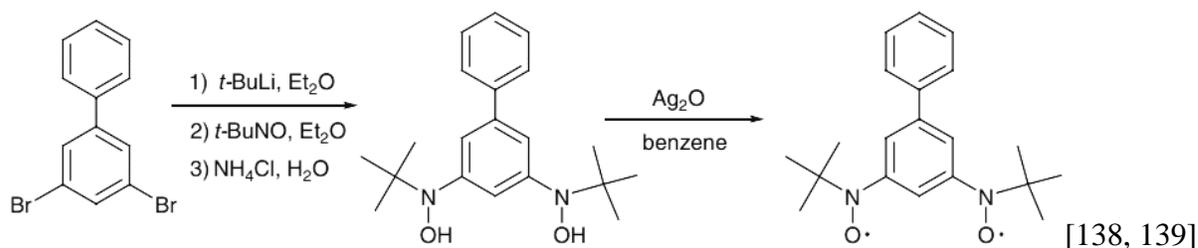
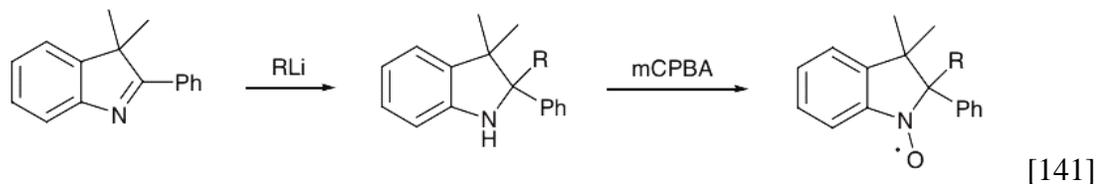
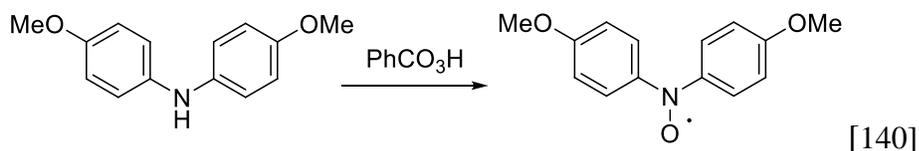


Схема 52



Использование данных способов позволило получить множество разнообразных *трет*-бутиларил- и диарилнитроксильных радикалов со средними выходами. Некоторые из них

обладали достаточной стабильностью, что позволило выделить парамагнетики в виде монокристаллических образцов, установить их молекулярную и кристаллическую структуру методом рентгеноструктурного анализа. Примеры подобных парамагнитных соединений приведены на рисунке 10.

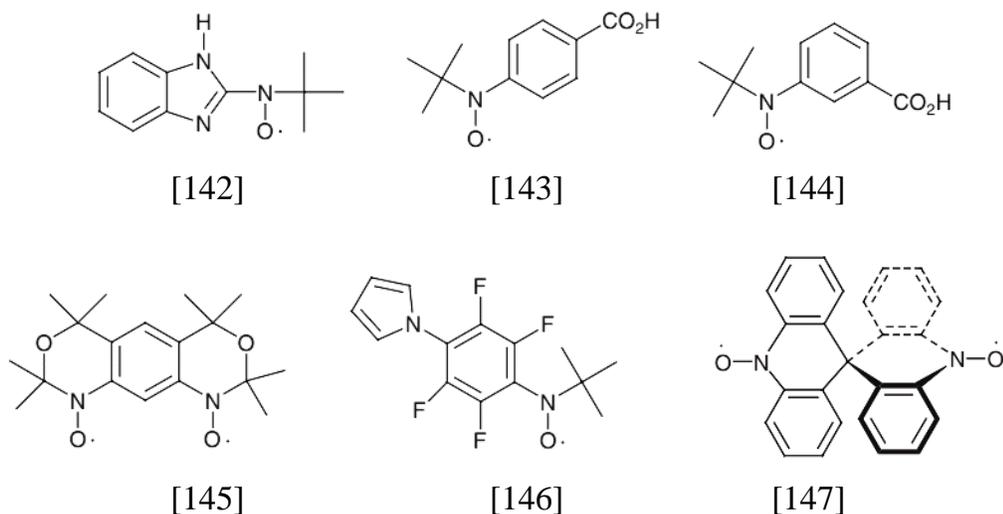


Рисунок 10. Примеры *tert*-бутиларил- и диарилнитроксильных радикалов, структура которых установлена методом РСА.

Достаточно часто *tert*-бутилнитроксилы нестабильны и разлагаются при попытке их выделения. Однако при взаимодействии в растворе с ионами металлов такие нитроксилы могут образовывать устойчивые при обычных условиях твёрдые фазы комплексов. Так, например, *N*-(*tert*-бутил)-*N*-(пиридин-2-ил)нитроксил выделить в свободном виде не удалось. Однако, взаимодействуя с перхлоратами Ni^{II} или Cu^{II} он даёт стабильные *бис*-хелатные комплексы [Ni(L)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂], [Cu(L)₂(ClO₄)₂] с сильным внутримолекулярным ферро- ($J/k = 126$ К) или антиферромагнитным ($J/k = -137$ К) обменным взаимодействием между неспаренными электронами соответственно (Рисунок 11) [148]. Заслуживают также упоминания гетероспиновые координационные соединения с 4-, 3-пиридинил-[149], 2,2'-бипиридин-4-ил-*tert*-бутилнитроксильными [150] и 4-(1*H*-имидазол-1-ил)-фенил-[149], 4-(пиримидин-5-ил)-фенил-*tert*-бутилнитроксильными [151]. Ряд спин-меченых комплексов с диамагнитными ионами металлов был получен реакцией

AuCl, PdCl₂, [(η^3 -C₃H₅)PdCl]₂ или [(η^6 -*p*-cymene)-RuCl₂]₂ с 4-дифенилфосфинофенил-*трет*-бутилнитроксидом [152, 153].

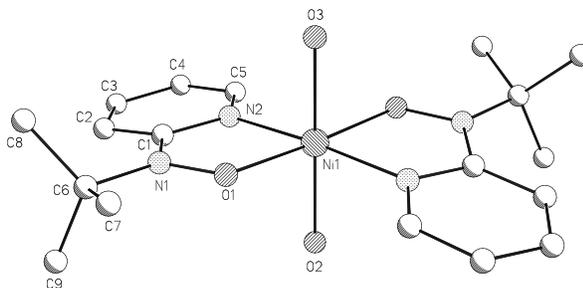


Рисунок 11. Молекулярная структура катионной части комплекса [Ni(L)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ с *N*-(*трет*-бутил)-*N*-(пиридин-2-ил)нитроксидом в качестве парамагнитных лигандов.

Еще одним примером служит взаимодействие Mn(hfac)₂ с квадруплетным нитроксильным трирадикалом ($J = 6.8$ К), приводящим к образованию комплекса слоисто-полимерного строения с мотивом медовых сот и имеющего температуру перехода в магнитно-упорядоченное состояние $T_C = 3.4$ К (рисунок 12) [154].

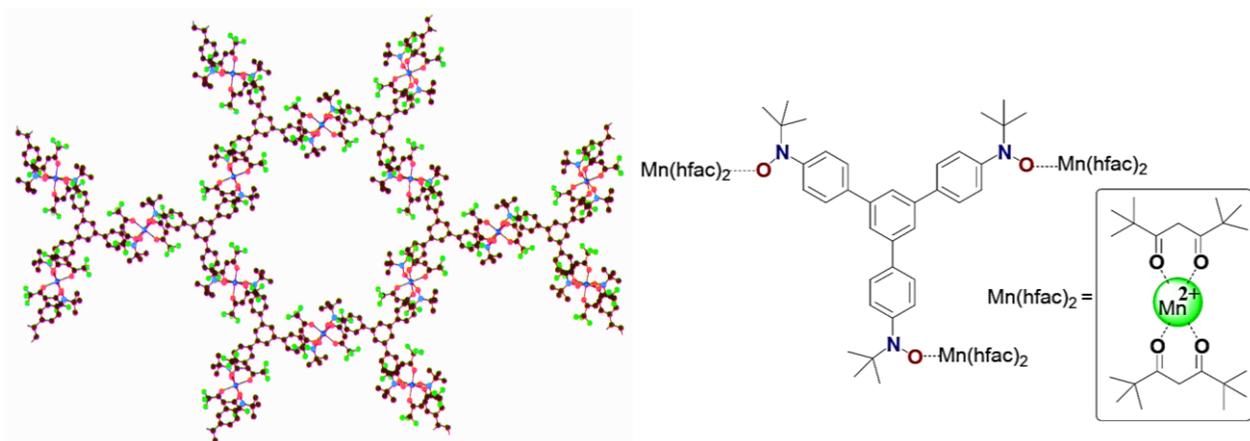
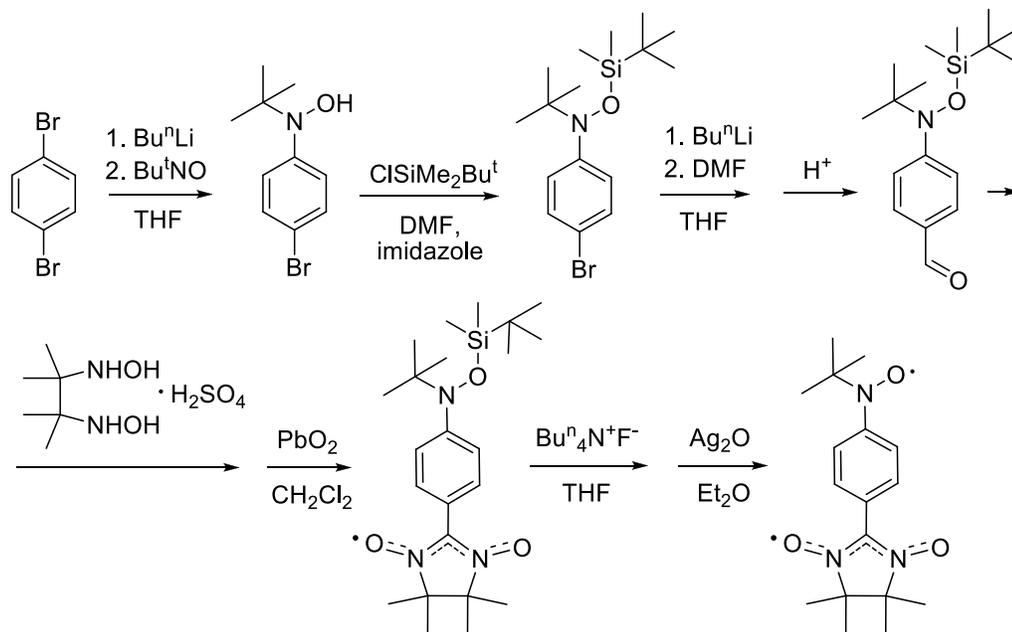


Рисунок 12. Компоненты и фрагмент слоя комплекса [L₂((Mn(hfac)₂)₃).

Важно также проиллюстрировать варианты использования защитных групп, позволяющих реализовывать схемы синтеза сложных многоспиновых систем. К примеру, при получении бирадикала с разными носителями спинов (схема 53) N–ОН группу предшественника предварительно защищали, что позволило гладко провести

все стадии от 1,4-дибромбензола до триплетного бирадикала, выделенного в виде стабильных кристаллов темно-фиолетового цвета [155].

Схема 53



1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задачи

Подводя итог обобщению литературных данных, можно сказать, что химия нитронилнитроксидов, *трет*-бутиларил- и диарилнитроксидов достаточно хорошо развита. Это, в свою очередь, позволяет получать самые разнообразные полифункциональные производные нитроксидов. Вместе с тем, мы обратили внимание, что число синтезированных парамагнетиков данных классов, содержащих два и более атомов фтора относительно невелико. Ряд упоминавшийся выше полифторированных радикалов (таблица 6, схемы 14 и 33, рисунок 10) можно расширить за счет бензимидазольных нитронилнитроксидов, структура которых установлена методом РСА [156], и 2-пентафторфенил-замещенного нитронилнитоксила, синтезированного с выходом 24% взаимодействием перфторбензальдегида с 2,3-бис-(гидроксиламино)-2,3-диметилбутаном с

последующим окислением образовавшегося 1,3-дигидроксиимидазолидина (рисунок 13).

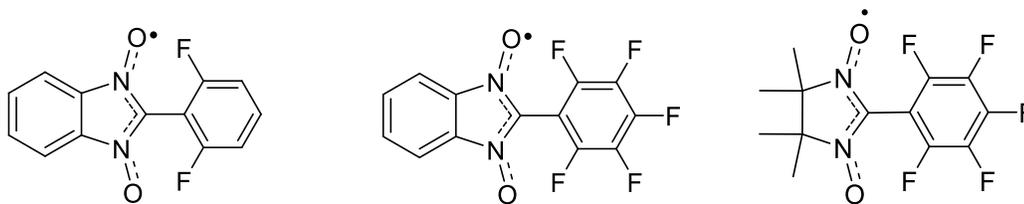


Рисунок 13. Структуры полифторированных бензимидазольных и пентафторфенильного нитронитроксидов.

Помимо ограниченного круга полученных фторированных производных нитронитроксидов, *трет*-бутиларил- и диарилнитроксидов, обращает на себя внимание еще одно обстоятельство. Для их синтеза никогда не использовалась реакция ароматического замещения атома фтора – одна из базовых в химии полифторированных ароматических соединений. В связи с этим, мы посчитали целесообразным провести поисковое исследование, направленное на создание новых методов получения полифункциональных нитроксидов с использованием вышеупомянутой реакции S_NAr . На наш взгляд, выбранная область исследований перспективна, поскольку, как мы полагали, будет способна вывести на новый класс парамагнитных субстратов с недоступным ранее сочетанием полифторированного ароматического фрагмента и парамагнитной группы. В свою очередь, вновь создаваемые парамагнетики смогут послужить универсальными структурными блоками для дальнейшей целенаправленной нуклеофильной модификации путём замещения атомов фтора.

Глава 2. Синтез нитронилнитроксилов и *трет*-бутиларилнитроксилов путём замещения атома фтора в полифтораренах (Результаты и их обсуждение)

В настоящее время нитроксильные радикалы активно востребованы в различных областях научных исследований и практического использования (тестирование механизмов формирования химических связей, спиновые зонды и метки в биофизике и медицине, стабилизаторы полимеров, компоненты магнетиков на молекулярной основе и пр.). В области молекулярного дизайна магнетиков особенно востребованы так называемые сопряженные нитроксилы, что побуждает к поиску новых способов синтеза и модификации их стабильных производных. В настоящей работе мы сконцентрировались на сопряженных нитроксилах двух типов: нитронилнитроксильных (иминонитроксильных) радикалах и *трет*-бутиларилнитроксилах. Тщательный анализ литературы показал, что несмотря на давнюю и плодотворную историю исследований нитроксильных радикалов этих структурных типов, их полифторарилпроизводные остаются малоизученной группой соединений. Проблема состоит в труднодоступности многих полифторированных ароматических альдегидов и невозможности количественного получения литий-производных полифтораренов, а также в низкой реакционной способности перфториодаренов и -гетаренов в реакции кросс-сочетания с комплексом [AuPPh₃NN]. По этой причине для получения полифторарил-замещенных нитроксилов мы решили перейти от известных методов к разработке новых, базирующихся на использовании реакции ароматического нуклеофильного замещения атома фтора.

Отправной точкой исследования стал ранее описанный подход, использующий литиевое производное 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (Li-NN) как нуклеофил в реакциях замещения атома водорода в активированных гетероциклических аренах [90, 91, 157], который позволил синтезировать недоступные ранее моно- и бирадикалы, а также парамагнитные

гетероспиновые комплексы с новым типом структурной организации [89, 87]. Успешное использование **Li–NN** в реакциях типа S_N^H навело на мысль о возможности применения данного реагента в качестве С-нуклеофила для замещения атома фтора во фторированных ароматических соединениях.

Поскольку литиевое производное нитронилнитроксила **Li–NN** является относительно слабым нуклеофилом, то в качестве субстратов были выбраны полифторированные арены, содержащие акцепторные заместители такие как циано-, нитро и трифторметильная группа.

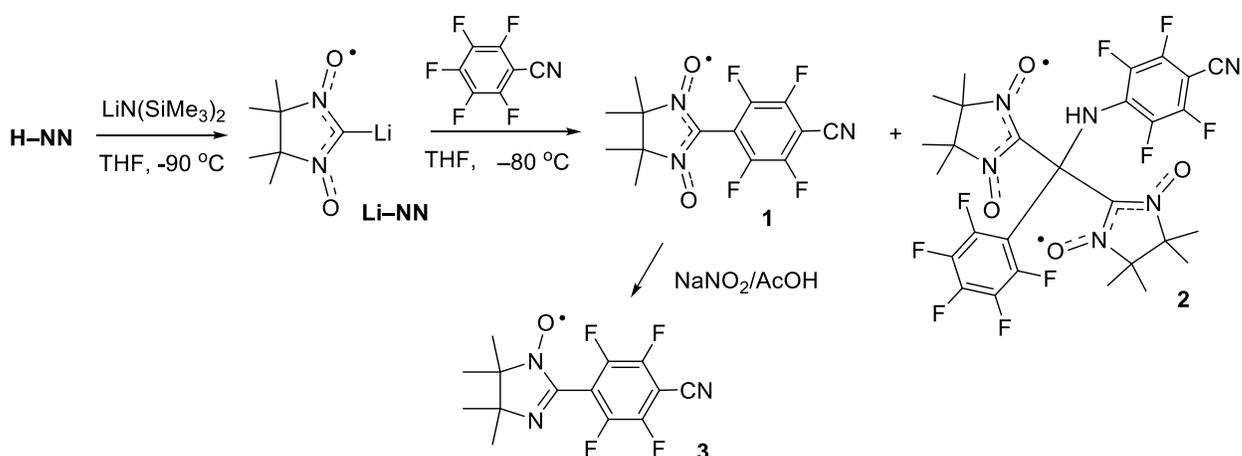
2.1 Изучение взаимодействия литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с пентафторбензонитрилом

Первоначально, для определения степени активации ароматического фрагмента в зависимости от числа атомов фтора, в реакции с **Li–NN** был протестирован ряд бензонитрилов, содержащих различное число атомов фтора: 2,4-дифторбензонитрил, 2,4,6-трифторбензонитрил и пентафторбензонитрил.

Производное **Li–NN** генерировали добавлением $(Me_3Si)_2NLi$ к раствору **HNN** в ТГФ при $-90\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. При этом наблюдали изменение окраски раствора с фиолетовой на морковно-красную, характерную для **Li–NN**. Спустя 10–15 минут добавляли раствор арена в ТГФ, охлаждение прекращали и далее выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре. В выбранных условиях синтетически значимой оказалась только реакция с участием пентафторбензонитрила, приведшая к образованию целевого 2-цианотетрафторфенильного производного – 2-(4-циано-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**1**) с умеренными выходами 26–34% (схема 54) [1]. Помимо основного продукта из реакционных смесей были выделены исходный **HNN** (~30%), а также бирадикал – 2,2'-([(4-циано-2,3,5,6-тетрафторфенил)амино]-[перфторфенил]метилен)бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол 3-оксид 1-оксила) (**2**) в минорном количестве (~1%). Вновь

синтезированный нитронилнитроксил **1** стандартным методом (восстановление в системе $\text{NaNO}_2\text{-AcOH}$) превращён в соответствующий иминонитроксильный радикал – 4-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)-2,3,5,6-тетрафторбензонитрил (**3**).

Схема 54



Таким образом, основным направлением взаимодействия литированного по положению **2** производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с пентафторбензонитрилом является замещение *para*-атома фтора в ароматическом кольце субстрата, приводящее к радикалу **1**. Первоначально мы полагали, что образование нитроксила **1** происходит в рамках классического механизма S_NAr с промежуточным образованием σ -комплекса. Региоселективность подобных реакций, как правило, принято оценивать сопоставляя энергии σ -комплексов, образование которых возможно по конкурирующим положениям в субстрате [158, 159, 160]. Мы решили исследовать новое превращение более детально и провели квантово-химические расчёты поверхности потенциальной энергии вдоль координат возможных конкурирующих направлений нуклеофильного замещения *para*-, *ortho*-атомов фтора в ароматическом кольце, и присоединения Li-NN к углеродному атому цианогруппы пентафторбензонитрила. Расчёты выполнялись в приближении $\text{CAM-B3LYP/6-31+G}^*$, влияние растворителя учитывалось на уровне континуальной модели PCM с использованием встроенных в

программу параметров для ТГФ; проводили расчёты по программе GAMESS [161].* Рассчитанные реакционные пути приведены на рисунке 14, количественные энергетические характеристики даны в таблице 8.

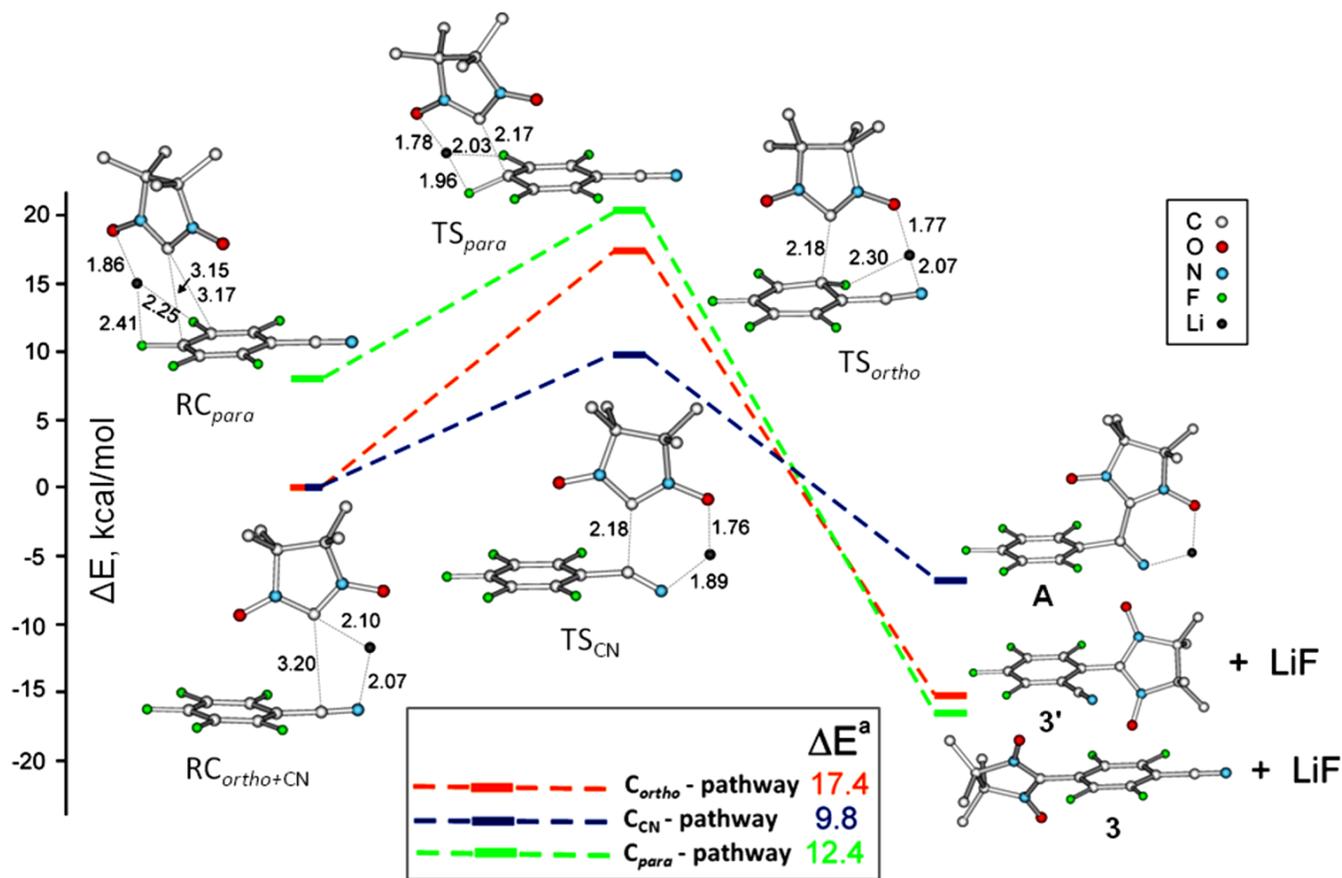


Рисунок 14. Возможные реакционные пути взаимодействия пентафторбензонитрила с Li-NN по данным SAM-B3LYP/6-31+G* расчётов. Атомы водорода метильных групп не показаны, дабы не загромождать рисунок. Цифры на изображениях структур – длины связей в Å.

Оказалось, что исследованные направления замещения атомов фтора реализуются в одну стадию, без промежуточного образования анионного интермедиата. Что касается энергетики сравниваемых направлений, то самая низкая величина энергетического барьера, получена для присоединения Li-NN к

* Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Ирине Владимировне Береговой за проведение прецизионных квантово-химических расчётов.

углеродному атому циано-группы пентафторбензонитрила с образованием имино-аниона (направление **A**), который обладает самой высокой энергией среди продуктов. Это направление, в отличие от замещения атома фтора (направления 3 и 3'), является обратимым, что, по-видимому, и обеспечивает доминирование продукта нуклеофильного замещения. В свою очередь, *para*-ориентация замещения характеризуется заметным выигрышем в энергии активации и в теплоте реакции, что согласуется с образованием нитроксила **1** в качестве основного продукта исследуемого взаимодействия [1].

Таблица 8. Полные энергии предреакционных комплексов ($E_{ПК}$, а.е.), высоты энергетических барьеров реакций нуклеофильного замещения или присоединения (ΔE^A , ккал/моль), теплоты этих реакций (ΔE , ккал/моль).

Направление реакции	В газовой фазе			В ТГФ		
	$E_{ПК}$	ΔE^A ^a	ΔE ^b	$E_{ПК}$	ΔE^A ^a	ΔE ^b
<i>Para</i> -	-13.6150955	12.4	-24.9	-1361.52982	18.0	-45.5
<i>Орто</i> -	-1361.52249	17.4	-15.2	-1361.53679	^c	-38.7
CN		9.8	-6.8		8.8	-12.1

^aВысоты энергетических барьеров определены как разности полных энергий структур, отвечающих переходным состояниям и предреакционным комплексам.

^bТеплоты реакций определены как разности полных энергий предреакционных комплексов и продуктов реакции (см. рисунок 14).

^cНе рассчитывали.

Особого внимания заслуживает тот факт, что по данным расчёта замещение атома фтора под действием **Li-NN** реализуется без промежуточного формирования анионного интермедиата: образование связи с нуклеофилом и элиминирование аниона фтора происходят одновременно. Возможность подобного механизма в ароматическом нуклеофильном замещении впервые постулировалась Bannet [162]. В нашем случае заключение о возможности одностадийного механизма сделано на основании детального исследования энергетики реакционного пути и структурных характеристик найденных на этом пути стационарных точек. Обнаружено, что первоначально формируется предреакционный комплекс (RC_{para}) между **Li-NN** и

пентафторбензонитрилом, в котором катион Li^+ расположен практически в плоскости неправильного треугольника с вершинами, представленными атомом кислорода Li-NN и двумя атомами фтора в *para*- и *meta*-положениях бензонитрила. Расстояние между Li^+ и атомом кислорода (1.86 Å) очень близко к таковому, характерному для твёрдых LiOH или LiOMe (1.90–1.98 Å) [163].

На пути от RC_{para} к переходному состоянию (TS_{para}) расстояние $\text{Li}\cdots\text{O}$ немного сокращается ($\Delta = 0.08$ Å) по сравнению со значительным укорочением расстояний $\text{Li}\cdots\text{F}_{para}$ и $\text{Li}\cdots\text{F}_{meta}$, соответственно, от 2.41 до 1.96 Å и от 2.25 до 2.03 Å, которые меньше чем таковые в ионном кристалле LiF (2.13 Å) [163]. Одновременно расстояние $\text{CONCNO}\cdots\text{C}_{para}$ также значительно уменьшается до 2.17 Å ($\Delta = 0.98$ Å), тогда как связь F-C_{para} увеличивается минимально (с 1.34 до 1.40 Å) и выгибается из плоскости ароматического кольца на угол 27° , который значительно меньше угла между связью $\text{CONCNO}\cdots\text{C}_{para}$ и ароматическим кольцом (63°). Следовательно, в TS_{para} связь $\text{CONCNO}\cdots\text{C}_{para}$ образована частично, а связь C-F лишь минимально изменена. Кроме того, оценка ароматичности бензольного кольца в TS_{para} с использованием индекса A [164] дает значение ~ 0.980 , что лишь немного меньше, чем у самого пентафторбензонитрила ($A = 0.994$). В совокупности приведенные данные свидетельствуют, что ароматическое нуклеофильное замещение атома фтора в пентафторбензонитриле под действием парамагнитного нуклеофила Li-NN реализуется по согласованному одностадийному пути с ранним переходным состоянием, вероятно, в силу следующих причин:

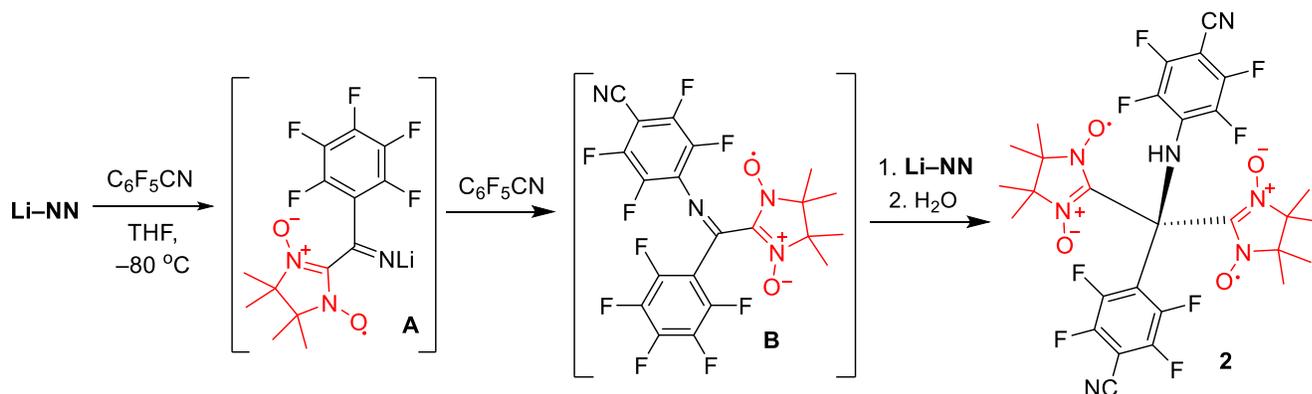
- 1) в раннем TS_{para} связь $\text{CONCNO}\cdots\text{C}_{para}$ практически не нарушает ароматичность бензольной части;
- 2) уходу аниона фтора способствует ассоциация с Li^+ на ранней стадии, когда связь $\text{CONCNO}\cdots\text{C}_{para}$ только начинает формироваться.

Таким образом, рассчитанные в приближении $\text{CAM-B3LYP/6-31+G}^*$ энергетические параметры конкурирующих путей превращения пентафторбензонитрила под действием Li-NN согласуются с установленным экспериментально преимущественным замещением *para*-атома фтора и образованием 2-(4-циано-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-

1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила **1** как основного продукта реакции. Охарактеризованные структурные параметры переходного состояния обеспечивают реализацию исследуемого замещения по синхронному механизму без образования анионного интермедиата типа комплекса Мейзенгеймера. Обнаруженный факт замещения атома фтора полифторированном акцепторном арене под действием **Li–NN** имеет не только весомое синтетическое значение, как новая стратегия планирования синтеза нитроксильных радикалов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители, оно ценно и как модель для выявления факторов, способствующих реализации ароматического нуклеофильного замещения по одностадийному пути [1].

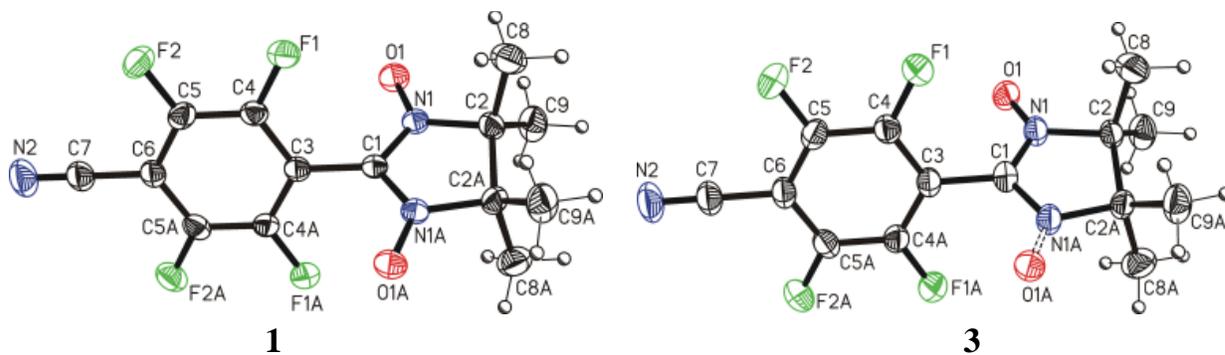
Квантово-химические расчёты показали, что наименьшую энергию активации имеет присоединение **Li–NN** по цианогруппе. Этот путь, если бы он был необратимым, мог бы эффективно конкурировать с замещением фтора. Тем не менее нам удалось получить доказательства участия циано группы в реакции с **Li–NN**. Из реакционной смеси удалось выделить и структурно охарактеризовать небольшое количество (несколько кристаллов) бирадикала **2**. По-видимому, он появляется в результате следующей серии превращений (схема 55): присоединения **Li–NN** к цианогруппе бензонитрила с образованием промежуточного имида лития **A**, который замещает *para*-атом фтора в другой молекуле перфторбензонитрила, образуя имин **B**, последний затем присоединяет еще одну молекулу **Li–NN** по атому углерода иминогруппы, давая бирадикал **2**.

Схема 55



С целью подтверждения строения и исследования магнитно-структурных характеристик были получены качественные кристаллы новых нитроксилов **1**–**3** путём медленного испарения их растворов в смеси хлористого метилена с *n*-гептаном. По данным рентгеноструктурного исследования[†] парамагнетики **1** и **3** изоструктурны и кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа *P*bc₂. В кристаллах молекулы ориентированы вдоль оси *C*₂; следовательно, только одна половина молекул является независимой. В соединении **3** атом *O*1 имеет вес 50% и разупорядочен в двух положениях (рисунок 15). По данным РСА избранные длины связей (Å) и углы (°) в **1** и **3** составляют: *O*1–*N*1 1.276(3), *N*1–*C*1 1.339(3), *N*1–*C*2 1.495(4), *C*2–*C*2а 1.573(4), *O*1–*N*1–*C*1 125.6(3), *O*1–*N*1–*C*2 122.4(2), *C*1–*N*1–*C*2 111.9(2), *N*1–*C*1–*N*1а 110.4(3), *N*1–*C*2–*C*2а 101.2(2).

Соединение **2** относится к чрезвычайно редкому типу бирадикалов, в которых два парамагнитных фрагмента связаны *sp*³-гибридным атомом углерода. Двугранный угол между плоскостями парамагнитных фрагментов (*ON*–*C*13–*NO* и *ON*–*C*23–*NO*) составляет около 64°. Кратчайшее расстояние между атомами кислорода (*O*1 и *O*3) – всего 3.068 Å, что очень близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода (около 3.0 Å). Внутри молекулы реализуются внутримолекулярные *H*-связи между группой *NH* и атомами кислорода *O*1 и *O*3 нитроксильных групп (рисунок 15).



[†] Автор выражает благодарность д.х.н. Ирине Юрьевне Багрянской за проведение рентгеноструктурного исследования парамагнетиков.

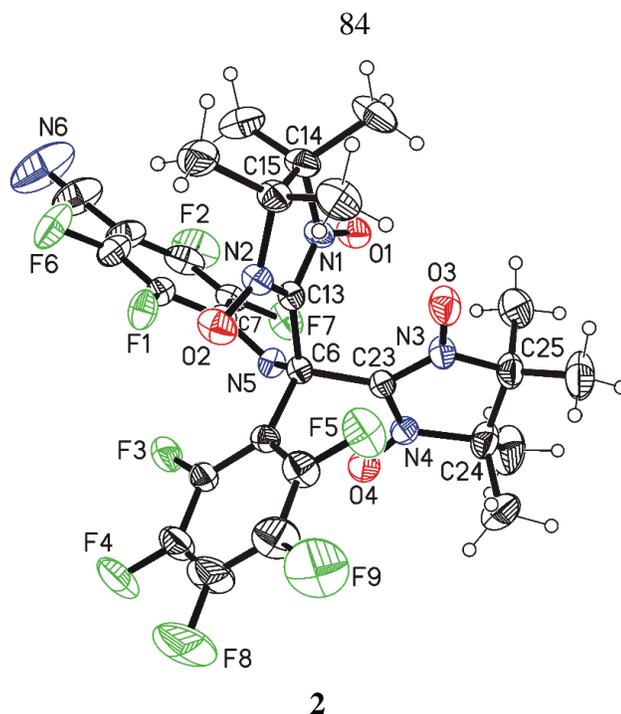


Рисунок 15. Молекулярные структуры нитронил- и иминонитроксильных радикалов **1**÷**3**.

Поскольку кристаллические структуры нитроксидов **1** и **3** очень близки, на рисунке 16 для примера представлена кристаллическая упаковка молекул **1** вдоль оси *c* (вдоль оси *C2*).

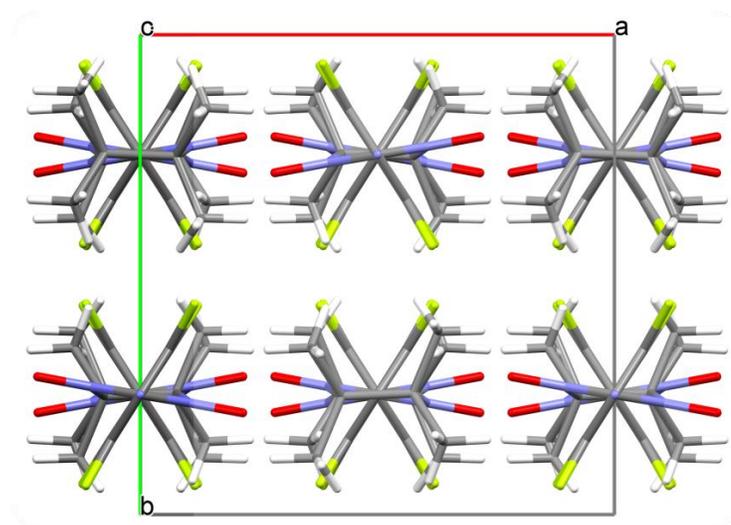


Рисунок 16. Кристаллическая упаковка молекул **1** вдоль оси *c*.

В структурах **1** и **3** можно мысленно выделить цепочки, возникающие за счёт межмолекулярных контактов между атомами *O* и π -системами соседних молекул

(взаимодействия O...л, рисунок 17). Расстояния от атома O1 до центра (Cg) составляют 3.461 (1) Å для **1** и 3.426 (2) Å для **3**.

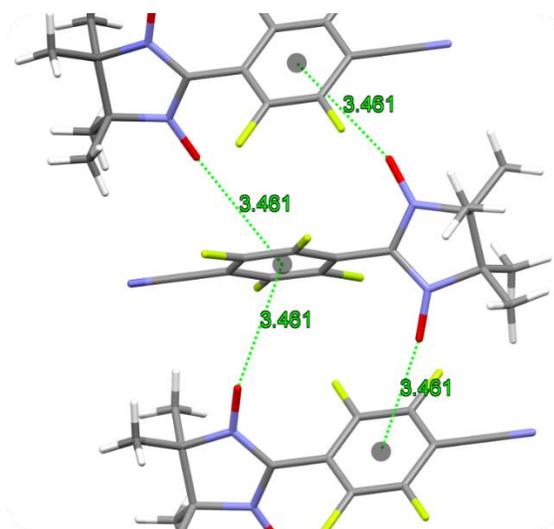


Рисунок 17. O...л-взаимодействия в кристаллической упаковке радикала **1**.

В электронном спектре (см. Приложение) нитроксила **1** в видимой области присутствуют слабые полосы с максимумами при 559 и 561 нм (раствор и твердое состояние), хотя обычно арилзамещенные нитронилнитроксильные радикалы содержат полосы поглощения в области 600–680 нм [49]. Наблюдаемый гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, вероятно, вызван нарушением π -сопряжения между фрагментом ONCNO и ароматическим кольцом из-за ~~н~~ значительного разворота относительно друг друга ($\alpha = 67^\circ$). Аналогичный эффект ранее наблюдался в 4,8-диметокси-5-формилнафт-1-илзамещенном нитронилнитроксили, в котором аналогичный угол достигал 81° , что также сдвигало полосу длинноволнового перехода в область 570 нм [165]. Аналогичный гипсохромный сдвиг испытывает длинноволновая полоса в иминонитроксили **3**: значение $\lambda_{\max} = 398$ нм (в растворе и в твёрдом состоянии) меньше типичных значений 440–500 нм в арилзамещенных иминонитроксилах, что связано с разворотом NCNO и ароматического кольца относительно друг друга на угол $\alpha = 67^\circ$.

На рисунках 18 и 19 показаны спектры ЭПР и увеличенные вторые линии слабого поля для радикалов **1** и **3**. Изотропные значения g для **1** и **3**, определенные

относительно 2,2-дифенил-1-пикрилгидраза (DPPH), оказались типичными и равными 2.0066 и 2.0060, соответственно.[‡] Хорошее совпадение симулированных спектров ЭПР с экспериментальными достигалось при следующих значениях констант СТВ; для нитроксила **1** $A(2N) = 0.703$ мТл, $A(12H) = 0.017$ мТл, $A(2F) = 0.074$ мТл, $A(2F) = 0.020$ мТл, $A(N) = 0.005$ мТл; для **3** $A(N1) = 0.842$ мТл, $A(N2) = 0.428$ мТл, $A(12H) = 0.017$ мТл, $A(2F) = 0.045$ мТл, $A(2F) = 0.020$ мТл, $A(N) = 0.005$ мТл.

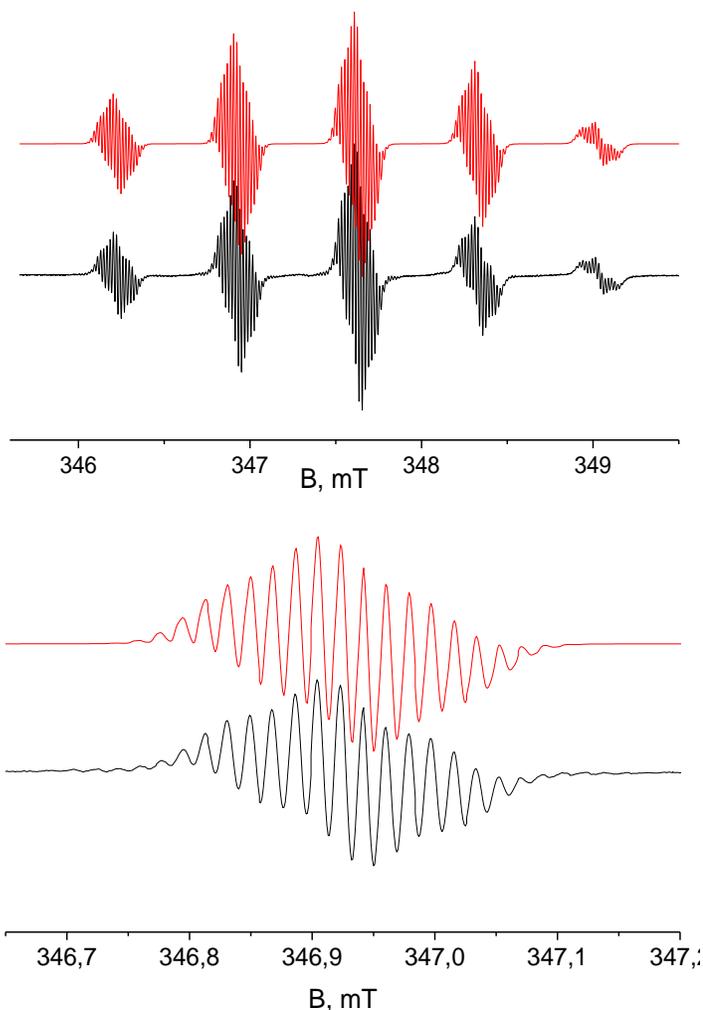


Рисунок 18. Экспериментальный спектр ЭПР и увеличенная компонента (черные кривые) нитронитроксила **1**, записанные при комнатной температуре в дегазированном разбавленном растворе толуола, и их моделирование (красные кривые) в Winsim v. 0,96.

[‡] Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Дмитрию Владимировичу Стасю за изучение парамагнетиков с использованием спектроскопии-ЭПР.

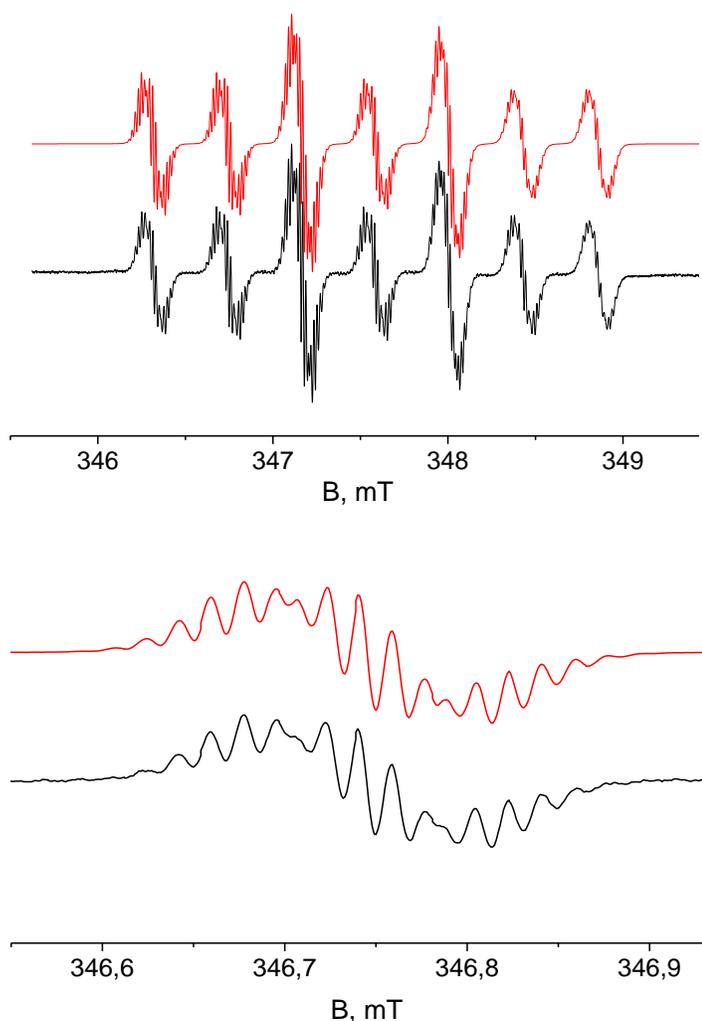


Рисунок 19. Экспериментальный (комнатная температура, раствор в толуоле) и рассчитанный (красные кривые) спектр ЭПР иминонитроксила **3**.

Магнетохимические эксперименты не выявили существенных обменных взаимодействий в твердых фазах **1** и **3**.[§] Значения μ_{eff} составляют 1.78 и 1.69 μ_B при 300 К для **1** и **3**, соответственно, и не изменяются при понижении температуры до 20 К. Ниже 20 К значения μ_{eff} слегка уменьшаются до 1.41 и 1.53 μ_B при 2 К. Зависимости $1/\chi(T)$ подчиняются закону Кюри–Вейсса при значениях параметров C и Θ равных 0.395 $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{моль}$ и -1.7 К для **1**; 0.355 $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{моль}$ и -0.6 К для **3**. Значения

[§] Автор выражает благодарность к.х.н. Артёму Степановичу Богомякову (МТЦ СО РАН) за проведение магнитных измерений на СКВИД магнетометре.

константы Кюри C находятся в хорошем согласии с теоретическим значением $K \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ для монадикала со спином $S = 1/2$ и $g = 2$ (рисунок 20).

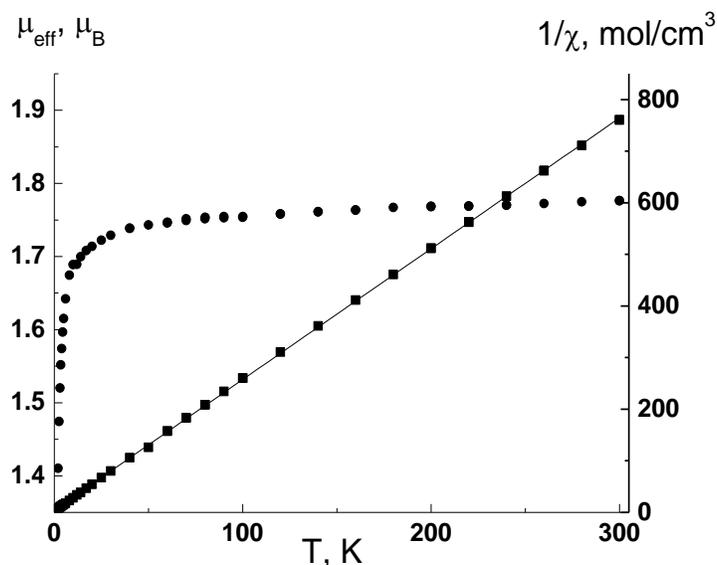
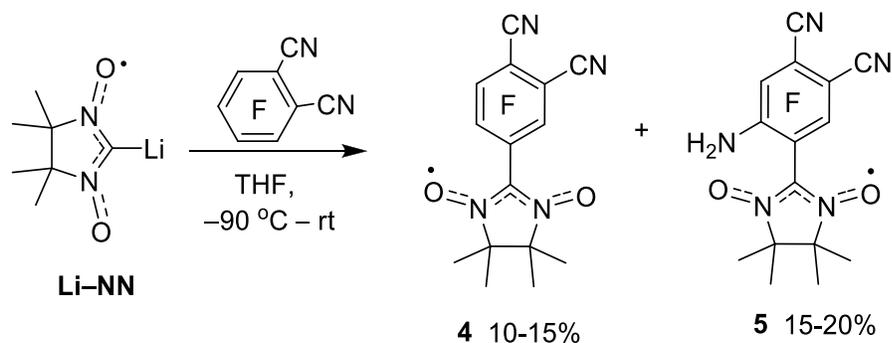


Рисунок 20. Пример экспериментальной зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (●) и $1/\chi(T)$ (■) для **1**.

2.2 Взаимодействие Li–NN с тетрафторфталонитрилом

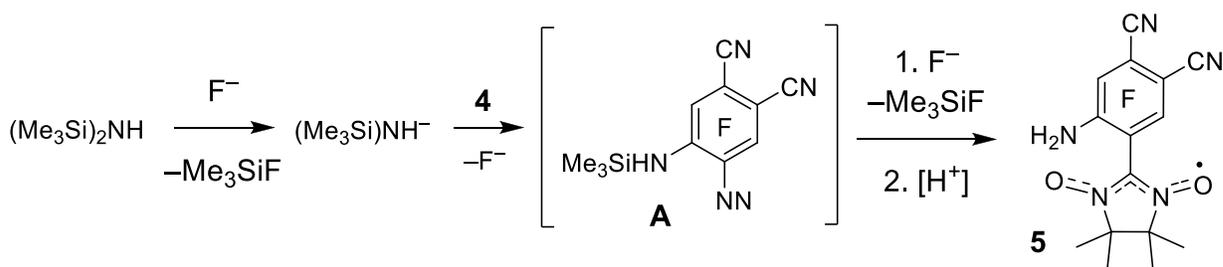
Генерирование Li–NN и исследование его взаимодействия с тетрафторфталонитрилом проводили в тех же условиях, что и в случае с пентафторбензонитрилом. При этом зафиксировано образование двух основных продуктов: 2-(3,4-дицианотрифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида (**4**) с выходами 10–15%, а также 2-(2-амино-4,5-дицианодифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида (**5**) с выходами 15–20% (Схема 56) [2].

Схема 56



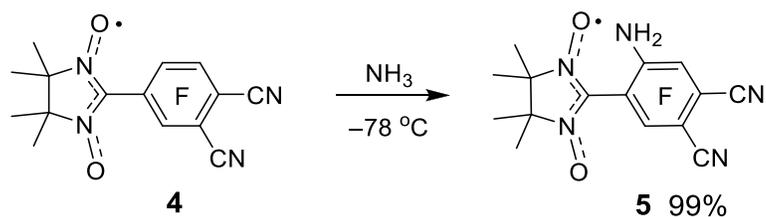
Есть все основания полагать, что первичным продуктом реакции является NN **4**, образующийся в результате нуклеофильного замещения под действием **Li-NN** любого из атомов фтора, расположенных *para* по отношению к цианогруппам фталонитрила. Появление аминопроизводного NN **5**, очевидно, связано с последующими трансформациями NN **4**: десилилированием высвобождающимся фторид-ионом $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ в анион $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}^-$, который замещает активированный цианогруппой *para*-атом фтора в нитроксиле **4** с образованием промежуточного соединения **A**, его последовательными десилилированием и протонированием, что в итоге даёт спин-меченый аминифталонитрил **5** (схема 57).

Схема 57



Независимо нами установлено, что NN **4** количественно аминировается жидким аммиаком при низкой температуре, образуя всё тот же аминифталонитрил **5** с количественным выходом (схема 58). Этот результат служит косвенным свидетельством правомочности предложенного выше пути образования аминопроизводного **5**.

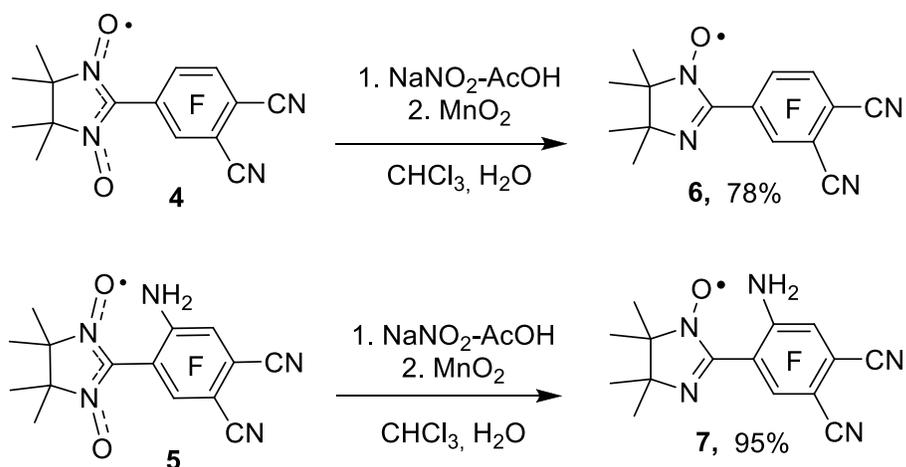
Схема 58



Была предпринята попытка получения нитронилнитроксила **4** в качестве единственного продукта реакцией **Li–NN** с тетрафторфталонитрилом, в которой генерирование **Li–NN** осуществляли LDA (по аналогии с данными [81]), поскольку для *i*-Pr₂NH невозможны превращения, изображенные на схеме 57 и ведущие к **5**. Однако, продукты замещения атома фтора в тетрафторфталонитриле на нитронилнитроксильный фрагмент в экспериментах с участием LDA не были обнаружены. Возвращались исходные соединения. Выяснение возможных причин данного результата требует дополнительного исследования характера реакционной способности различных пространственно-замещенных амидов лития как по отношению к **H–NN**, так и к тетрафторфталонитрилу.

Вновь синтезированные нитронилнитроксилы **4** и **5** по стандартной методике в системе NaNO₂/AcOH были превращены в иминонитроксилы – 4-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)-3,5,6-трифторфталонитрил (**6**) и 2-амино-3,6-дифтор-4-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)-фталонитрил (**7**) с выходами 78% и 95% соответственно (схема 59).

Схема 59



Все четыре радикала **4÷7** удалось получить в виде качественных кристаллов. Это позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру методом РСА (рисунок 21).

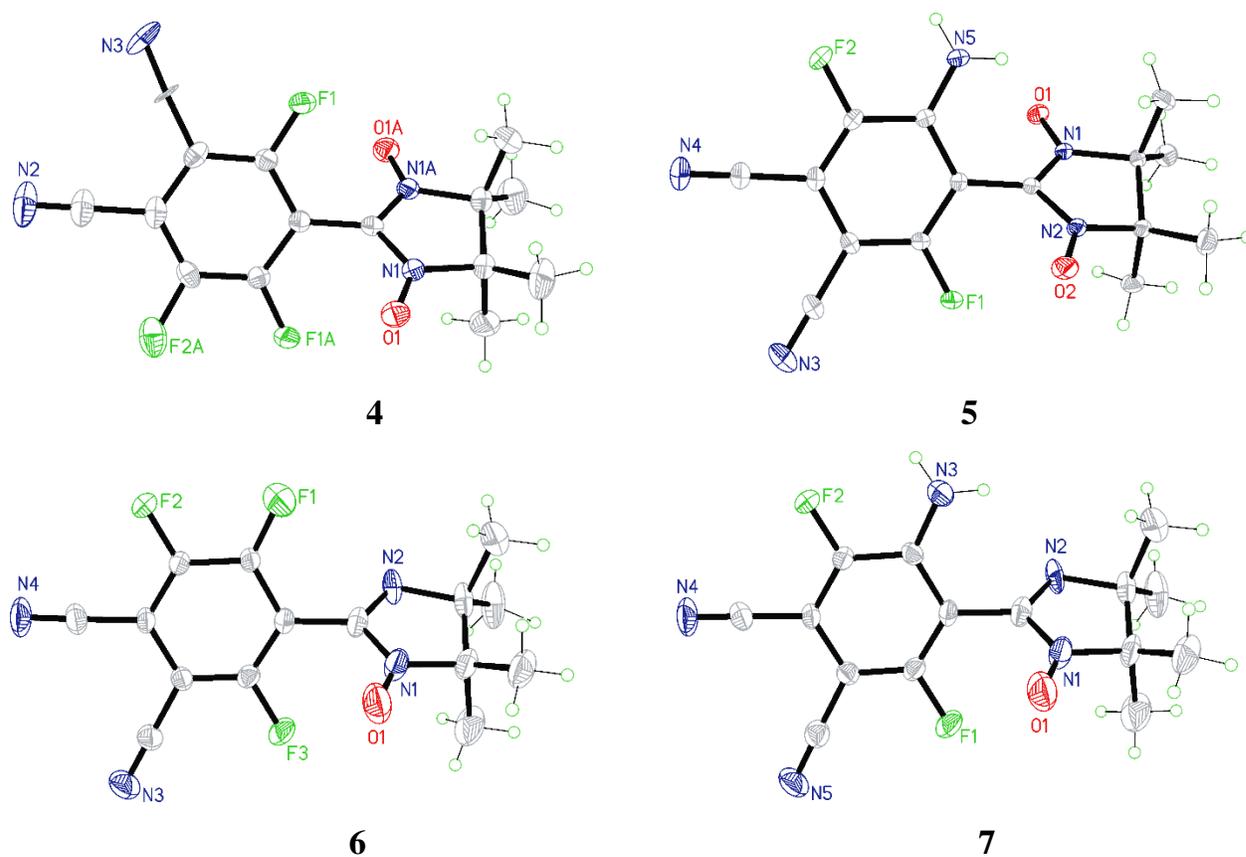
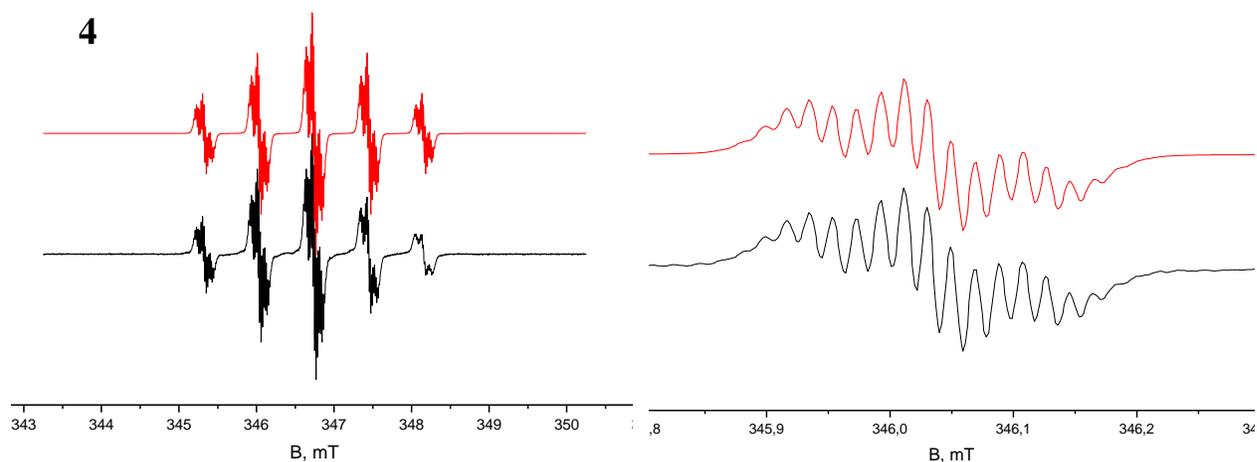


Рисунок 21. Молекулярная структура в кристалле и порядок нумерации атомов нитроксидов **4÷7** (номера зависимых частей отмечены буквой А)

Парамагнитная природа и внутримолекулярные сверхтонкие взаимодействия новых фторированных, содержащих циано- и аминогруппы, радикалов **4-7** охарактеризованы с использованием спектроскопии ЭПР. На рисунке 22 приведены ЭПР спектры, а также увеличенные изображения вторых низкопольных линий этих радикалов, демонстрирующие тонкую структуру основных линий. Величины изотропных g -факторов установлены с использованием DPPH в качестве стандарта: $g_{\text{iso}} = 2.0065$ и $g_{\text{iso}} = 2.0060$ для нитронил- **4**, **5** и иминонитроксидов **6**, **7** соответственно, они типичны для радикалов данного структурного типа. Симуляция спектров осуществлялась по следующему набору параметров: для **4** – $A(2N)=0.707$ мТл, $A(12H)=0.018$ мТл, $A(2F)=0.077$ мТл; для **5** – $A(2N)=0.723$ мТл, $A(12H)=0.016$ мТл, $A(F)=0.114$ мТл; для **6** – $A(N1)=0.826$ мТл, $A(N2)=0.425$ мТл, $A(12H)=0.018$ мТл, $A(F)=0.146$ мТл; для **7** – $A(N1)=0.827$ мТл, $A(N2)=0.421$ мТл, $A(12H)=0.017$ мТл, $A(F)=0.145$ мТл. Точность в определении констант СТВ и величин g -факторов составила 0.005 мТ и 0.0001, соответственно.



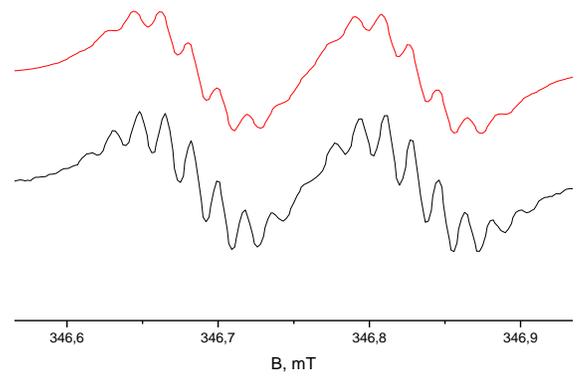
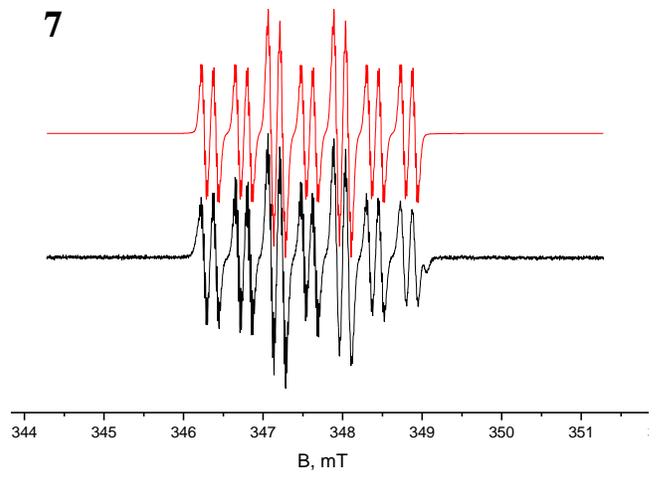
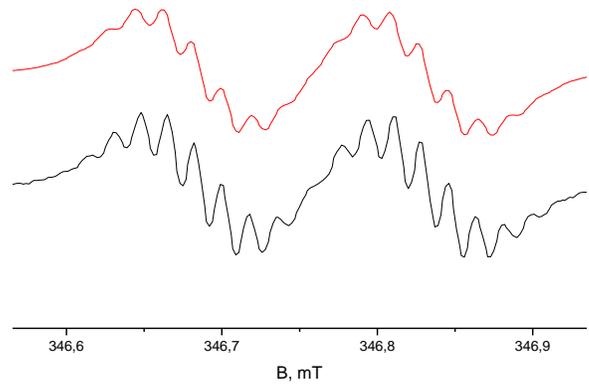
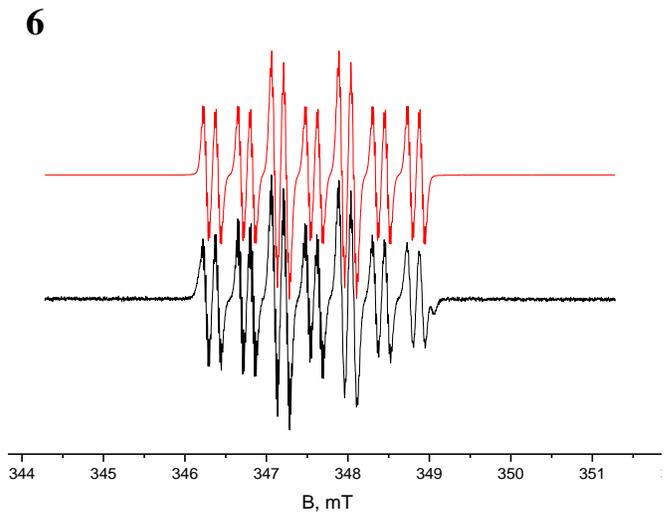
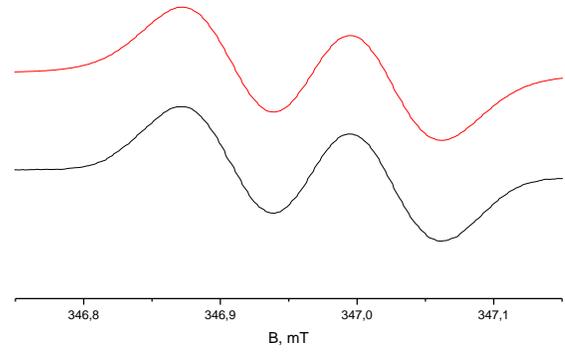
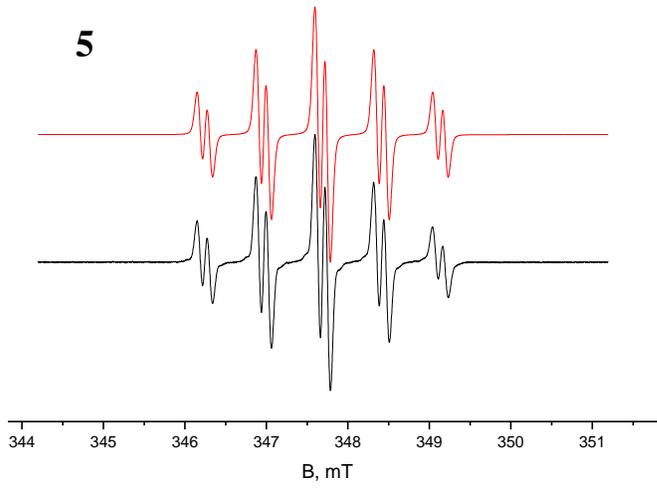


Рисунок 22. Экспериментальные ЭПР спектры и увеличенные вторые низкочастотные линии радикалов **4÷7** (черные кривые, зарегистрированы при комнатной температуре в дегазированном толуольном растворе) и моделированные спектры этих радикалов (красные кривые, Winsim v.0.96).

Магнитная восприимчивость микрокристаллических образцов новых радикалов **4÷7** исследовалась методом SQUID магнитометрии. Магнитное поведение нитронилнитроксидов **4** и **5** характеризуется достаточно сильными магнитными обменными взаимодействиями (рисунок 23).

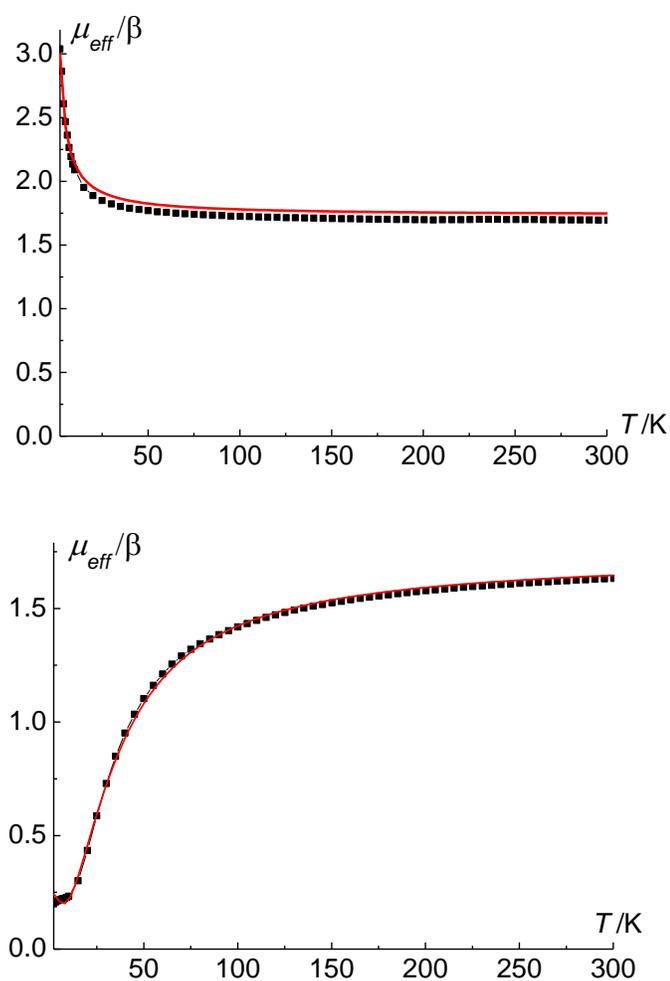


Рисунок 23. Температурные зависимости μ_{eff} нитронилнитроксильных радикалов **4** (вверху) и **5** (внизу).

Значение μ_{eff} радикала **4** составляет 1.70 μ_{B} при 300 К, что близко к теоретическому значению спина 1.73 μ_{B} для одного парамагнитного центра со спином $S = 1/2$ ($g = 2$). При понижении температуры с 300 до 50 К величина μ_{eff} практически не изменяется, после чего постепенно возрастает, достигая величины 3.04 μ_{B} при 2 К, тем самым указывая на доминирование ферромагнитных межмолекулярных обменных взаимодействий в твёрдом состоянии. Установленное поведение может быть связано с короткими межмолекулярными контактами (3.024 Å) атомов О нитроксила и атомов С цианогруппы, формально соединяющими радикалы **4** в обменные цепи. Рассматривая одномерную магнитную структуру равноотстоящих спинов $S = 1/2$, мы определили зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для радикала **4**, используя соотношение Боннера-Фишера [166], наилучшие параметры составили $C = 0.377 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ ($g = 2.0065$, $S = 1/2$), $J = +2.79 \pm 0.10 \text{ К}$ (рисунок 23).

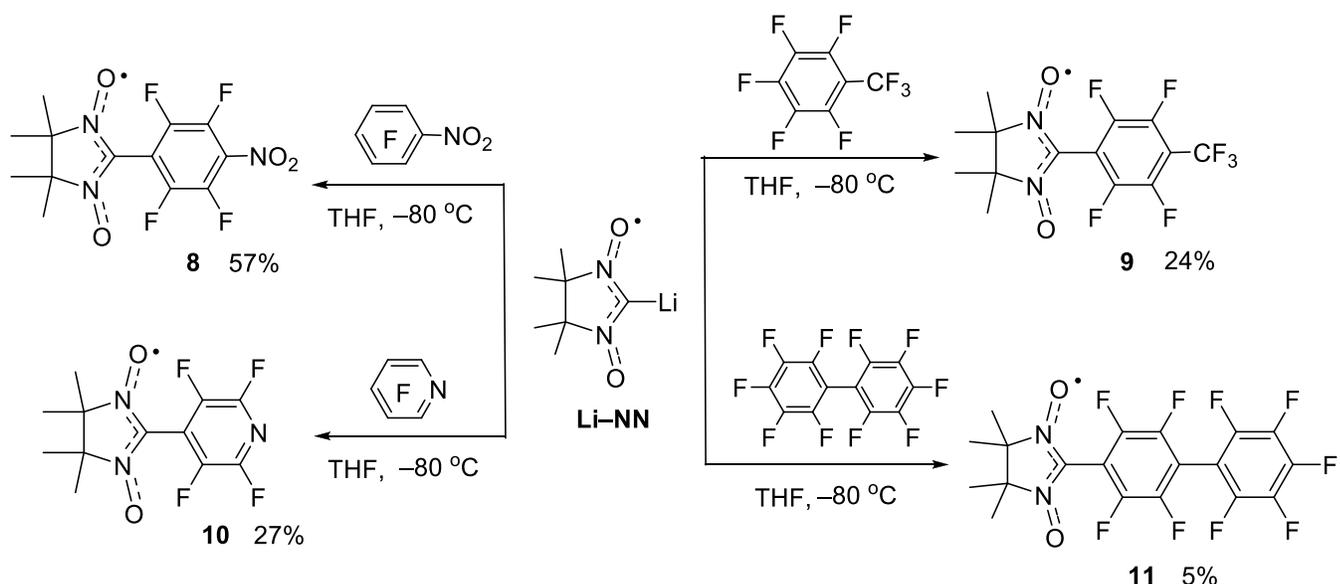
Значение μ_{eff} радикала **5** составляет 1.63 μ_{B} при 300 К и постепенно уменьшается до 0.20 μ_{B} при понижении температуры (рисунок 23), указывая на антиферромагнитные обменные взаимодействия. Анализ кристаллической упаковки **5** выявляет два типа коротких магнитно-значимых контактов: O1–O1 (3.272 Å) и O2–O2 (3.190 Å). Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ в этом случае подчиняется уравнению Хатфилда [167] для чередующихся цепочек спинов со следующим набором параметров: $J = -96.1 \pm 0.6 \text{ К}$ и $\alpha J = -40.4 \pm 0.1.9 \text{ К}$ при фиксированном значении $g = 2.006$.

В отличие от описанных характеристик нитронилнитроксилов **4** и **5**, температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) иминонитроксилов **6** и **7** не выявили заметных обменных взаимодействий, что хорошо согласуется с отсутствием коротких контактов между группами NO в кристаллической структуре этих радикалов.

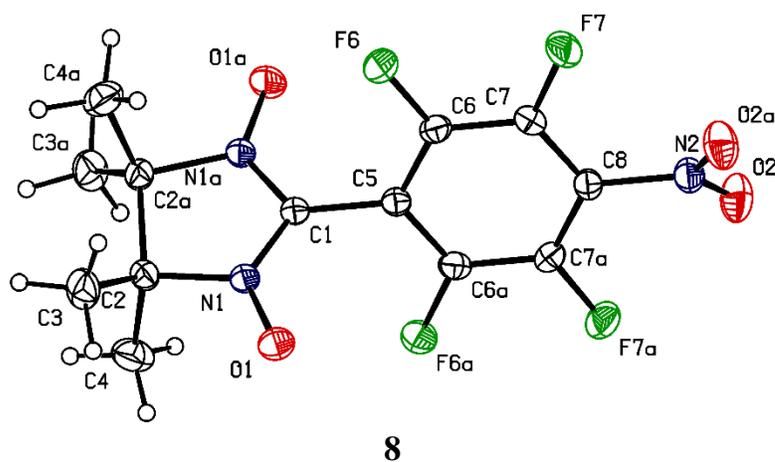
2.3 Развитие синтетического подхода, основанного на взаимодействии Li–NN с полифторированными электроноакцепторными аренами

Полученные результаты вдохновили нас на продолжение использования открытого подхода применительно к синтезу неизвестных ранее арилзамещенных нитронилнитроксилов. Плодотворность подхода была продемонстрирована, как в отношении полифторированных ароматических субстратов, так и гетероциклического аналога. Условия генерирования Li–NN и проведения реакции были аналогичны описанным выше для бензо- и фталонитрила. Во всех изученных случаях реакция протекала региоселективно с образованием единственного продукта (схема 60). Взаимодействие Li–NN с пентафторнитробензолом привело к 2-(4-нитро-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилу (**8**) с выходом 57%. В реакциях с участием пентафторпиридина и октафтортолуола были получены 2-(2,3,5,6-тетрафторпиридан-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (**9**) и 2-(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (**10**) с выходами 27 и 24% соответственно. В случае перфтордифенила выход 2-(перфторбифенил-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**11**) составил лишь 5% [3], при этом возвращаются исходные перфтордифенил и нитронилнитроксил.

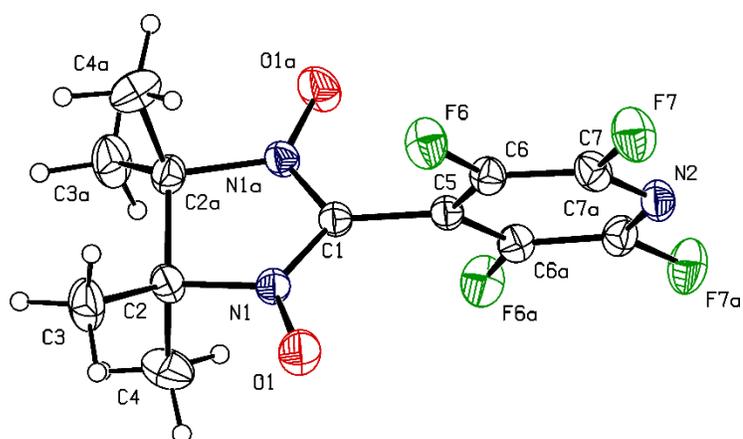
Схема 60



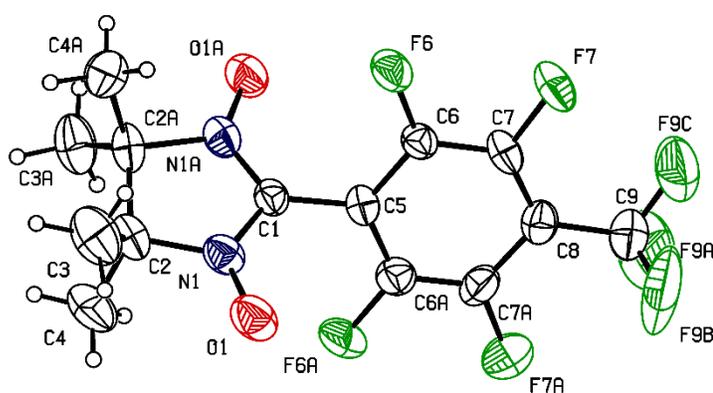
Строение нитронитроксилов **8–11** определено методом монокристаллической дифрактометрии** (рисунок 24). По данным РСА длины связей и углов между связями в этих нитронитроксилах находятся в пределах статистических значений; длины связей C–N и N–O в парамагнитном фрагменте – среднестатистические. Двугранные углы между плоскостями нитронитроксила и ароматических фрагментов находятся в пределах 57–70°.



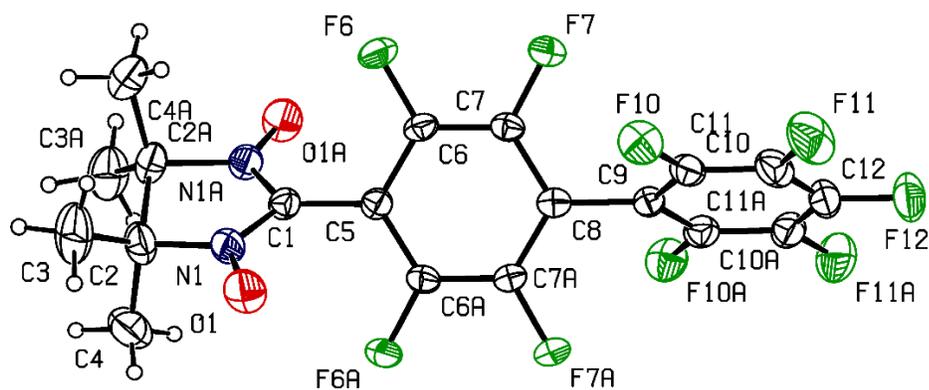
** Автор выражает благодарность Татьяне Валерьевне Рыбаловой за проведение рентгеноструктурного исследования.



9



10



11

Рисунок 24. Молекулярные структуры (ORTEP диаграмма с 30% эллиптической вероятностью) и нумерация атомов нитронитроксильных радикалов **8÷11**.

Спектры ЭПР разбавленных, не содержащих кислорода растворов веществ **8÷10** в хлороформе ($\sim 10^{-4}$ М) являются квинтетами триплетов, $g = 2.0060(1)$ (рисунок 25). Мы приписали квинтетное и триплетное расщепление соответственно двум эквивалентным атомам азота и двум эквивалентным атомам фтора, ближайших к

нитронилнитроксильному фрагменту. В случае нитроксила **11** в спектре ЭПР наблюдалась хорошо разрешенная подструктура линий квинтета. Спектр радикала **11** хорошо воспроизводится, если в ходе симуляции также учитывать сверхтонкое расщепление на 12 протонах четырех метильных групп и двух парах удаленных атомов фтора (таблица 9)^{††}.

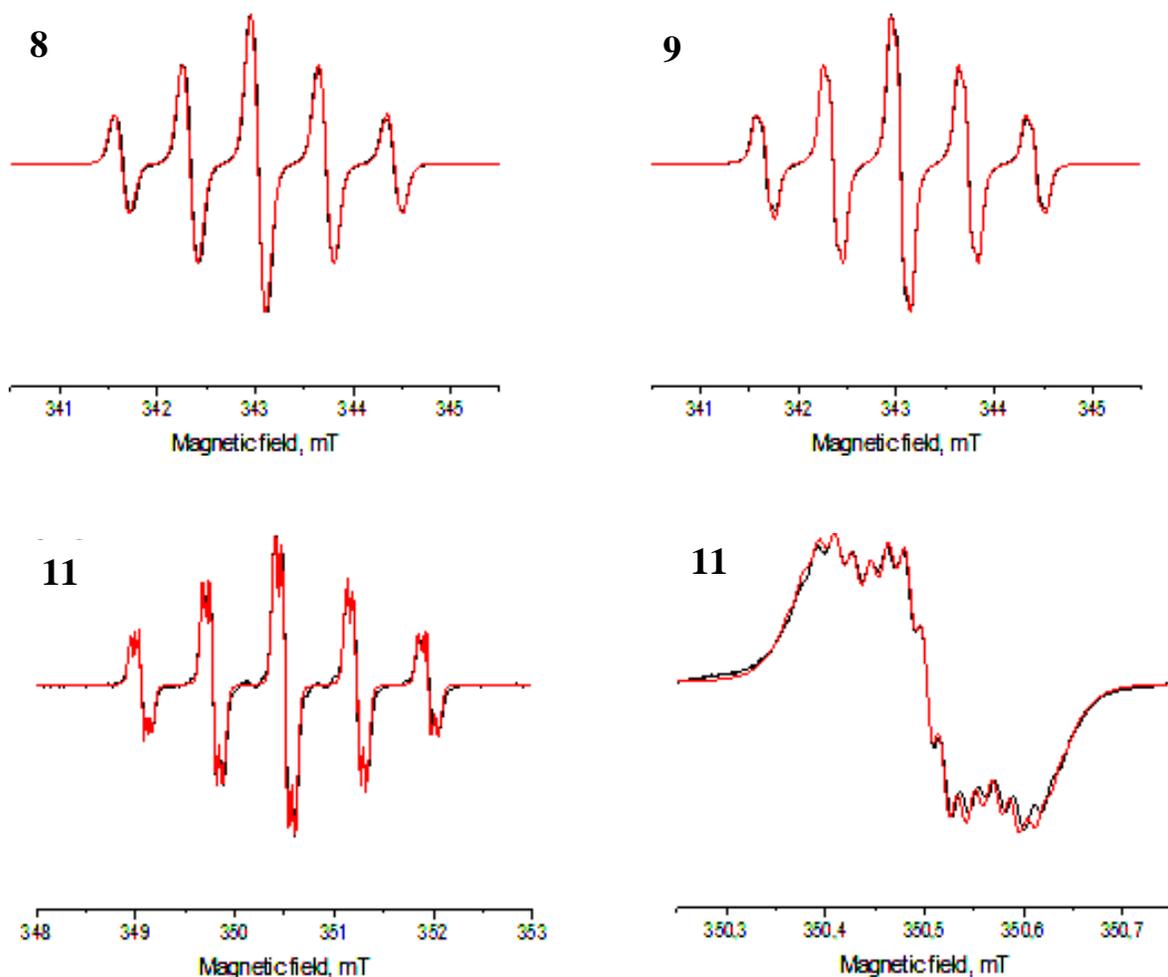


Рисунок 25. ЭПР-спектры разбавленных, не содержащих кислорода растворов в хлороформе радикалов **8**, **9** и **11** (весь спектр и центральная компонента). Линии черного цвета – экспериментальные спектры; линии красного цвета – численное моделирование с параметрами, заданными в Таблице 8.

^{††} Автор выражает благодарность к.х.н. Елене Васильевне Зайцевой за анализ образцов с использованием спектроскопии ЭПР.

Таблица 9. Параметры, использованные для моделирования ЭПР спектров.

Вещество	g_{iso}	$2A_N$, мТ	$2A_{Fortho}$, мТ
8	2.0060	0.71	0.07
9	2.0060	0.71	0.08
10	2.0060	0.71	0.07
11*	2.0061	0.73	0.07

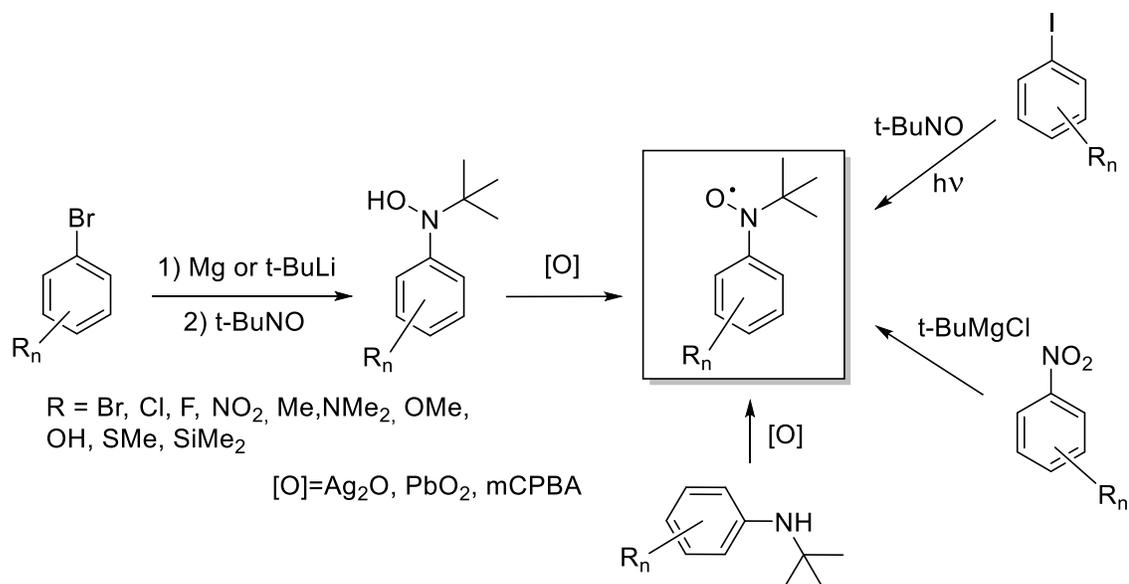
*Для моделирования ЭПР-спектра радикала **11** с высоким разрешением были использованы следующие величины констант СТВ: $2A_N = 0.73$ мТ; $2A_F = 0.07$ мТ; $12A_H = 0.015$ мТ; $2A_F = 0.02$; $2A_F = 0.015$ мТ.

Обобщая приведенную в разделах 2.1–2.3 совокупность экспериментальных результатов можно заключить, что продемонстрирована продуктивность использования литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила в качестве углерод-центрированного нуклеофильного синтона по отношению к перфторароматическими соединениями для получения полифторарил(гетарил)-замещенных нитронилнитроксилов. Установлено, что во всех случаях реакция реализуется как региоселективное замещение атомов фтора в *para*-положении относительно функциональной группы перфторированного субстрата. Вновь синтезированные радикалы стабильны, их парамагнитная природа и строение полностью охарактеризованы как в растворе, так и в твёрдом состоянии. В целом, полученные результаты открывают удобный и короткий путь к новым нитронилнитроксилам с функционализированными перфторарильными заместителями. Подобные радикалы как таковые, или как универсальные прекурсоры, могут быть полезными для применения в областях молекулярного магнетизма и материаловедения.

2.4 Новый подход к полифторированным *трет*-бутиларилнитроксилам

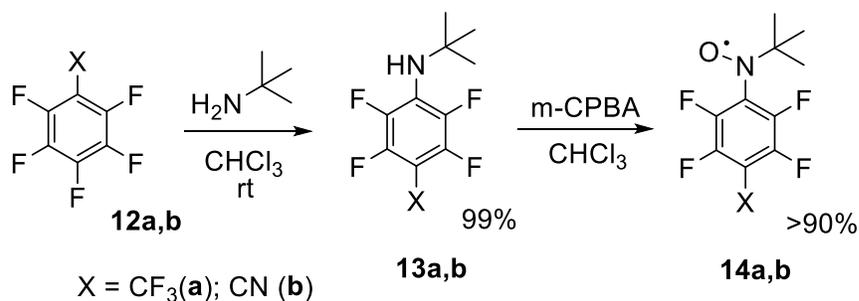
Общий способ получения *трет*-бутиларилнитроксилов заключается в окислении *трет*-бутилианилинов или фенилгидроксиламинов. Как правило, все начинается с реакции соответствующего ароматического металлоорганического соединения с 2-метил-2-нитрозопропаном, в результате чего получается *трет*-бутиларилгидроксиламин, который окисляют в целевой радикальный продукт, в каждом случае подбирая наиболее подходящий окислитель [7, 49]. Также, упоминаются подходы к генерированию целевых радикалов с использованием УФ-облучения соответствующих иодоаренов в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана, или взаимодействия нитроаренов с *трет*-бутилмагнийхлоридом (схема 61). Эти подходы нацелены именно на генерирование радикалов и не обеспечивают высоких выходов, следовательно, не имеют практического значения [67, 168]. Необходимо отметить главное слабое место имеющихся подходов, а именно – использование металлоорганического реагента на ключевой стадии реакции. Это существенно ограничивает выбор исходных субстратов, тем самым сокращает возможность структурно ориентированного дизайна целевых радикалов. Этот подход не может быть реализован для полигалогенированных соединений, а также функционализированных субстратов, содержащих активные в отношении реакций с металл-органикой заместители (например, карбоксильную, сложноэфирную, карбонитрильную группы).

Схема 61



Окрылённые успехом использования реакции литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с перфтораренами для синтеза полифторарил(гетарил)-замещенных нитронитроксилов мы обратили внимание на другой важный класс сопряжённых нитроксильных радикалов, а именно *трет*-бутиларилнитроксилов, и попытались предложить новый метод получения их полифторарилпроизводных, который также базировался бы на использовании ароматического нуклеофильного замещения атома фтора. Модельными исходными соединениями послужили активированные к ароматическому нуклеофильному замещению октафтортолуол **12a** и пентафторбензонитрил **12b**. С их использованием мы успешно связали воедино два превращения: на первом этапе – нуклеофильное замещение атома фтора исходном полифторарене под действием *трет*-бутиламина и на втором этапе – окисление полученного ариламина **13a,b** в целевое парамагнитное соединение (схема 62) [4].

Схема 62



Ранее было показано, что взаимодействие субстрата **12a** с первичными алкиламинами (MeNH_2 , $n\text{-BuNH}_2$, $t\text{-BuNH}_2$), а также субстрата **12b** с MeNH_2 в изопропанол протекает интервале температур $20\text{--}70^\circ\text{C}$ и за $20\text{--}90$ ч приводит к селективному замещению *para*-атома фтора *N*-алкильным фрагментом с образованием соответствующего пара-*N*-алкиламинопроизводного с $70\text{--}98\%$ выходом [169]. Ориентируясь на повышение выхода целевых продуктов и сокращение времени реакции мы заменили протонный растворитель изопропанол на хлороформ и осуществили взаимодействие субстратов **12a,b** с *tert*-бутиламином при комнатной температуре. В результате получили 4-(*tert*-бутиламино)гептафтортолуол (**12a**) и 4-(*tert*-бутиламино)тетрафторбензонитрил (**13b**) практически с количественным выходом (99% в каждом случае). Окисление анилинов **13a,b** проводили *meta*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-CPBA) при комнатной температуре и получили целевые радикалы **14a,b** в виде вязких красных масел с выходами $>90\%$. При хранении в условиях пониженной температуры ($-8 \div -15^\circ\text{C}$) в течение недели их характеристики оставались неизменными, что подтверждало долгоживущую природу вновь синтезированных радикалов.

Спектры ЭПР разбавленных $\sim 10^{-4}$ М растворов радикалов **14a,b** в хлороформе представляют собой триплеты: $g = 2.0057(2)$; $A_N = 1.33$ мТл для **14a** и 1.31 мТл для **14b** (рисунок 26). В случае нитроксила **14a** наблюдалась тонкая подструктура компонентов триплета, которая удовлетворительно симулировалась при использовании следующего набора констант СТВ: $A_{9\text{H}} = 0.02$ мТл, $A_{2\text{Fortho}} = 0.12$ мТл, $A_{2\text{Fmeta}} = 0.06$ мТл.

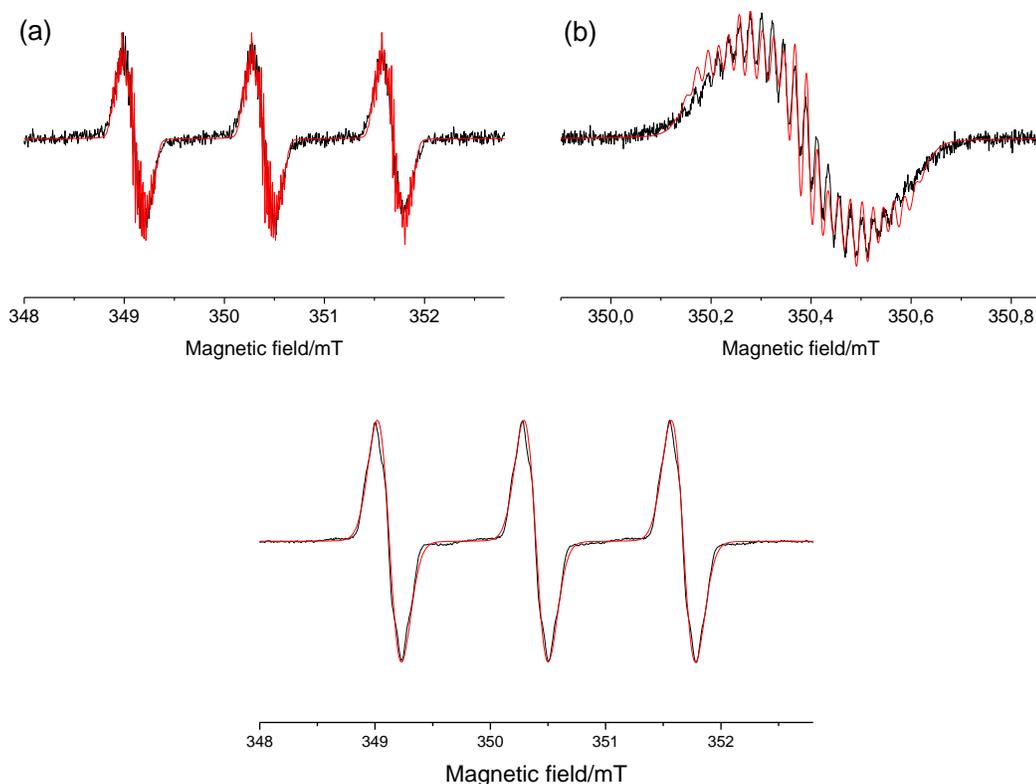


Рисунок 26. Экспериментальные (черная кривая) и рассчитанные (красная кривая) спектры ЭПР **14a** (a – весь спектр, b – центральная компонента) и **14b**.

Многочисленной кристаллизацией из холодного гексанового раствора удалось получить монокристаллы радикала **14a** и определить его молекулярную и кристаллическую структуру с помощью РСА (рисунок 27). Радикал **14a** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $R\bar{v}ca$, длины связей *трет*-бутилнитроксильного фрагмента полностью согласуются с таковыми у ранее описанных радикалов этого семейства. Нитроксильная группа в радикале **14a** развёрнута относительно ароматического кольца на большой угол ($\sim 68^\circ$), по-видимому, из-за наложения стерического отталкивания между *трет*-бутильной группой и *орто*-атомами фторами фениленового фрагмента, а также из-за электростатического отталкивания диполей C–F и N–O связей. В связи с этим следует отметить, что аналогичный двугранный угол в нефторированных *трет*-бутилфенилнитроксилах вдвое меньше по величине, экспериментальные значения укладываются в диапазон $23\text{--}32^\circ$. Эти значения согласуются с рассчитанной

величиной угла 32° (МО, B3LYP/6-31G) для минимума теплоты образования модельного радикала – (*N*-*трет*-бутил)фенилнитроксила [170].

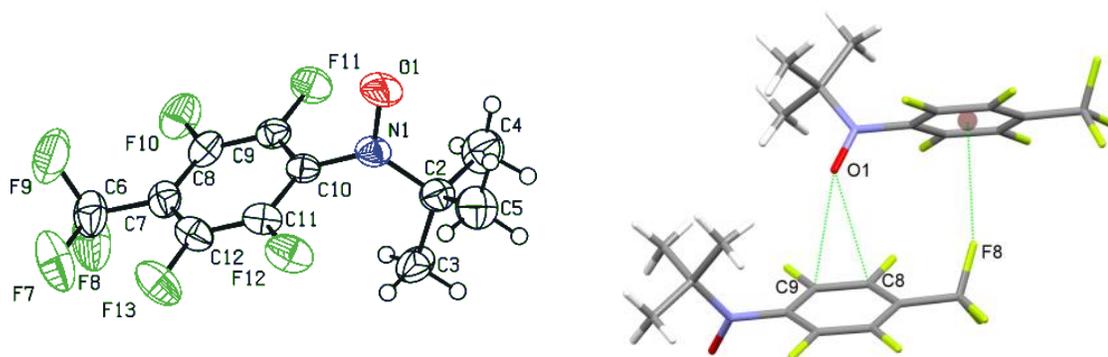


Рисунок 27. Молекулярное строение и фрагмент кристаллической структуры 4-(*N*-*трет*-бутил(оксил)амино)гептафтортолуола **14a** (термические эллипсоиды приведены с 50% вероятностью).

Анализ кристаллической упаковки нитроксила **14a** выявил взаимодействия C–F_{CF₃...}π с расстояниями F...C_g и D_{pln}, равными 3.069(2) и 3.049 Å соответственно, и короткими контактами ONO...C 3.101(3) и 3.130(3) Å (рисунок 27), которые формально связывают молекулы в цепочки вдоль оси *b*. Цепочки, в свою очередь, упакованы в слои, параллельные плоскости (*a*, *b*) с контактами F...F, равными 2.650(2) Å, то есть короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов фтора (2.92 Å) [171].

2.5 Синтез, строение и свойства гетероспиновых комплексов на основе координации Cu(II) с трет-бутилполифторарилнитроксилами

Высокая кинетическая устойчивость фторированных нитроксилов типа **14** открывает возможности их использования для координации с металлами в гетероспиновых комплексах. Взаимодействие акцепторной матрицы Cu(hfac)₂ с впервые синтезированными нитроксилами **14a,b** в хлороформе привело к

образованию комплексов состава 1:2, содержащих гетероспиновые кластеры ($>N-O$)₂Cu [4].

По данным РСА в комплексах [Cu(hfac)₂(**14a**)₂] и [Cu(hfac)₂(**14b**)₂] центрально-симметричный ион меди образует квадратную бипирамиду с аксиальными позициями, занимаемыми атомами кислорода нитроксильных радикалов (рисунок 28).

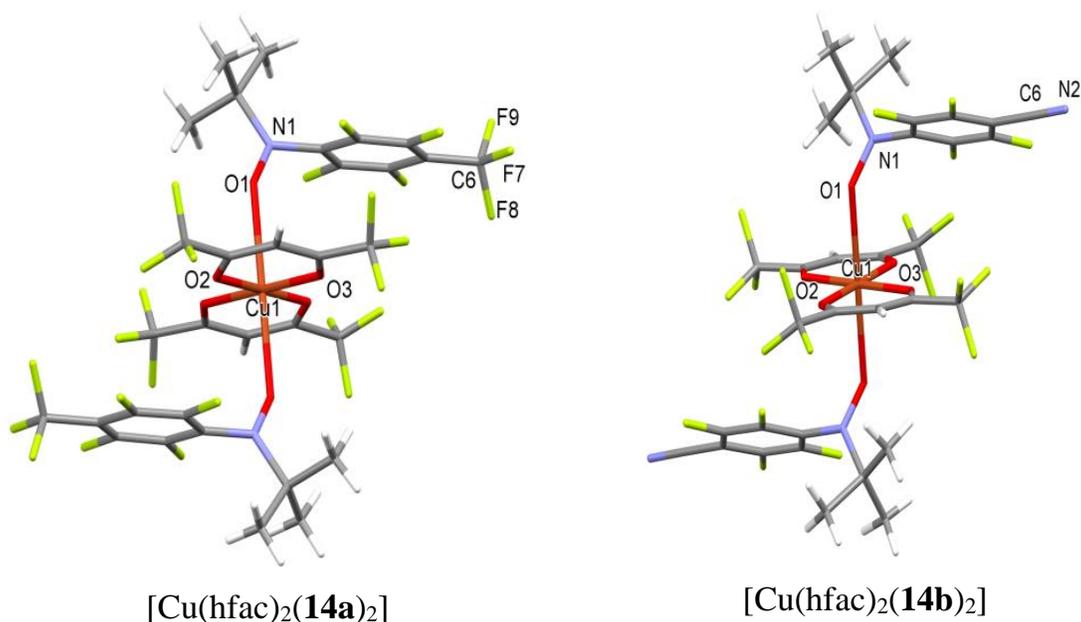


Рисунок 28. Строение гетероспиновых комплексов. Аксиальные расстояния Cu–O составляют 2.398(4), 2.411(5) Å для [Cu(hfac)₂(**14a**)₂]; 2.452(4) Å для [Cu(hfac)₂(**14b**)₂]. Экваториальные расстояния Cu–O_{hfac} в обоих комплексах не превышают 1.946(3) Å.

Следует отметить, что координация Cu(hfac)₂ с радикалом **14b** реализуется по атому кислорода нитроксильной группы, а не по атому азота карбонитрильной функции. Ориентируясь на дальнейший дизайн гетероспиновых комплексов, мы провели реакцию Cu(hfac)₂ с амином **13b**, предшествующим нитроксиду **14b** (схема 62). Данные РСА полученного таким способом комплекса [Cu(hfac)₂(**13b**)₂] свидетельствуют, что в этом случае именно карбонитрильная группа координируется с ионом меди, образуя центрально-симметричный моноядерный комплекс, в котором атомы азота карбонитрильной группы

занимают аксиальные положения (рисунок 29). Это означает, что карбонитрильная группа в радикале **14b**, и его структурных аналогах различающихся числом и положением атомов фтора, потенциально может быть вовлечена в координацию, как и нитроксильная группа, что даёт надежду на построение комплексов цепочечно-полимерной структуры.

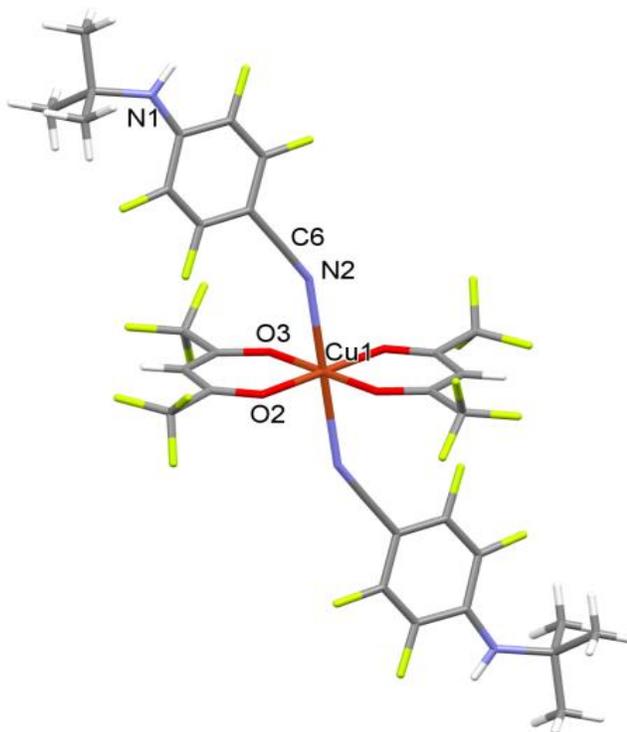


Рисунок 29. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{13b})_2]$, расстояние Cu–N 2.534 (3) Å

Измерения температурных зависимостей эффективного магнитного момента комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14a})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14b})_2]$ свидетельствуют о ферромагнитном внутримолекулярном обменном взаимодействии неспаренных электронов катиона металла и парамагнитных лигандов ($J_{\text{Cu-R}}$ достигает 53 cm^{-1} , рисунок 30). Это, в свою очередь, согласуется с данными РСА об аксиальной координации нитроксильных групп и иона Cu^{2+} , которая обеспечивает ортогональную ориентацию спинов в обменном кластере (рисунок 28).

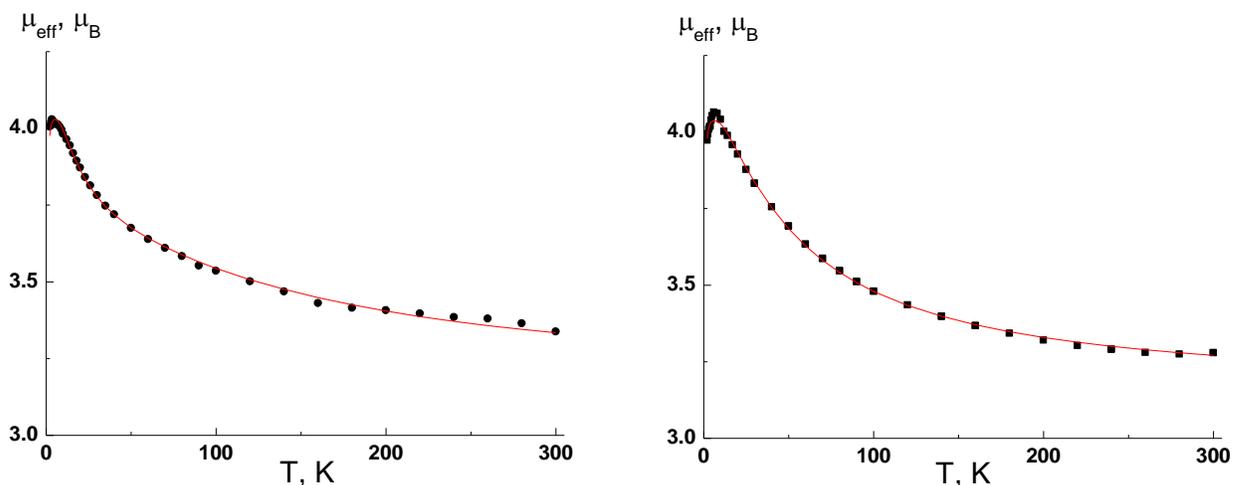


Рисунок 30. Экспериментальные и рассчитанные зависимости эффективного магнитного момента от температуры для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14a})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14b})_2]$.

Результаты исследования комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14a})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14b})_2]$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии приведены на рисунках 31 и 32^{††}. Они показали, что синтезированные комплексы устойчивы при нагревании как минимум до 100 °С. Более того, при этой температуре комплексы количественно возгоняются с образованием кристаллов, структура которых по данным РСА идентична таковой до возгонки.

^{††} Автор выражает благодарность к.х.н. Инне Казимировне Шундриной за изучение образцов методами сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

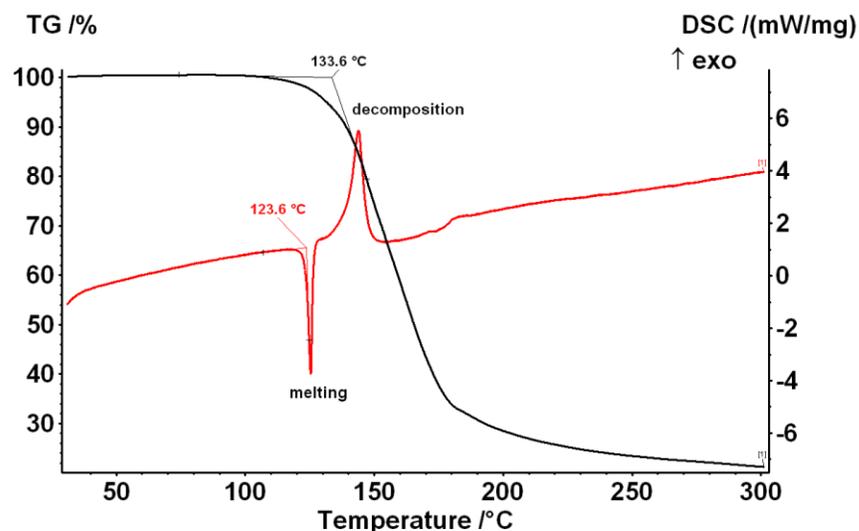


Рисунок 31. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14a})_2]$.

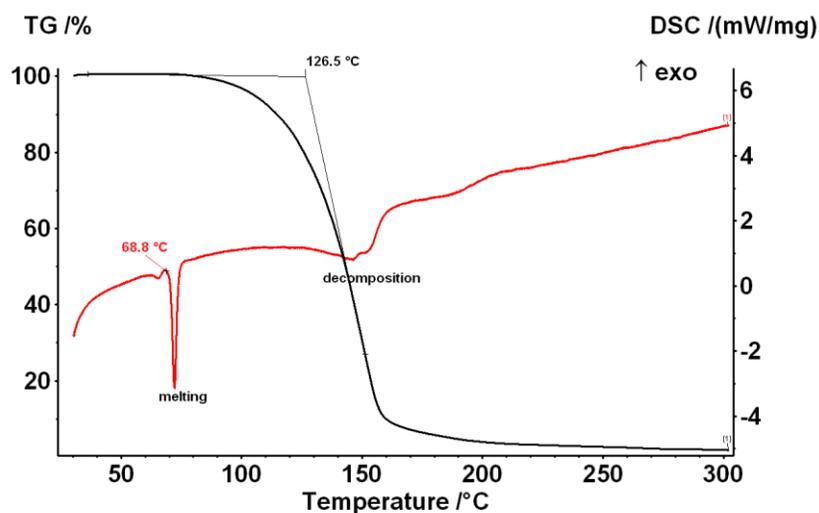
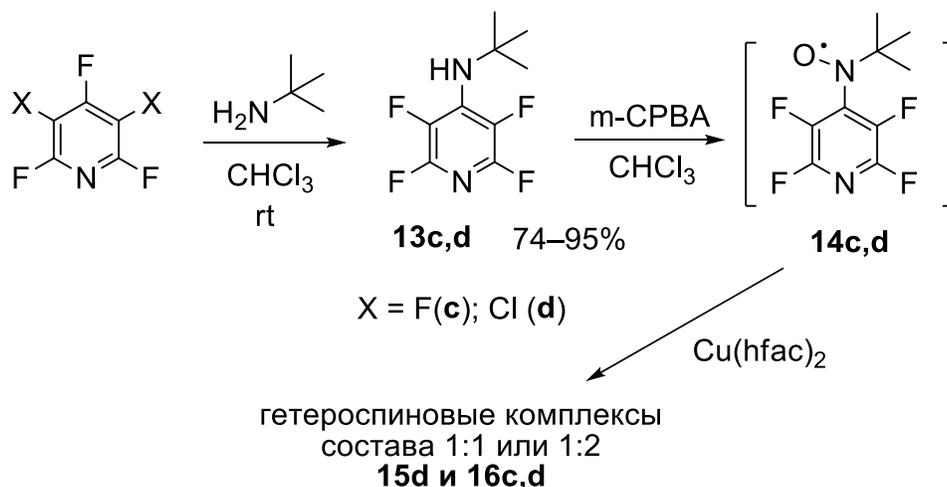


Рисунок 32. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14b})_2]$.

Мы попытались развить успех примененного нами подхода в направлении синтеза гетарил-замещенных нитроксидов. Для этого в реакцию с *трет*-бутиламином с последующим окислением вводили полигалогенированные пиридины, а именно, перфторпиридин и 3,5-дихлор-2,4,6-трифторпиридин (Схема 63). Промежуточные амины **13c,d** были выделены и полностью

охарактеризованы. Продукты их окисления – нитроксилы **14c,d** в ходе множественных попыток их выделения разлагались. Однако, при взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксилами **14c,d**, а точнее при добавлении $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ к хроматографической фракции, содержащей **14c** или **14d**, образовывались комплексы, имеющие молекулярное строение и состав 1:2 или цепочно-полимерное строение с мотивом голова-хвост.

Схема 63



Комплексы **15d** (состав 1:1) и **16c,d** (состав 1:2) удалось получить в виде качественных кристаллов, что позволило определить их молекулярную и кристаллическую структуру. Во всех комплексах по данным рентгеноструктурного исследования реализуется аксиальная координация парамагнитного лиганда с расстояниями $\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu}$, равными 2.422 и 2.456 Å в комплексе **15d**, 2.405 Å в **16c** и 2.420 Å в **16d** (рисунок 33 и 34). Молекулярные комплексы **16c,d** количественно возгоняются с образованием кристаллов, структура которых по данным РСА идентична таковой до возгонки. В настоящее время комплексы тщательно изучаются на предмет выявления характеристик процессов переноса комплексов через газовую фазу и выявления присущих им магнитных свойств.

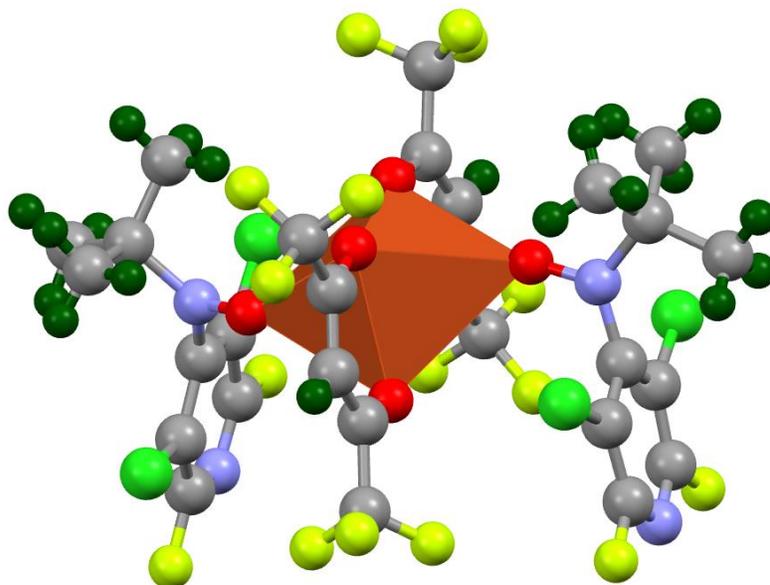


Рисунок 33. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14d})_2]$ – $\mathbf{15d}$.

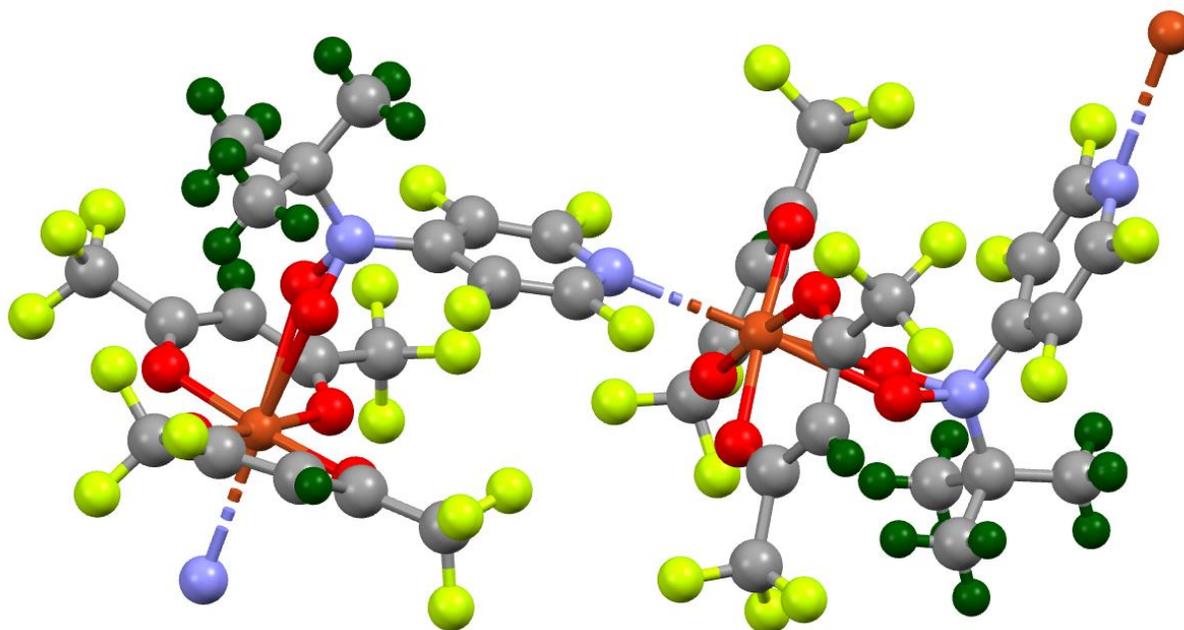


Рисунок 34. Фрагмент цепи комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14c})]$ – $\mathbf{16c}$.

Таким образом, результаты, представленные в разделах 2.4 и 2.5 позволяют утверждать, что использование нуклеофильного замещения атома галогена в полифторированных акцепторных аренах под действием *трет*-бутиламина с

последующим окислением образующихся *трет*-бутилполифторариламинов является самым короткими и удобным подходом, позволяющим синтезировать к *трет*-бутилполифторарилнитроксилы с выходами близкими к количественному. Следует особо отметить гораздо бóльшую устойчивость вновь полученных радикалов по сравнению с их нефторированными аналогами, а также высокую температурную стабильность образующихся из них гетероспиновых комплексов. Эти качества определяют перспективу направленного дизайна новых магнитных материалов на основе комплексов металлов с фторированными радикалами как устойчивых при обычных условиях ферромагнетиков с высокими критическими температурами для использования, например, в устройствах хранения и манипулирования информацией.

Подводя итог проведенному исследованию в целом можно сделать заключение, что нами разработаны новые короткие и продуктивные способы получения арилзамещенных нитронилнитроксидов и *трет*-бутилариленнитроксидов, основанные на использовании в качестве ключевой реакции нуклеофильного замещения атома фтора в полифторированных ароматических субстратах. Все полученные парамагнетики характеризуются высокой устойчивостью. Их строение надежно установлено с использованием данных РСА, спектральных и аналитических методов, радикальные свойства изучены методами ЭПР и магнетометрии.

Глава 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C записаны на спектрометрах Bruker Avance-300 (300.13 МГц для ^1H , 282.25 МГц для ^{19}F , 75.47 МГц для ^{13}C), Avance-400 (400.13 МГц для ^1H , 100.62 МГц для ^{13}C) и DRX-500 (125.76 МГц для ^{13}C) в CDCl_3 , химические сдвиги приведены в δ -шкале относительно внутреннего стандарта примеси протонсодержащего растворителя или C_6F_6 . ИК спектры зарегистрированы на приборе Bruker Vector-22 для образцов таблетированных в KBr или в тонком слое. УФ-спектры соединений получены на приборе Carry-5000 (Varian) (для раствора с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М в EtOH, длина оптического пути 0.5 см). Элементный анализ выполнен на анализаторе Euro EA 3000. Температуры плавления измеряли на приборе Metler Toledo FP900. Данные рентгеноструктурного анализа получены с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker Карра Apex II, излучение Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Поправки на поглощение применены с использованием программ SADABS [172]. Структуры решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов с полной матрицей для всех F 2 в анизотропном приближении (кроме атомов H) с использованием набора программ SHELX-97 [173]. Анализ геометрии и межмолекулярных взаимодействий для радикалов и их комплексов с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ проводился с использованием программы PLATON [174]. Дополнительные кристаллографические данные можно получить бесплатно через <http://www.ccdc.cam.ac.uk/cgi-bin/catreq.cgi> или в Кембриджском центре кристаллографических данных, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Великобритания; факс: (+44) 1223 336 033; или по электронной почте: deposit@ccdc.cam.ac.uk. ЭПР спектры получены в разбавленных бескислородных растворах при комнатной температуре, для радикалов **1**, **3–7**: с помощью спектрометра Bruker EMX в толуоле (концентрация $\sim 10^{-6}$ М); для радикалов **8–11**, **14a–14d**: с помощью спектрометра Bruker X Band (9 ГГц) Elexys E 540 в хлороформе (концентрация $\sim 10^{-4}$ М). Моделирование линий спектра ЭПР раствора осуществляли с использованием программ Winsim v. 0.96 или Easy Spin соответственно. Магнитные

измерения поликристаллических образцов были выполнены с помощью СКВИД магнитометров Quantum Design MPMSXL (1, 3, 15a, 15b) и Quantum Design MPMS-5 (4–7) в диапазоне температур 2–300 °К с магнитным полем 5кЭ. Эффективный магнитный момент рассчитывался по формуле $\mu_{\text{eff}}(T) = [(3k/NA\mu_B^2)\chi T]^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$. Измерения термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) проводили на приборе NETZSCH STA 409 при скорости нагрева 10 °С/мин при потоке He 30 мл/мин. Калибровку температуры и теплового потока проводили в соответствии со стандартом ISO 11357-1 по температурам и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ из калибровочного набора из NETZSCH (C₆H₅CO₂H (99,5%), RbNO₃ (99,99%), In (99,99%), Sn (99,99%), Bi (99,9995%), Zn (99,999%). Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

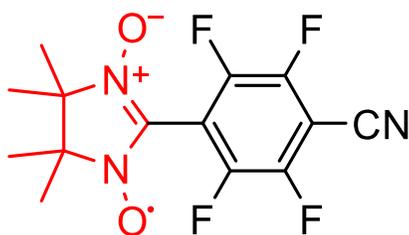
Тетрагидрофуран очищали кипячением над КОН с последующей отгонкой и финальной перегонкой из раствора динатрийбензофенона при атмосферном давлении в токе аргона непосредственно в реакционный сосуд. Жидкий аммиак очищали растворением в нём металлического натрия с последующей перегонкой в охлаждаемый до -70°С реакционный сосуд. Прочие растворители – гексан, хлористый метилен, хлороформ, этилацетат, этанол – очищали перегонкой. Гептан квалификации ХЧ использовали без предварительной очистки. 4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил получали из 2-нитропропана по известной методике [91]. Бис(гексафторацетилацетонат)меди-(II) Cu(hfac)₂ получен по литературной методике [175]. Другие реактивы были коммерчески доступны и использовались без дополнительной очистки.

Колоночная хроматография выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60 0.063-0.2 мм. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках «Sorbifil», проявление – УФ излучение.

**Взаимодействие литиевого производного нитронил нитроксила с
перфтораренами (Общая методика)**

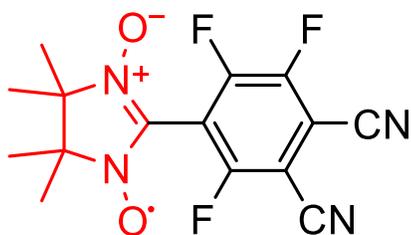
К интенсивно перемешиваемому в атмосфере аргона при $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (314 мг, 2.0 ммоль) в ТГФ (25 мл) добавили 1.0 М раствор $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (2.2 мл, 2.2 ммоль) в ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10-15 мин, затем добавили раствор перфторарена (2.2 ммоль) в ТГФ (5 мл) и продолжили перемешивание, контролируя протекание реакции с помощью ТСХ (Silufol F_{254} , элюент EtOAc) до прекращения изменений в картине ТСХ. Охлаждение прекратили, после достижения комнатной температуры реакционную смесь привели в контакт с атмосферой. Колоночной хроматографией (SiO_2 , колонка 3×20 см, элюент CH_2Cl_2) получили ярко окрашенные фракции радикалов, которые концентрировали при комнатной температуре до объема ~ 5 мл. Затем добавляли *n*-гептан, и выдерживали при температуре $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 ч для медленной кристаллизации радикального продукта.

2-(4-Циано-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (1).



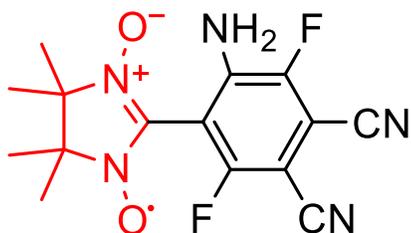
Выход 225 мг (34%), темно-фиолетовые кристаллы, т.пл. $195.7-196.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 436, 476, 538, 661, 712, 872, 914, 968, 989, 1030, 1070, 1142, 1176, 1265, 1300, 1373, 1431, 1452, 1466, 1504, 2247 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2937, 2989, 3001, 2437. УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 559 (2.50), 388 (3.65), 303 (4.26), 227 (3.19). УФ-спектр (KBr) λ_{max} , нм: 561, 402, 312, 225. Найдено, %: С, 50.75; Н, 3.73; F, 23.02; N, 12.62. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_2$ (330.26). Вычислено, %: С, 50.91; Н, 3.66; F, 23.01; N, 12.72.

2-(3,4-Дициано-2,5,6-трифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (4).



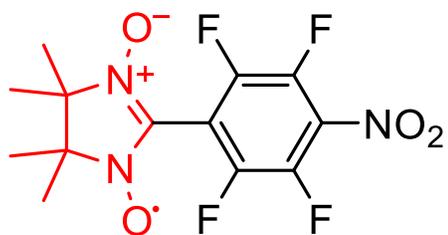
Выход 101 мг (15%), темно-зеленые кристаллы, т.пл. 166.9–167.2 °С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 430, 447, 474, 501, 542, 611, 629, 667, 694, 746, 781, 870, 899, 941, 955, 982, 1065, 1070, 1138, 1173, 1223, 1277, 1379, 1431, 1458, 1481, 1527, 1504, 1585, 1624, 1732, 2243 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2569, 2631, 2854, 2928, 2947 3005, 3425; УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{\max} нм ($\lg \epsilon$): 560 (2.37), 402 (3.32), 306 (4.21), 230 (4.19), 203 (4.45); УФ-спектр (KBr) λ_{\max} нм: 425, 331, 307, 245, 233, 212. Найдено, %: С, 53.50; Н, 3.25; F, 16.97; N, 16.74. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ (337.28). Вычислено, %: С, 53.42; Н, 3.59; F, 16.90; N 16.61. Найдено: m/z 337.0912 [M^+]. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$ Вычислено: 337.0907.

2-(2-Амино-4,5-дициано-3,6-дифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (5).



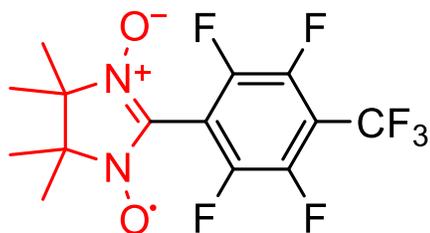
Выход 134 мг (20%), темно-зеленые кристаллы, т.пл. 179.5–179.8 °С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 422, 436, 476, 501, 546, 615, 661, 673, 690, 761, 870, 895, 931, 947, 980, 1059, 1111, 1140, 1153, 1173, 1228, 1271, 1294, 1321, 1373, 1402, 1439, 1466, 1500, 1566, 1630, 1761, 2231 (CN), 2249 (CN), 2632, 2717, 2854, 2928, 2995, 3014, 3226, 3336; УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{\max} нм ($\lg \epsilon$): 561 (2.58), 350 (3.92), 316 (4.08), 266 (4.41), 234 (4.33), 204 (4.16); УФ-спектр (KBr) λ_{\max} нм: 401, 350, 269, 213, 211. Найдено, %: С, 52.64; Н, 3.85; F, 11.81; N, 20.25. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_5\text{O}_2$ (334.11) Вычислено, %: С, 53.89; Н, 4.22; F, 11.37; N, 20.95. Найдено: m/z 334.1108 [M^+]. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено: 334.1110.

2-(4-Нитро-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (8).



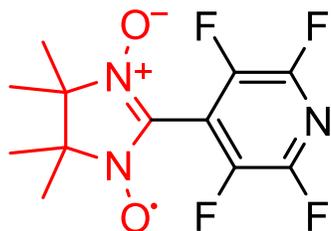
Выход 200 мг (57%), коричневые кристаллы. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 417, 446, 476, 538, 608, 712, 768, 785, 804, 874, 972, 999, 1011, 1086, 1142, 1176, 1217, 1265, 1356, 1375, 1389, 1429, 1456, 1486, 1551, 1576, 1626, 2413, 2858, 2931, 2947, 3001, 3442. УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{\max} нм ($\lg \epsilon$): 555 (2.70), 373 (3.5), 318 (4.13), 204 (4.08). Найдено: 350.0758 [M^+]. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{F}_4$. Вычислено: 350.0759.

2-(4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (9).



Выход 90 мг (24%), фиолетовые кристаллы. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 409, 503, 536, 602, 677, 706, 719, 874, 970, 999, 1028, 1140, 1155, 1180, 1217, 1265, 1331, 1377, 1390, 1433, 1468, 1495, 1551, 1606, 1662, 2991, 3014, 3441. УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{\max} нм ($\lg \epsilon$): 553 (2.66), 373 (3.77), 294 (4.04), 203 (4.01); Найдено: 373.0783 [M^+]. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_7$. Вычислено: 373.0782.

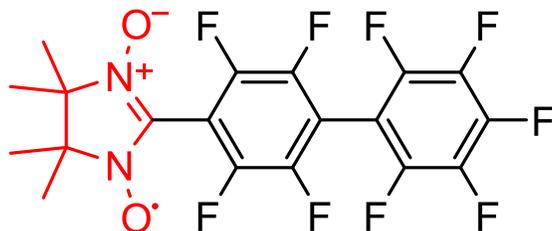
2-(2,3,5,6-Тetraфторпиридин-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (10).



Выход 83 мг (27%), фиолетовые кристаллы. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 453, 538, 567, 646, 696, 715, 868, 958, 972, 993, 1018, 1136, 1169, 1252, 1271, 1375, 1427, 1450, 1475, 1487, 1547, 1655, 1849, 2993, 3437. УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{\max} нм ($\lg \epsilon$): 551

(2.64), 371 (3.89), 288 (4.04), 202 (3.86). Найдено: 306.0865 [M⁺]. C₁₂H₁₂O₂N₃F₄.
Вычислено: 306.0860.

2-(Перфторбифенил-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (11).



Выход 24 мг (5%), фиолетовые кристаллы. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, см⁻¹: 540, 706, 733, 870, 964, 984, 997, 1043, 1134, 1173, 1223, 1267, 1377, 1429, 1487, 1508, 1527, 1595, 1659, 2943, 2995, 3442. УФ-спектр (C₂H₅OH) λ_{\max} нм (lg ε): 549 (2.83), 370 (3.77), 281 (4.10), 237 (4.15), 202 (4.23). Найдено: 471.0747 [M⁺]. C₁₉H₁₂F₉N₂O₂. Вычислено: 471.0750.

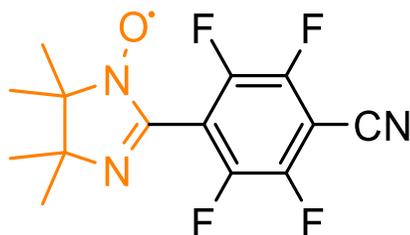
Взаимодействие 2-(3,4-дициано-2,5,6-трифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (4) с жидким аммиаком

Аммиак конденсировали в колбу, содержащую нитронилнитроксил **4** (50 мг, 0.15 ммоль) и оставляли реакционную смесь перемешиваться при температуре испарения аммиака. После испарения аммиака получили тёмно-зелёные кристаллы 2-(2-амино-4,5-дициано-3,6-дифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**5**). Выход 50 мг (99%).

Синтез имионитроксидов (Общая методика)

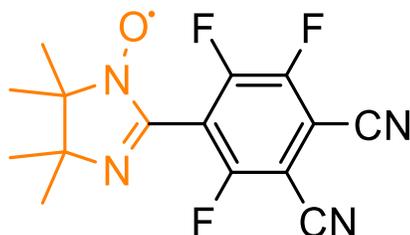
Смесь нитронилнитроксила **1** или **4**, **5** (0.50 ммоль), NaNO₂ (42 мг, 0.60 ммоль), CHCl₃ (14 мл), AcOH (5 мл) и воды (0.8 мл) перемешивали ~30 мин до полного исчезновения исходного радикала (контроль ТСХ). Реакционную смесь нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO₃, затем добавили MnO₂ (10 мг, 0.12 ммоль). Органический слой отделяли, сушили над безводным MgSO₄, фильтровали через слой Al₂O₃ (2 × 5 см, элюент EtOAc), упаривали при пониженном давлении и комнатной температуре. К остатку добавляли смесь *n*-гептана (5 мл) и CH₂Cl₂ (5 мл) и оставляли для медленной кристаллизации имионитроксила.

4-(4,4,5,5-Тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-2,3,5,6-тетрафторбензонитрил (3).



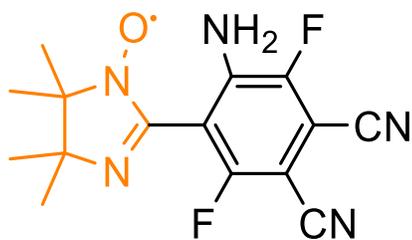
Выход 146 мг (93%), оранжевые кристаллы, т.пл. 130.9–131.6 °С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 478, 575, 625, 658, 685, 733, 744, 789, 868, 908, 943, 989, 1061, 1146, 1211, 1246, 1263, 1333, 1369, 1379, 1452, 1502, 1583, 1643, 1668, 2249, 2648, 2688, 2874, 2933, 2945, 2993, 3198, 3225, 3354, 3456. УФ-спектр ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{\max} нм ($\lg \epsilon$): 398 (3.00), 268 (4.19), 232 (4.23). УФ-спектр (KBr) λ_{\max} нм: 398, 297, 228. Найдено, %: С, 52.98; Н, 4.05; F, 24.15; N, 13.31. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}$ (334.11). Вычислено, %: С, 53.51; Н, 3.85; F, 24.18; N, 13.37.

4-(4,4,5,5-Тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-3,5,6-трифторфталонитрил (6).



Выход 70 мг (78%), оранжевые кристаллы, т.пл. 58.3°С (плавится с разложением). ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 413, 428, 447, 496, 527, 561, 586, 633, 673, 717, 744, 802, 866, 935, 955, 970, 1047, 1101, 1146, 1211, 1236, 1265, 1302, 1375, 1398, 1470, 1495, 1572, 1630, 2233 (CN), 2642, 2704, 2872, 2985, 3203, 3319, 3439. УФ-спектр (KBr) λ_{\max} нм: 355, 278, 245, 214. Найдено: 321.0954 [M^+]. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}$. Вычислено: 321.09.

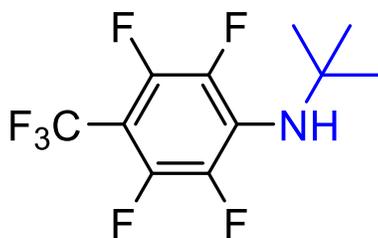
4-(4,4,5,5-Тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-5-амино-3,6-дифторфталонитрил (7).



Выход 85 мг (95%), оранжевые кристаллы; т.пл. 187.2°C (плавится с разложением). ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 446, 498, 527, 561, 586, 633, 673, 717, 868, 937, 955, 1049, 1146, 1211, 1238, 1265, 1304, 1375, 1400, 1419, 1470, 1495, 1541, 1572, 1630, 2233 (CN), 2872, 2941, 2985, 3203, 3234, 3319, 3441. УФ-спектр (KBr) λ_{\max} нм: 608, 346, 275, 242, 217. Найдено: 319.1237 [MН⁺]. C₁₅H₁₅F₂N₅O. Вычислено: 319.1239.

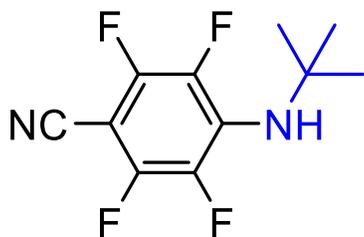
Взаимодействие *трет*-бутиламина с перфтораренами

4-(*трет*-Бутиламино)гептафтортолуол (13а) [169]. Смесь *трет*-бутиламина (146 мг, 2.0 ммоль) и перфторарена (236 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч (контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ, элюент *n*-гексан). Флэш-хроматография (SiO_2 , колонка 3×4 см, элюент CHCl_3) после удаления растворителя даёт чистый продукт **13а**.



Выход 287 мг (99%), бесцветные кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.07 (с, 1H), 1.37 (с, 9H). Спектр ^{13}C ЯМР (125.76 МГц, CDCl_3 , δ): 144.94 (д.м, $J=254.7$ Гц, 2C) 137.86 (д.м, $J=239.3$ Гц, 2C), 130.22 (т.т, $J_1=12.5$ Гц, $J_2=3.2$ Гц, 1C) 121.52 (кв, $J=272.4$ Гц, 1C), 97.04-98.08 (м, 1C), 53.76 (с, 1C), 30.46 (т, $J=3.7$ Гц, 3C). Спектр ^{19}F ЯМР (282.25 МГц, CDCl_3 , δ): 109.58 (т, $J=20.6$ Гц, 3F), 21.09-21.48 (м, 2F), 10.67 (д, $J=15.9$ Гц, 2F). ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3433, 2978, 2945, 2918, 2879, 1659, 1516, 1470, 1433, 1400, 1371, 1335, 1240, 1203, 1180, 1138, 1043, 993, 930, 872, 804, 714, 422. Найдено: 289.0698 [M^+]. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{N}$. Вычислено: 289.0696.

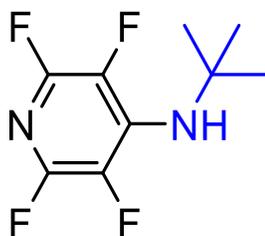
4-(*трет*-Бутиламино)тетрафторбензонитрил (13b). Смесь *трет*-бутиламина (110 мг, 1.5 ммоль) и пентафторбензонитрила (193 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) перемешивали при комнатной температуре 4 ч (контроль ТСХ, элюент *n*-гексан). Флэш хроматография (SiO_2 , колонка 3×4 см, элюент CHCl_3) после удаления растворителя даёт чистый продукт **13b**.



Выход 244 мг (99%), бесцветные кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.46 (с, 1H), 1.40 (с, 9H). Спектр ^{13}C ЯМР (100.62 МГц, CDCl_3 , δ): 147.98 (д.м,

$J=256.1$ Гц, 2С), 136.13 (д.м, $J=240.0$ Гц, 2С), 132.22 (т.т, $J_1=11.9$ Гц, $J_2=3.6$ Гц, 2С), 108.76 (т, $J=3.7$ Гц, 2С), 79.76 (т.т, $J_1=18.0$ Гц, $J_2=1.8$ Гц, 1С), 53.85 (с, 1С) 30.60 (с, 1С). Спектр ^{19}F ЯМР (282.25 МГц, CDCl_3 , δ): 26.34 (м, 2F), 7.68 (д, $J=17.4$ Гц, 2F). ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3427, 3020, 2978, 2943, 2881, 2617, 2420, 2233, 1655, 1525, 1510, 1477, 1435, 1400, 1373, 1313, 1302, 1336, 1201, 1176, 1126, 1047, 993, 978, 889, 806, 721, 661, 634, 523, 494. Найдено: 246.0771 [M^+]. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2$. Вычислено: 246.0775.

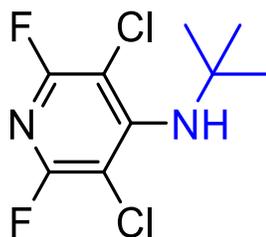
4-(*трет*-Бутиламино)тетрафторпиридин (13с) [169]. Смесь *трет*-бутиламина (146 мг, 2.0 ммоль) и перфторпиридина (169 мг, 1.0 ммоль) в 5 мл CHCl_3 перемешивали при комнатной температуре в течении 72 часов. Флэш хроматография (SiO_2 , колонка 3×4 см, элюент CHCl_3) после удаления растворителя даёт чистый продукт **13с**.



Выход 164 мг (74%), бесцветные кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.63 (с, 1H), 1.42 (с, 9H). Спектр ^{13}C ЯМР (125.76 МГц, CDCl_3 , δ): 144.5 (д.т, $J_1=236.7$ Гц, $J_2=17$ Гц, 2С) 136.45 (м, $J=5.5$ Гц, 1С), 130.92 (д.м, $J=122.3$ Гц, 2С) 53.18 (с, 1С), 30.53 (т, $J=4.1$ Гц, 3С). Спектр ^{19}F ЯМР (282.25 МГц, CDCl_3 , δ): 67.46 (т, $J=14.6$ Гц, 2F), 2.70 (м, 2F). ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3429, 2977, 2879, 1649, 1621, 1534, 1488, 1472, 1414, 1399, 1372, 1334, 1309, 1278, 1238, 1205, 1139, 1113, 1044, 979, 929, 894, 777, 727, 480, 463, 413. Найдено: 222.0774 [M^+]. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2$. Вычислено: 222.0775.

4-(*трет*-Бутиламино)-3,5-дихлор-2,6-дифторпиридин (13d). Смесь *трет*-бутиламина (110 мг, 1.5 ммоль) и 3,5-дихлор-2,4,6-трифторпиридина (202 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) перемешивали при комнатной температуре 3 ч (контроль ТСХ, элюент *n*-гексан). Флэш хроматография (SiO_2 , колонка 3×4 см, CHCl_3 в качестве элюента) после удаления растворителя даёт остаток, содержащий помимо целевого продукта небольшое количество 2-(*трет*-бутиламино)-3,5-дихлор-4,6-дифторпиридин и 2,4-бис-(*трет*-бутиламино)-3,5-дихлор-6-фторпиридин (в

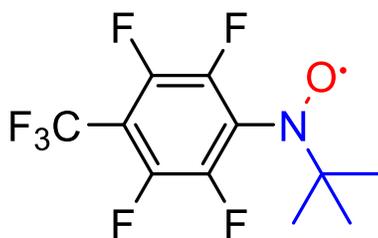
сумме ~5% по данным ^{19}F ЯМР), из которого индивидуальный **13d** выделяли методом ТСХ (элюент н-гексан).



Выход 242 мг (95%), бесцветные кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.76 (с, 1H), 1.47 (с, 9H). Спектр ^{13}C ЯМР (125.76 МГц, CDCl_3 , δ): 155.57 (д.д, $J_1=119,9$ Гц, $J_2=9,3$ Гц, 2C), 154.43-154.55 (м, 1C), 103.4 (м, 2C), 56.94 (с, 1C), 31.41 (с, 3C). ^{19}F NMR: δ 90.22 (с, 2F). ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3385, 3005, 2976, 2937, 2877, 1701, 1680, 1605, 1543, 1518, 1421, 1390, 1371, 1267, 1223, 1194, 1134, 1088, 1065, 930, 901, 796, 750, 733, 712, 612, 538, 496. Найдено: 254.0180 [M^+]. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$. Вычислено: 254.0184.

Синтез *tert*-бутилполифторарилнитроксилов

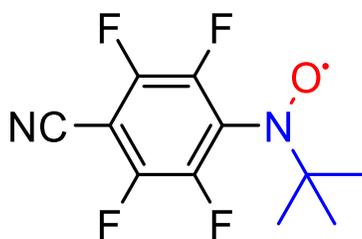
4-(N-*tert*-бутил(оксил)амино)гектафтортолуол (14a). К раствору 4-(*tert*-бутиламино)перфтолуола **13a** (289 мг, 1.0 ммоль) в хлороформе (10 мл) добавляли *meta*-хлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течении 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией из реакционной смеси (SiO_2 , колонка 3×20 см, элюент CHCl_3) выделяли красную фракцию радикала **14a**. Растворитель удаляли при пониженном давлении при комнатной температуре. Остаток растворяли в н-гексане (5 мл) и выдерживали при -15°C в течение 24 ч для медленной кристаллизации радикала **14a**.



Выход 292 мг (96%). Красная жидкость. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3440, 2987, 2945, 2881, 1790, 1766, 1655, 1606, 1504, 1469m 1417, 1358, 1336, 1257, 1232, 1190,

1153, 1197, 991, 904, 831, 791, 715, 588. УФ-спектр (C₂H₅OH) λ_{\max} нм (lg ϵ): 383 (2.49), 301 (3.30), 271 (3.51), 221 (3.73), 203 (3.93). Найдено: 304.0567 [M⁺]. C₁₁H₉NOF₇. Вычислено: 304.0567.

4-(N-трет-бутил(оксил)амино)тетрафторбензонитрил (14b). К раствору 4-(трет-бутиламино)тетрафторбензонитрила **13b** (246 мг, 1.0 ммоль) в хлороформе (10 мл) добавили *мета*-хлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией из реакционной смеси (SiO₂, колонка 3 × 20 см, элюент CHCl₃) выделили красную фракцию радикала **14b**.

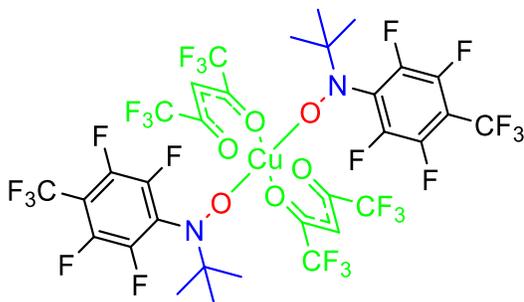


Выход 248 мг (95%). Красная жидкость. ИК-спектр (в тонком слое) $\tilde{\nu}_{\max}$, см⁻¹: 3427, 2982, 2941, 2879, 2617, 2235, 1772, 1655, 1531, 1508, 1477, 1441, 1400, 1358, 1311, 1234, 1203, 1178, 1126, 1043, 993, 891, 833, 808, 723, 582, 509, 482. УФ-спектр (C₂H₅OH) λ_{\max} нм (lg ϵ): 291 (4.34), 220 (4.02), 204 (4.06). Найдено: 261.0646 [M⁺]. C₁₁H₉N₂OF₄. Вычислено: 261.0643.

Синтез гетероспиновых комплексов

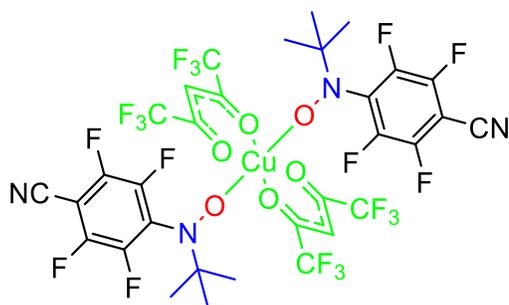
транс-Бис(1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионато-κ²,O,O')бис{4-(N-трет-бутил(оксил)амино)гептафтортолуол-κO}меди (II) (15a). К раствору 4-(трет-бутиламино)октафтортолуола **13a** (289 мг, 1.0 ммоль) в CHCl₃ (5 мл) добавляли *мета*-хлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией (SiO₂, колонка 3 × 20 см, элюент CHCl₃) отделяли красную фракцию радикала **14a**, концентрировали до объёма ~10 мл при пониженном давлении и добавляли Cu(hfac)₂·H₂O (248 мг, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем выдерживали 6 ч при -15° С. Выпавший в осадок избыток Cu(hfac)₂·H₂O отфильтровывали. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к

сухому остатку добавляли н-гексан (10 мл). Раствор фильтровали, фильтрат выдерживали при -15°C в течение 12 ч для медленной кристаллизации комплекса **15a**.



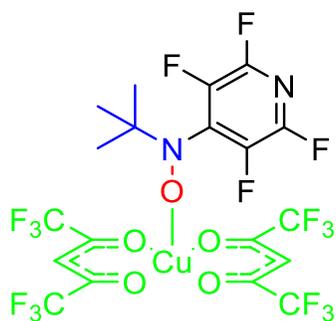
Выход 163 мг (30%), коричневые кристаллы. Т. пл. 70.6°C . ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3140, 2997, 1641, 1604, 1558, 1529, 1504, 1485, 1406, 1362, 1336, 1263, 1211, 1173, 1147, 1107, 1030, 989, 903, 827, 800, 746, 715, 683, 596, 530, 453. Найдено, %: С, 35.07; Н, 2.04; F, 45.54; N, 2.45. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{CuF}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ (1085.02). Вычислено, %: С, 35.39; Н, 1.86; F, 45.48; N, 2.58.

транс-Бис(1,1,1,5,5-гексафторпентан-2,4-дионато- κ^2 , O,O')бис{4-(*N*-трет-бутил(оксил)амино)тетрафторбензонитрил- κO }меди (II) (15b). К раствору 4-(*трет*-бутиламино)перфторбензонитрила **13b** (246 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) добавляли метахлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией (SiO_2 , колонка 3×20 см, элюент CHCl_3) отделяли красную фракцию радикала **14a**, концентрировали до объема ~ 10 мл при пониженном давлении и добавляли $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (248 мг, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем выдерживали 6 ч при -15°C . Выпавший в осадок избыток $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к сухому остатку добавляли н-гексан (10 мл). Раствор фильтровали, фильтрат выдерживали при -15°C в течение 12 ч для медленной кристаллизации комплекса **15b**.



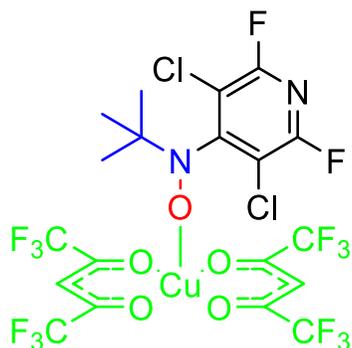
Выход 151 мг (30%), коричневые кристаллы. Т. пл. 137.8–138.6 °С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 3431, 3149, 2993, 2927, 2249, 1643, 1606, 1560, 1531, 1500, 1487, 1402, 1354, 1311, 1257, 1213, 1151, 1109, 993, 976, 831, 804, 746, 681, 596, 530, 513. Найдено, %: С, 38.87; Н, 2.03; F, 38.05; N, 5.60. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{CuF}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$ (1000.04). Вычислено, %: С, 38.43; Н, 2.02; F, 38.00; N, 5.60.

Бис(1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионато- $\kappa^2, \text{O}, \text{O}'$) {4-(*N*-трет-бутил(оксил)амино)тетрафторпиридин- κO }меди (II). (16с). К раствору 4-(*трет*-бутиламино)тетрафторпиридина **13с** (222 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) добавляли *мета*-хлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией (SiO_2 , колонка 3×20 см, элюент CHCl_3) отделяли красную фракцию радикала **16с**, концентрировали до объёма ~10 мл при пониженном давлении и добавляли $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (496 мг, 1.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем выдерживали 6 ч при -15°C . Выпавший в осадок избыток $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к сухому остатку добавляли *n*-гексан (10 мл). Раствор фильтровали, фильтрат выдерживали при -15°C в течение 12 ч для медленной кристаллизации комплекса **16с**.



Выход мг (%), коричневые кристаллы. Т. пл. 174.9 °С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 3433, 3147, 2995, 2929, 2858, 1639, 1562, 1536, 1475, 1377, 1358, 1258, 1219, 1151, 1109, 970, 806, 746, 681, 598, 530, 463 cm^{-1} . Найдено, %: С 30.61, Н 1.57, F 42.66 N 3.69. $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}_{16}\text{O}_5\text{Cu}$ (714.82). Вычислено, %: С 31.92; Н 1.55; F; 42.52; N 3.92.

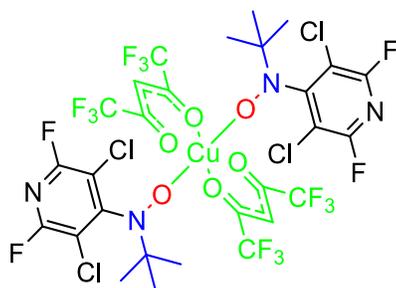
Бис(1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионато- κ^2 ,O,O'){4-(*N*-трет-бутил(оксил)амино)-3,5-дихлор-2,6-дифторпиридин- κ O}меди (II) (16d). К раствору 4-(*трет*-бутиламино)-3,5-дихлор-2,6-дифторпиридина **13d** (255 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) добавляли *мета*-хлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией (SiO_2 , колонка 3×20 см, элюент CHCl_3) отделяли красную фракцию радикала **14d**, концентрировали до объёма ~10 мл при пониженном давлении и добавляли $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (496 мг, 1.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к сухому остатку добавляли *n*-гексан (50 мл). Раствор отфильтровывали, фильтрат концентрировали при пониженном давлении до объёма 10 мл и выдерживали при -15 °С в течение 12 ч для медленной кристаллизации комплекса **16d**.



Выход 478 мг (67%), зеленые кристаллы. Т. пл. 108.0°С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 3435, 3153, 2999, 1774, 1641, 1606, 1589, 1562, 1535, 1510, 1477, 1425, 1414, 1373, 1354, 1269, 1254, 1223, 1149, 1111, 1086, 1049, 1028, 841, 816, 804, 787, 744, 683, 598, 577, 530, 449. Найдено, %: С 30.55, Н 1.48, F 35.70 N 3.51. $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Cu}$ (714.82). Вычислено, %: С 30.52; Н 1.48; F; 35.57; N 3.75.

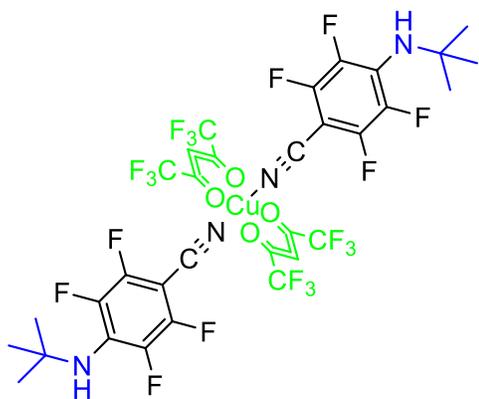
***транс*-Бис(1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионато- κ^2 ,O,O')бис{4-(*N*-трет-бутил(оксил)амино)-3,5-дихлор-2,6-дифторпиридин- κ O}меди (II) (15d).** К

раствору 4-(*tert*-бутиламино)-3,5-дихлор-2,6-дифторпиридина **13d** (255 мг, 1.0 ммоль) в CHCl_3 (5 мл) добавляли *мета*-хлорпербензойную кислоту (290 мг, 1.5 ммоль) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Колоночной хроматографией (SiO_2 , колонка 3×20 см, элюент CHCl_3) отделяли красную фракцию радикала **14d**, концентрировали до объёма ~ 10 мл при пониженном давлении и добавляли $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (248 мг, 0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем выдерживали 12 ч при -15 °С. Выпавший в осадок избыток $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали. После удаления растворителя при пониженном давлении получали комплекс **15d**.



Выход мг (%), коричневые кристаллы. Т. пл. 143.7°C . ИК-спектр (КВг) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3436, 2995, 2944, 1641 1603, 1588, 1558, 1531, 1507, 1483, 1373, 1367, 1355, 1260, 1223, 1165, 1148, 1107, 1085, 1027, 842, 816, 802, 778, 743, 682, 615, 599, 578, 528, 448. Найдено, %: C 32.16, H 2.18, F 30.16 N 5.15. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{F}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{Cu}$ (714.82). Вычислено, %: C 33.04; H 1.92; F; 29.87; N 5.50.

транс-Бис(1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионато- $\kappa^2, \text{O}, \text{O}'$)бис{4-(*N*-*tert*-бутиламино)тетрафторбензонитрил- κN }меди (II) (17b). $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.25 г, 0.5 ммоль) добавляли в раствор амина **13b** (278 мг, 1.0 ммоль) в хлороформе (10 мл). Реакционную смесь перемешивали 30 мин, затем выдерживали при -15 °С в течение 10 ч. Раствор фильтровали, растворитель упаривали, остаток растворяли в *n*-гексане (5 мл). Полученный раствор фильтровали и выдерживали при -15 °С в течение 10 ч до образования кристаллов, которые отфильтровывали и сушили на воздухе.



Выход 431 мг (82%), зеленые кристаллы. Т.пл. 120.7 °С. ИК-спектр (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 3427, 31612980, 2623, 2239, 1657, 1643, 1612, 1562, 1533, 1512, 1487, 1443, 1402, 1373, 1356, 1306, 1259, 1217, 1200, 1153, 1111, 1047, 997, 982, 806, 681, 596, 528, 490. Найдено, %: С, 39.55; Н, 2.30; F, 39.11; N, 5.75. $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{CuF}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (970.06) Вычислено, %: С, 39.62; Н, 2.29; F, 39.17; N, 5.57.

Выводы

1. Впервые в химии стабильных нитроксильных радикалов применён подход, использующий в качестве ключевой стадии нуклеофильное замещение атома фтора в ряду полифтораренов для синтеза полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксидов, а также *трет*-бутиларилнитроксидов.
2. Показано, что взаимодействие перфторированных бензонитрила, фталонитрила, нитробензола, толуола, дифенила и пиридина с 2-литийпроизводным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида приводит к региоселективному замещению атома фтора в положении 4 субстрата и образованию стабильных 2-(перфторарил)-нитронилнитроксидов.
3. Найдено, что последовательное действие *трет*-бутиламина и *мета*-хлорнадбензойной кислоты на октафтортолуол и пентафторбензонитрил, приводит к образованию соответствующих *N*-*трет*-бутилполифторариламинов и устойчивых *трет*-бутилполифторарилнитроксидов с выходами близкими к количественным.
4. Установлено, что *трет*-бутилполифторарилнитроксиды, полученные из октафтортолуола и пентафторбензонитрила при взаимодействии с гексафторацетилацетонатом меди (II) ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) в хлороформе образуют стабильные и высоколетучие комплексы состава 1:2 с аксиальной координацией парамагнитных лигандов, что обуславливает внутримолекулярное ферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами.
5. Показано, что пентафторпиридин и 2,4,6-трифтор-3,5-дихлорпиридин с высокими выходами превращаются в соответствующие *N*-*трет*-бутилполигалогенгетариламины, которые при окислении образуют неустойчивые нитроксиды. Последовательным действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты и гексафторацетилацетоната меди (II) на 4-(*трет*-

бутиламино)тетрафторпиридин, а также 4-(*трет*-бутиламино)-2,6-дифтор-3,5-дихлорпиридин, получены комплексы, имеющие молекулярное строение и состав 1:2 или цепочечно-полимерное строение с мотивом голова-хвост. Во всех комплексах по данным рентгеноструктурного исследования реализуется аксиальная координация парамагнитного лиганда.

Список литературы

1. Tretyakov, E. V. Substitution of a Fluorine Atom in Perfluorobenzonitrile by a Lithiated Nitronyl Nitroxide / E. V. Tretyakov, P. A. Fedyushin, E. V. Panteleeva, D. V. Stass, I. Yu. Bagryanskaya, I. V. Beregovaya, A. S. Bogomyakov // *Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82, Issue 8. – P. 4179–4185.
2. Fedyushin, P. An approach to fluorinated phthalonitriles containing a nitronyl nitroxide or iminonitroxide moiety / P. Fedyushin, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, K. Maryunina, K. Inoue, D. Stass, E. Tretyakov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2019. – Vol. 217. – P. 1–7.
3. Fedyushin, P. Exploration of S_N^F -Approach toward Functionalized Nitronyl Nitroxides / P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Panteleeva, B. Koshcheev, A. Maksimov, T. V. Rybalova, E. Zaytseva, E. Tretyakov // *Fluorine Notes*. – 2019. – Vol. 132, Issue 2. – P. 7–8.
4. Tretyakov, E.V. Aromatic S_N^F -Approach to Fluorinated Phenyl *tert*-Butyl Nitroxides / E. V. Tretyakov, P. A. Fedyushin, E. V. Panteleeva, L. Yu. Gurskaya, T. V. Rybalova, A. S. Bogomyakov, E. V. Zaytseva, M. S. Kazantsev, I. K. Shundrina, V. I. Ovcharenko // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Issue 24. – P. 4493–4507.
5. Iwamura, H. What role has organic chemistry played in the development of molecule-based magnets? / H. Iwamura // *Polyhedron*. – 2013. – Vol. 66. – P. 3–14.
6. Gomberg, M. An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl / M. Gomberg // *Journal of the American Chemical Society*. – 1900. – Vol. 22, Issue 11. – P. 757–771.
7. Hicks, R.G. Stable radicals: fundamentals and applied aspects of Odd-Electron Compounds / R.G. Hicks – Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2010. – P. 606.
8. Amorati, R. Hydroxylamines as oxidation catalysts: thermochemical and kinetic studies / R. Amorati, M. Lucarini, V. Mugnaini, G. F. Pedulli, F. Minisci, F. Recupero, F. Fontana, P. Astolfi, L. Greci // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 68, Issue 5. – P. 1747–1754.
9. Zhang, N. Single electron transfer in radical ion and radical-mediated organic, materials

- and polymer synthesis / N. Zhang, S. R. Samanta, B. M. Rosen, V. Percec // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, Issue 11. – P. 5848–5958.
10. Hawker C. J. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth // *Chemical Reviews*. – 2001 – Vol. 101, Issue 12. – P. 3661–3688.
 11. Nitroxide Mediated Polymerization and its Applications. Gigmes, D.; Marque, S. R. A. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials* Chatgililoglu, C., Studer, A., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 2012, 1813-1850.
 12. Gatteschi, D. Molecular magnetism: a basis for new materials / D. Gatteschi // *Advanced Materials*. – 1994. – Vol. 6, Issue 9. – P. 635–645.
 13. Fujita, W. Room-temperature magnetic bistability in organic radical crystals / W. Fujita, K. Awaga // *Science*. – 1999 – Vol. 286, Issue 5438. – P. 261–262.
 14. Janoschka, T. Powering up the future: radical polymers for battery applications / T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24, Issue 48. – P. 6397–6409.
 15. Suga, T. Emerging N-type redox-active radical polymer for a totally organic polymer-based rechargeable battery / T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21, Issue 16. – P. 1627–1630
 16. Gaudenzi, R. Exchange coupling inversion in a high-spin organic triradical molecule / R. Gaudenzi, E. Burzurí, D. Reta, I. P. R. Moreira, S. T. Bromley, C. Rovira, J. Veciana, H. S. J. van der Zant // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, Issue 3. – P. 2066–2071.
 17. Frisenda, R. Kondo effect in a neutral and stable all organic radical single molecule break junction / R. Frisenda, R. Gaudenzi, C. Franco, M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Veciana, I. Alcon, S.T. Bromley, E. Burzurí, H. S. J. van der Zant // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, Issue 5. – P. 3109–3114.
 18. Hubbell, W. L. Recent advances in site-directed spin labeling of proteins / W. L. Hubbell, A. Gross, R. Langen, M. A. Lietzow // *Current Opinion in Structural Biology*. – 1998. – Vol. 8, Issue 5. – P. 649–656.
 19. Fanucci, G. E. Recent advances and applications of site-directed spin labeling / G. E.

- Fanucci, D. S. Cafiso // *Current Opinion in Structural Biology*. – 2006. – Vol. 16, Issue 5. – P. 644–653.
20. MasPOCH, D. Magnetic nanoporous coordination polymers / D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14, Issue 18. – P. 2713–2723.
21. MasPOCH, D. A Robust purely organic nanoporous magnet / D. MasPOCH, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. WurSt, G. Vaughan, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana // *Angewandte Chemie*. – 2004. – Vol. 43, Issue 14. – P. 1828–1832.
22. Rajca, A. π -Conjugated systems with unique electronic structure: a case of planarized 1,3-connected polyarylmethyl carbodianion and stable triplet hydrocarbon diradical / A. Rajca, S. Utamapanya // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1992. – Vol. 57, Issue 6. – P. 1760–1767.
23. Mei, H. Perfluoro-3-ethyl-2,4-dimethyl-3-pentyl persistent radical: a new reagent for direct, metal-free radical trifluoromethylation and polymer initiation / H. Mei, J. Han, S. White, G. Butler, V. A. Soloshonok // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2019. – Vol. 227. – 109370.
24. Goto, K. A stable neutral hydrocarbon radical: synthesis, crystal structure, and physical properties of 2,5,8-tri-tert-butyl-phenalenyl / K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121, Issue 7. – P. 1619–1620.
25. Morita, Y. New persistent radicals: synthesis and electronic spin structure of 2,5-di-tert-butyl-6-oxophenalenoxyl derivatives / Y. Morita, T. Ohba, N. Haneda, S. Maki, J. Kawai, K. Hatanaka, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122, Issue 19. – P. 4825–4826.
26. Tormyshev, V. Methanethiosulfonate derivative of OX063 trityl: a promising and efficient reagent for side-directed spin labeling of proteins / V. Tormyshev, A. Chubarov, O. Krumkacheva, D. Trukhin, O. Rogozhnikova, A. Spitsina, A. Kuzhelev, V. Koval, M. Fedin, T. Godovikova, M. Bowman, E. G. Bagryanskaya // *Chemistry – A European Journal*. – 2000. – Vol. 26, Issue 12. – P. 2705–2712.

27. Geraskina M. R. An organic spin crossover material in water from a covalently linked radical dyad / M. R. Geraskina, A. T. Buck, A. H. Winter // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 79, Issue 16. – P. 7723–7727.
28. Back, J. Triazenyl radicals stabilized by N-heterocyclic carbenes / J. Back, J. Park, Y. Kim, H. Kang, Y. Kim, M. J. Park, K. Kim, E. Lee // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, Issue 43. – P. 15300–15303.
29. Kato, K. A stable trimethylenemethane triplet diradical based on a trimeric porphyrin fused p-system / K. Kato, K. Furukawa, A. Osuka // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Vol. 57, Issue 30. – P. 9491–9494.
30. Yong, G. P. New zwitterionic radical salts: dimers in solution and unusual magnetic and luminescent properties in the solid state / G. P. Yong, C. F. Li, Y. Z. Li, S. W. Luo // *Chemical Communications* – 2018. – Vol. 46, Issue 18. – P. 3194–3196.
31. Legin, K. Heat, pressure and light-induced interconversion of bisdithiazolyl radicals and dimers / K. Legin, H. Phan, S. M. Winter, J. W. L. Wong, A. A. Leitch, D. Laniel, W. Yong, R. A. Secco, J. S. Tse, S. Desgreniers, P. A. Dube, M. Shatruk, R. T. Oakley // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, Issue 22. – P. 8050–8062.
32. Carretta, P. Molecular magnets and magnetic nanoparticles: new opportunities for μ SR investigations / P. Carretta, D. Gatteschi, A. Lascialfari // *Physica B*. – 2014. – Vol. 289–290. – P. 94–105.
33. Oka, Hidetaka; Tanabe, Junichi; Hintermann, Tobias; Takahashi, Ryuichi; Nesvadba, Peter; Nakamichi, Shinji. From PCT Int. Appl. (2010), WO 2010121900 A1 20101028.
34. Quast, H. Stable 3-imino-2,3-dihydroindazol-1-yl radicals / H. Quast, G. Philipp, K. H. Ross, U. M. Doht // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 2011, Issue 10. – P. 1891–1895.
35. Kaszynski, P. New π -delocalized persistent radicals / P. Kaszynski // *Molecules*. – 2004. – Vol. 9, Issue 9. – P. 716–724..
36. Gallagher, N. M. High spin organic diradical with robust stability / N. M. Gallagher, J. J. Bauer, M. Pink, S. Rajca, A. Rajca // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, Issue 30. – P. 9377–9380.

37. Homma, Y. Ground triplet pyrimidine-4,6-diyl bis(tert-butyl nitroxide) as a paramagnetic building block for metal-organic frameworks / Y. Homma, A. Okazawa, T. Ishida // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54, Issue 24. – P. 3120–3123.
38. Suzuki, S. Nitroxide-substituted nitronyl nitroxide and iminonitroxide / S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, Issue 45. – P. 15908–15910.
39. Третьяков, Е. В. Способ синтеза стабильного гетероатомного аналога триметиленметана / Е. В. Третьяков, С. Е. Толстиков, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков, Д. В. Стась, А. Г. Марьясов, Н. П. Грицан, В. И. Овчаренко // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2011. – № 12. – С. 2557–2560.
40. Suzuki, S. Cyclic triradicals composed of iminonitroxide–gold(I) with intramolecular ferromagnetic interactions / S. Suzuki, T. Wada, R. Tanimoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, K. Okada // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55, Issue 36. – P. 10791–10794.
41. Wang, W. Air-stable diradical dication with ferromagnetic interaction exceeding the thermal energy at room temperature: from a monomer to a dimer / W. Wang, L. Wang, S. Chen, W. Yang, Z. Zhang, X. Wang // *Science China Chemistry*. – 2018. – Vol. 61, Issue 3. – P. 300–305.
42. Wang, W. $S = 1$ tetraazacyclophane diradical dication with robust stability: a case of low-temperature one-dimensional antiferromagnetic chain / Wang, C. Chen, C. Shu, S. Rajca, X. Wang, A. Rajca // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140, Issue 25. – P. 7820–7826.
43. Levitskiy, O. A. Twisted diarylnitroxides: an efficient route for radical stabilization / O. A. Levitskiy, D. B. Eremin, A. V. Bogdanov, T. V. Magdesieva // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017, Issue 32. – P. 4726–4735.
44. Chalkov, N. O. Protonated paramagnetic redox forms of di-*o*-quinone bridged with *p*-phenylene-extended TTF: a EPR spectroscopy study / N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, V. A. Kuropatov // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 12. – P. 2450–2456.
45. Chalkov, N. O. Compactly fused *o*-quinone-extended tetrathiafulvalene-*o*-quinone

- triad – a redox-amphoteric ligand / N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. V. Romanenko, S. Y. Ketkov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov and V. A. Kuropatov // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 2014, Issue 21. – P. 4571–4576.
46. Kuratsu, M. (Nitronyl nitroxide)-substituted trioxytriphenylamine radical cation tetrachlorogallate salt: a 2p-electron-based weak ferromagnet composed of a triplet diradical cation / M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, T. Kanzawa, Y. Hosokoshi, X. Z. Lan, Y. Miyazaki, A. Inaba, K. Okada // *Chemistry An Asian Journal* – 2017. – Vol. 7, Issue 7. – P. 1604–1609.
47. Bardelang, D. Probing cucurbituril assemblies in water with TEMPO-like nitroxides: a trinitroxide supraradical with spin–spin interactions / D. Bardelang, K. Banaszak, H. Karoui, A. Rockenbauer, M. Waite, K. Udachin, J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, O. Ouari, P. Tordo // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, Issue 15. – P. 5402–5404.
48. Franchi, P. Increasing the persistency of stable free-radicals: synthesis and characterization of a nitroxide based[1]rotaxane / P. Franchi, M. Fanì, E. Mezzina, M. Lucarini // *Organic Letters*. – 2008. – Vol. 10, Issue 10. – P. 1901–1904.
49. Третьяков, Е. В. Химия нитроксильных радикалов в молекулярном дизайне магнетиков / Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко // *Успехи химии*. – 2009. – т. 78, № 11. – С. 1051–1093.
50. A. Zheludev, A. Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations / A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, J. Schweizer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, Issue 5. – P. 2019–2027.
51. Romero, F. M. Evidence for Transmission of Ferromagnetic Interactions through Hydrogen Bonds in Alkyne-Substituted Nitroxide Radicals: Magnetostructural Correlations and Polarized Neutron Diffraction Studies / F. M. Romero, R. Ziessel, M. Bonnet, Y. Pontillon, E. Ressouche, J. Schweizer, B. Delley, A. Grand, C. Paulsen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122, Issue 7. – P. 1298–1309.

52. Awaga, K. Two-dimensional network of the ferromagnetic organic radical, 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl 3-N-oxide / K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, Y. Maruyama // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – Issue 21. – P. 1617–1618.
53. Veciana, J. Organic Magnets / J. Veciana, H. Iwamura // *MRS Bulletin*. – 2000. – Vol. 25, Issue 11. – P. 41–51.
54. Osiecki, J. H. Studies of free radicals. I. α -nitronyl nitroxides, a new class of stable radicals / J. H. Osiecki, E. F. Ullman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – Vol. 90, Issue 4. – P. 1078–1079.
55. Войнов, М. А. Синтез и свойства N-[1-гидроксимино-2-метил-1-(2-пиридил)пропил-2]гидроксиламина и гетероциклических соединений на его основе / М. А. Войнов, Л. Б. Володарский // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1997. – № 1. – С. 131–136.
56. Григорьев, И. А. Превращение нитроксильных радикалов 3-имидазолин-3-оксида в нитронилнитроксильные радикалы / И. А. Григорьев, Г. И. Щукин, В. В. Храпцов, Л. М. Вайнер, В. Ф. Стариченко, Л. Б. Володарский // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1985. – № 10. – С. 2342–2351.
57. Tretyakov, E. Structure and magnetic properties of 3-oxyl-4,4,5,5-tetramethyl-2-oxoimidazolidin-1-olates / E. Tretyakov, S. Fokin, G. Romanenko, V. Ikorskii V. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2007. – Vol. 26, Issue 9–11. – P. 1078–1079.
58. Gorini, L. TPAP/NMO system as a novel method for the synthesis of nitronyl nitroxide radicals / L. Gorini, A. Caneschi, S. Menichetti // *Synlett*. – 2006. – Vol. 2006, Issue 6. – P. 948–950.
59. Ullman, E. F. Studies of stable free radicals. X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels / E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – Vol. 94, Issue 20. – P. 7049–7059.
60. Е.В. Третьяков. Дисс. д.х.н. Полифункциональные нитроксилы для дизайна молекулярных магнетиков, 2010.
61. Zhao, M. Novel 1-oxyl-2-substitutedphenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines:

- Synthesis, selectively analgesic action, and QSAR analysis / M. Zhao, Z. Li, L. Peng, Yu. Tang, C. Wang, Z. Zhangc, S. Penga // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2007. – Vol. 15, Issue 8. – P. 2815–2826.
62. Wu, Y. Novel 2-substituted nitronyl nitroxides as free radical scavengers: Synthesis, biological evaluation and structure–activity relationship / Y. Wu, L. Bi, W. Bi, Z. Li, M. Zhao, C. Wang, J. Jud, S. Penga // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2006. – Vol. 14, Issue 16. – P. 5711–5720.
63. Koreneva, O. V. Molecular magnets based on $M(\text{hfac})_2$ and spin-labeled nitrile / O. V. Koreneva, G. V. Romanenko, Yu. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2003. – Vol. 22, Issue 14–17. – P. 2487–2497.
- 64 de C. Alcântara, A. F. NMR and semiempirical conformational analysis of the 2-aryl-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidines / A. F. de C. Alcântara, D. Piló-Veloso, H. O. Stumpf, W. B. de Almeida // *Tetrahedron*. – 1997. – Vol. 53, Issue 50. – P. 16911–16922.
65. Karoor, S. Nitric oxide scavengers / S. Karoor, T. T. Hai, C. Jiang, P. Sanders, C. Holmes // *USA Patent*. – 2005. – US2005256169A1.
66. Kalai, T. Synthesis and reactions of new nitronyl nitroxides / T. Kalai, J. Jeko, Z. Szabo, L. Parkanyi, K. Hideg // *Synthesis*. – 1997. – Issue 9. – P. 1049–1055.
67. Goldman, J. ^{19}F and ^1H NMR and ESR investigations of aryl-*t*-butyl nitroxides and nitronylnitroxides / J. Goldman, T. E. Petersen, K. Torssell, J. Becher // *Tetrahedron*. – 1973. – Vol. 29, Issue 23. – P. 3833–3843.
68. Catala, L. Towards a better understanding of the magnetic interactions within *m*-phenylene α -nitronyl imino nitroxide based biradicals / L. Catala, J. Le Moigne, N. Kyritsakas, P. Rey, J. J. Novoa, P. Turek // *Chemistry: A European Journal*. – 2001. – Vol. 7, Issue 11. – P. 2466–2480.
69. Hase, S. Phenol-substituted nitronyl nitroxide biradicals with a triplet ($S=1$) ground state / Hase, S., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – Vol. 11, Issue 3. – P. 756–760.
70. Oshio, H. A diradical bridging ligand with a triplet ground state / H. Oshio, M. Umeno, T. Fukushi, T. Ito // *Chemistry Letters*. – 1997. – Vol. 26, Issue 10. – P. 1065–1066.

71. Dulog, V. L. Eine stabile triradikal-verbinding und ihre ungewohnlichen magnetischen Eigenschaften / V. L. Dulog, J. S. Kim // *Angewandte Chemie*. – 1990. – Vol. 102, Issue 4. – P. 403–404.
72. Catala, L. Towards a better understanding of magnetic interactions within m-phenylene a-nitronyl nitroxide and imino nitroxide based radicals, part III: magnetic exchange in a series of triradicals and tetradicals based on the phenyl acetylene and biphenyl coupling units / L. Catala, J. Le Moigne, N. Gruber, J. J. Novoa, P. Rabu, E. Belorizky, P. Turek // *Chemistry: A European Journal*. – 2005. – Vol. 11, Issue 8. – P. 2440–2454.
73. Mostovich, E. A. Planar biphenyl-bridged biradicals as building blocks for the design of quantum magnets / E. A. Mostovich, Y. Borozdina, V. Enkelmann, K. Remović-Langer, B. Wolf, M. Lang, M. Baumgarten // *Crystal Growth & Design*. – 2012. – Vol. 12, Issue 1. – P. 54–59.
74. Rajca, A. 1,3-Alternate calix[4]arene nitronyl nitroxide tetradical and diradical: synthesis, X-ray crystallography, paramagnetic NMR spectroscopy, EPR spectroscopy, and magnetic studies / A. Rajca, M. Pink, S. Mukherjee, S. Rajca, K. Das // *Tetrahedron*. – 2007. – Vol. 63, Issue 44. – P. 10731–10742.
75. Maekawa, K. A guanine-substituted nitronyl nitroxide radical forming a one-dimensional ferromagnetic chain / K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, T. Takui // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2007. – Vol. 5, Issue 10. – P. 1641–1645.
76. Kolanji, K. Mixed phenyl and thiophene oligomers for bridging nitronyl nitroxides / K. Kolanji, P. Ravat, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, D. Schollmeyer, M. Baumgarten // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82, Issue 15. – P. 7764–7773.
77. Ovcharenko, V.I. Synthesis of vicinal bishydroxylamine / V. I. Ovcharenko, S. K. Fokin, G. K. Romanenko, L. V. Korobkov, P. Rey // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – Vol. 48, Issue 8. – P. 1519–1525.
78. Hirel, C. Nitronyl and imino nitroxides: improvement of Ullman's procedure and report on a new efficient synthetic route / C. Hirel, K. E. Vostrikova, J. Peâcaut, V. I. Ovcharenko, P. Rey // *Chemistry: A European Journal*. – 2001. – Vol. 7, Issue 9. – P. 2007–2014.

79. Hui, P. Syntheses, optical and intramolecular magnetic properties of mono- and di-radicals based on nitronyl-nitroxide and oxoverdazyl groups appended to 2,6-bispyrazolylpyridine cores / P. Hui, K. Md. Arif, R. Chandrasekar // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2012. – Vol. 10, Issue 12. – P. 2439–2446.
80. Boocock, D. G. B. Studies of free radicals. II. Chemical properties of nitronyl nitroxides. A unique radical anion / D. G. B. Boocock, R. E. Darcy, E. F. Ullman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – Vol. 90, Issue 21. – P. 5945–5946.
81. R Weiss, R. Electrophilic C(2)-functionalization of nitronyl nitroxides: a reference to N-heterocyclic carbenes / R. Weiss, N. Kraut, F. Hampel // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Vol. 617, Issue 1. – P. 473–482.
82. Tretyakov, E. V. A novel route to spin-labeled dihydrooxepines and o-benzoquinones / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, V. K. Cherkasov, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko // *Russian Chemical Bulletin International Edition*. – 2011. – Vol. 60, Issue 11. – P. 2325–2330.
83. Zhivetyeva, S. I. Interaction of a lithiated nitronyl nitroxide with polyfluorinated 1,4-naphthoquinones / S. I. Zhivetyeva, I. A. Zayakin, I. Yu. Bagryanskaya, E. V. Zaytseva, E. G. Bagryanskaya, E. V. Tretyakov // *Tetrahedron*. – 2018. – Vol. 74, Issue 28. – P. 3924–3930.
84. Tretyakov, E. V. Method for the synthesis of a stable heteroatom analog of trimethylenemethane / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. V. Stass, A. G. Maryasov, N. P. Gritsan, V. I. Ovcharenko // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60, Issue 12. – P. 2608–2612.
85. Tsujimoto, H. Synthesis and magnetic properties of (pyrrolidin-1-oxyl)–(nitronyl nitroxide)/(iminonitroxide)-dyads / H. Tsujimoto, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada // *Chemistry: An Asian Journal*. – 2019. – Vol. 14, Issue 10. – P. 1801–1806.
86. Tolstikov, S. E. Reaction of paramagnetic synthon, lithiated 4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl 3-oxide, with cyclic aldonitrones of the imidazole series / S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, D. E. Gorbunov, I. F. Zhurko, M. V. Fedin, G. V.

- Romanenko, A. S. Bogomyakov, N. P. Gritsan, D. G. Mazhukin // *Chemistry: A European Journal*. – 2016. – Vol. 22, Issue 41. – P. 14598–14604.
87. Varaksin, M. V. Synthesis of nitroxyl radical by direct nucleophilic functionalization of a C—H bond in the azadiene systems / M. V. Varaksin, E. V. Tretyakov, I. A. Utepova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. V. Stass, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, O. N. Chupakhin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2012. – Vol. 61, Issue 7. – P. 1469—1473.
88. Tolstikov, S. C(sp²)-coupled nitronyl nitroxide and iminonitroxide diradicals / S. Tolstikov, E. Tretyakov, S. Fokin, E. Suturina, G. Romanenko, A. Bogomyakov, D. Stass, A. Maryasov, M. Fedin, N. Gritsan, V. Ovcharenko // *Chemistry: A European Journal*. – 2014. – Vol. 20, Issue 10. – P. 2793–2803.
89. Ovcharenko, V. I. S_N^H Reaction of lithiated nitronyl nitroxide with quinoline N-oxide / V. I. Ovcharenko, O. N. Chupakhin, I. S. Kovalev, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, D. V. Stass // *Russian Chemical Bulletin*. – 2008. – Vol. 57, Issue 10. – P. 2227—2229.
90. Chupakhin, O. N. S_N^H Approach in the Synthesis of Nitronyl Nitroxides / O. N. Chupakhin, I. A. Utepova, M. V. Varaksin, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – Vol. 74, Issue 7. – P. 2870-2872.
91. Tretyakov, E. V. New approach to synthesis of nitronyl and imino nitroxides based on S_N^H methodology / E. V. Tretyakov, I. A. Utepova, M. V. Varaksin, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko, O. N. Chupakhin // *ARKIVOC*. – 2011. – Vol. 2011, Issue 8. – P. 76-98.
92. Suzuki, S. Environmentally benign strategy for arylation of nitronyl nitroxide using a non-transition metal nucleophile / S. Suzuki, F. Nakamura, T. Naota // *Organic Letters*. – 2020. – Vol. 22, Issue 4. – P. 1350-1354.
93. Suzuki, S. A direct synthetic method for (nitronyl nitroxide)-substituted π-electronic compounds via a palladium-catalyzed cross-coupling reaction with a zinc complex / S. Suzuki, F. Nakamura, T. Naota // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 2, Issue 3. – P. 591-596.

94. Tanimoto, R. Group 11 metal complexes coordinated by the (nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion: facile oxidation of stable radicals controlled by metal–carbon bonds in radical-metalloids / R. Tanimoto, K. Yamada, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018, Issue 10. – P. 1198–1203.
95. Suzuki, S. Synthesis and properties of a bis[(nitronyl nitroxide)-2-ideradical anion]–palladium complex / S. Suzuki, H. Yokoi, M. Kozaki, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 2014, Issue 28. – P. 4740–4744.
96. Zhang, X. NCN Pincer–Pt complexes coordinated by (nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion / X. Zhang, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134, Issue 43. – P. 17866–17868.
97. Leute, R. K. 4,5-dihydroimidazoline-3-oxide-1-oxyl / R. K. Leute., E. F. Ullman // *USA Patent*. – 1969. – US3697535A.
98. Suzuki, S. An efficient synthetic method for organometallic radicals: structures and properties of gold(I)-(nitronyl nitroxide)-2-ide complexes / S. Suzuki, S. Kira, M. Kozaki, M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, K. Okada // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46, Issue 8. – P. 2653–2659.
99. Fokin, S. V. Crystal structure of Cu(hfac)₂ complexes with organomercury binitroxide / S. V. Fokin, G. V. Romanenko, M. Baumgarten, V. I. Ovcharenko // *Journal of Structural Chemistry*. – 2003. – Vol. 44, Issue 5. – P. 864–869.
100. Tanimoto, R. Nitronyl ntroxide as a coupling partner: Pd-mediated cross-coupling of (nitronyl nitroxide-2-ido)(triphenylphosphine)gold(I) with aryl halides / R. Tanimoto, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada // *Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 43, Issue 5. – P. 678–680.
101. Tretyakov, E. V. Molecular and crystal structure of 2-aminopolyfluorophenyl-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol 3-oxide-1-oxyls / E. V. Tretyakov, T. V. Makhneva, L. V. Politanskaya, I. Yu. Bagryanskaya, D. V. Stass, // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Vol. 59, Issue 3. – P. 689–696.
102. Yamada, K. Radical metalloids with N-heterocyclic carbene and phenanthroline

- ligands: synthesis, properties, and cross-coupling reaction of [(nitronyl nitroxide)-2-ido]metal complexes with aryl halides / K. Yamada, X. Zhang, R. Tanimoto, S. Suzuki, M. Kozaki, R. Tanaka, K. Okada // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2018. – Vol. 91, Issue 7. – P. 1150–1157.
103. Tahara, T. Triplet diradical-cation salts consisting of the phenothiazine radical cation and a nitronyl nitroxide / T. Tahara, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, H. Nojiri, K. Okada // *Chemistry A European Journal*. – 2019. – Vol. 25, Issue 29. – P. 7201–7209.
104. Haraguchi, M. (Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and -bis(iminonitroxide) and their copper complexes / M. Haraguchi, E. Tretyakov, N. Gritsan, G. Romanenko, D. Gorbunov, A. Bogomyakov, K. Maryunina, S. Suzuki, K. Masatoshi, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, S. Nishihara, K. Inoue, K. Okada // *Chemistry: An Asian Journal*. – 2017. – Vol. 12, Issue 22. – P. 2929–2941.
105. Gurskaya, L. 1,3-Diaza[3]ferrocenophanes functionalized with a nitronyl nitroxide group / L. Gurskaya, I. Bagryanskaya, E. Amosov, M. Kazantsev, L. Politanskaya, E. Zaytseva, E. Bagryanskaya, A. Chernonosov, E. Tretyakov // *Tetrahedron*. – 2018. – Vol. 74, Issue 15. – P. 1942–1950.
106. Slota, M. Magnetic edge states and coherent manipulation of graphene nanoribbons / M. Slota, A. Keerthi, W. K. Myers, E. Tretyakov, M. Baumgarten, A. Ardavan, H. Sadeghi, C. J. Lambert, A. Narita, K. Müllen, L. Bogani // *Nature*. – 2018. – Vol. 557, Issue 7707. – P. 691–695.
107. Keerthi, A. Dithieno[2,3-*d*;2',3'-*d'*]benzo[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene: a novel building-block for a planar copolymer / A. Keerthi, C. An, M. Li, T. Marszalek, A. G. Ricciardulli, B. Radha, F. D. Alsewalem, K. Müllena, M. Baumgarten // *Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 7, Issue 8. – P. 1545–1548.
108. Tretyakov, E. The Design of Radical Stacks: Nitronyl-Nitroxide-Substituted Heteropentacenes / E. Tretyakov, A. Keerthi, M. Baumgarten, S. Veber, M. Fedin, D. Gorbunov, I. Shundrina, N. Gritsan // *Chemistry Open*. – 2017. – Vol. 6, Issue 5. – P. 642–652.
109. Boocock, D. G. B. Studies of stable free radicals. III. A 1,3-dioxy-2-imidazolidone

- zwitterion and its stable nitronyl nitroxide radical anion / D. G. B. Boocock, E. F. Ullman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – Vol. 90, Issue 24. – P. 6873–6874.
110. Boocock D. G. B. 1,2,3-substituted-4,4,5,5-tetraalkyl imidazolines and imidazolidines / D. G. B. Boocock, E. F. Ullman // *USA Patent*. – 1973. – US72459168A.
111. Sakurai, H. Design, Preparation, and Electronic Structure of High-Spin Cation Diradicals Derived from Amine-Based Spin-Polarized Donors / H. Sakurai, A. Izuoka, T. Sugawara // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122, Issue 40. – P. 9723–9734..
112. Nakazaki, J. Design and preparation of pyrrole-based spin-polarized donors / J. Nakazaki, InG. Chung, M. M. Matsushita, T. Sugawara, R. Watanabe, A. Izuoka, Y. Kawada // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13, Issue 5. – P. 1011–1022.
113. Tretyakov, E. V. Syntheses and structures of azol-1-yl derivatives of nitronyl and imino nitroxides / E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko // *Tetrahedron*. – 2004. – Vol. 60, Issue 2. – P. 99–103.
114. Koreneva, O. V. Structure and magnetic properties of the stable nitroxide 2-cyano-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxide-2-imidazoline-1-oxyl / O. V. Koreneva, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, S. V. Fokin, V. I. Ovcharenko // *Journal of Structural Chemistry*. – 2001. – Vol. 420, Issue 5. – P. 820–825.
- 115 Hirel, C. The cyano nitronyl nitroxide radical: experimental and theoretical evidence for the fourth case of the McConnell-I mechanism / C. Hirel, D. Luneau, J. Pécaut, L. Öhrström, G. Bussière, C. Reber // *Chemistry: A European Journal*. – 2002. – Vol. 8, Issue 14. – P. 3157–3161.
116. Tretyakov, E. 2-Cyano-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl- 3-oxide as key compound for preparation of nitronyl and imino nitroxides / E. Tretyakov, G. Romanenko, V. Ovcharenko // *Journal de Physique*. – 2004. – Vol. 114. – P. 611–615.
117. Tretyakov, E. A new approach to synthesis of a-nitronyl nitroxide carboxylates. First metal complexes with a-imino nitroxide carboxylate / E. Tretyakov, S. Fokin, V. Ovcharenko, G. Romanenko, Y. Shvedenkov // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24, Issue 16–17. – P. 2176–2184.

118. Tretyakov, E. V. Esters of 4,5-dihydro-1H-imidazole-1-oxyl-3-oxide-carboximidic acid / E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, Yu. G. Shvedenkov, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev // *Russian Chemical Bulletin International Edition*. – 2004. – Vol. 53, Issue 6. – P. 1301–1304.
119. Tretyakov, E. V. Synthesis, structure and magnetism of $M(\text{hfac})_2$ complexes with spin labelled amides / E. V. Tretyakov, O. V. Koreneva, G. V. Romanenko, Yu. G. Shvedenkov, V. I. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2004. – Vol. 23, Issue 5. – P. 763–772.
120. Tretyakov, E. V. Nitronyl nitroxides containing tetrazole substituents and metal complexes with spin-labeled tetrazole / E. V. Tretyakov, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2003. – Vol. 22, Issue 14–17. – P. 1965–1972.
121. Tretyakov, E. V. Copper(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with 2-(2-methyltetrazolyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazole-1-oxides / E. V. Tretyakov, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, A. V. Podoplelov, V. I. Ovcharenko // *Russian Chemical Bulletin International Edition*. – 2006. – Vol. 55, Issue 1. – P. 66–73.
122. Tretyakov, E. V. Addition of cyanomethyl anion to the cyano group of 2-cyano-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxide-1-oxyl, a nitronyl nitroxide / E. V. Tretyakov, R. Yu. Peshkov, E. V. Panteleeva, A. S. Scrypnik, D. V. Stass, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – Vol. 57, Issue 21. – P. 2327–2330.
123. Tretyakov, E. Cascade reactions of Me_3Si -substituted imidazolidine-1,3-diols with PbO_2 , including oxidation of the corresponding diol and subsequent elimination of the trimethylsilyl fragment / E. Tretyakov, G. Romanenko, V. Ikorskii, D. Stass, V. Vasiliev, M. Demina, A. Mareev, A. Medvedeva, E. Gorelik, V. Ovcharenko // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – Vol. 2007, Issue 22. – P. 3639–3647.
124. Tretyakov, E. New cascade syntheses of nitronyl nitroxides and a new synthetic approach to imino nitroxides / E. Tretyakov, S. Tolstikov, A. Mareev, A. Medvedeva, G. Romanenko, D. Stass, A. Bogomyakov, V. Ovcharenko // *European Journal of*

- Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 2009, Issue 15. – P. 2548–2561.
125. Vostrikova, K. E. New chelating nitroxide free radical ligands for heterospin-magnetic engineering / K. E. Vostrikova, E. Belorizky, J. Pécaut, P. Rey // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 1999, Issue 7. – P. 1181–1187.
126. Ulrich, G. EPR detection of alkali-metal cations using novel spin-labelled macrocyclic sensors / G. Ulrich, P. Turek, R. Ziessel, A. De Cian, J. Fischer // *Chemical Communications*. – 1996. – Issue 21. – P. 2461–2462.
127. Ulrich, G. Nitroxo spin-labelled calix[4]arene podands and cryptands: allosteric regulation of spin-spin exchange interaction / G. Ulrich, P. Turek, R. Ziessel // *Tetrahedron Letters*. – 1996. – Vol. 37, Issue 48. – P. 8755–8758.
128. Stroh, C. Suzuki reactions with stable organic radicals – synthesis of biphenyls substituted with nitronyl-nitroxide radicals / C. Stroh, M. Mayor, C. von Hänisch // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 2005, Issue 18. – P. 3697–3703.
129. Stroh, C. Rigid nitronyl-nitroxide-labelled anchoring molecules: syntheses, structural and magnetic investigations / C. Stroh, M. Mayor, C. von Hänisch // *Tetrahedron Letters*. – 2004. – Vol. 45, Issue 52. – P. 9623–9626.
130. Romero, F. M. Pyridine-based Nitronyl Nitroxides as Versatile Synthons for the Synthesis of Elongated Ethynyl-Bridged Radicals / F. M. Romero, R. Ziessel, // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – Vol. 40, Issue 10. – P. 1895–1898.
131. Третьяков, Е. В. Синтез и свойства парамагнитных производных линейных и конденсированных полиароматических соединений / Е. В. Третьяков, Т. В. Новикова, В. В. Королев, О. М. Усов, С. Ф. Василевский, Ю. Н. Молин // *Известия Академии Наук – Серия химическая*. – 2000. – № 8. – С. 1415–1420.
132. Кляцкая, С. В. Реакция кросс-сочетания арилиодидов с парамагнитными терминальными ацетиленами – производными 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксил / С. В. Кляцкая, Е. В. Третьяков, С. Ф. Василевский // *Известия Академии Наук – Серия химическая*. – 2002. – № 1. – С. 122–127.
133. Sviridenko, F. V. Optically detected ESR and low magnetic field signals from spin triads: 2-imidazoline-1-oxyl derivatives in X-irradiated alkane liquids as a method to

- study three-spin systems / F. B. Sviridenko, D. V. Stass, T. V. Kobzeva, E. V. Tretyakov, S. V. Klyatskaya, E. V. Mshvidobadze, S. F. Vasilevsky, Y. N. Molin // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126, Issue 9. – P. 2807–2819.
134. Miura, Y. Syntheses and magnetic characterization of poly(1,3-phenyleneethynylene) with pendant nitronyl nitroxide radicals / Y. Miura, Y. Ushitani, K. Inui, Y. Teki, T. Takui, K. Itoh // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26, Issue 14. – P. 3698–3701.
135. Miura, Y. Synthesis and magnetic behaviour of polyradical: poly (1,3-phenyleneethynylene) with π -toporegulated pendant stable aminoxyl and imine N-oxide-aminoxyl radicals / Y. Miura, T. Issiki, Y. Ushitani, Y. Teki, K. Itoh // Journal of Materials Chemistry. – 1996. – Vol. 6, Issue 11. – P. 1745–1750.
136. Wieland, H. Diphenylstickstoffoxyd, ein neues organisches radikal mit vierwertigem stickstoff / H. Wieland, M. Offenbacher // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1914. – Vol. 47, Issue 2. – P. 2111–2115.
137. Wieland, H. Weitere untersuchungen über derivate des vierwertigen stickstoffs / H. Wieland, K. Roth // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1920. – Vol. 53, Issue 2. – P. 210–230.
138. Nishimaki, H. Bistable polymorphs showing diamagnetic and paramagnetic states of an organic crystalline biradical biphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butylnitroxide) / H. Nishimaki, S. Mashiyama, M. Yasui, T. Nogami, T. Ishida // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18, Issue 16. – P. 3602–3604.
139. Spagnol, G. Triplet ground state ($S = 1$) pegylated bis(aminoxyl) diradical: synthesis and the effect of water on magnetic properties / G. Spagnol, K. Shiraishi, S. Rajca, A. Rajca // Chemical Communications. – 2005. – Issue 40. – P. 5047–5049.
140. Meyer, K. H. Über die reduktionsstufen von arylderivaten der salpetersäure / K. H. Meyer, W. Reppe // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1921. – Vol. 54, Issue 2. – P. 327–337.
141. Tommasi, G. Synthesis of a new series of indolinic aminoxyls. Reaction of indoles, 2-phenylbenzothiazole, 2-phenylbenzoxazole and 2-phenyl-1,2-dihydro-4*H*-3,1-benzoxazin-4-one with organolithium reagents / G. Tommasi, P. Bruni, L. Greci, P.

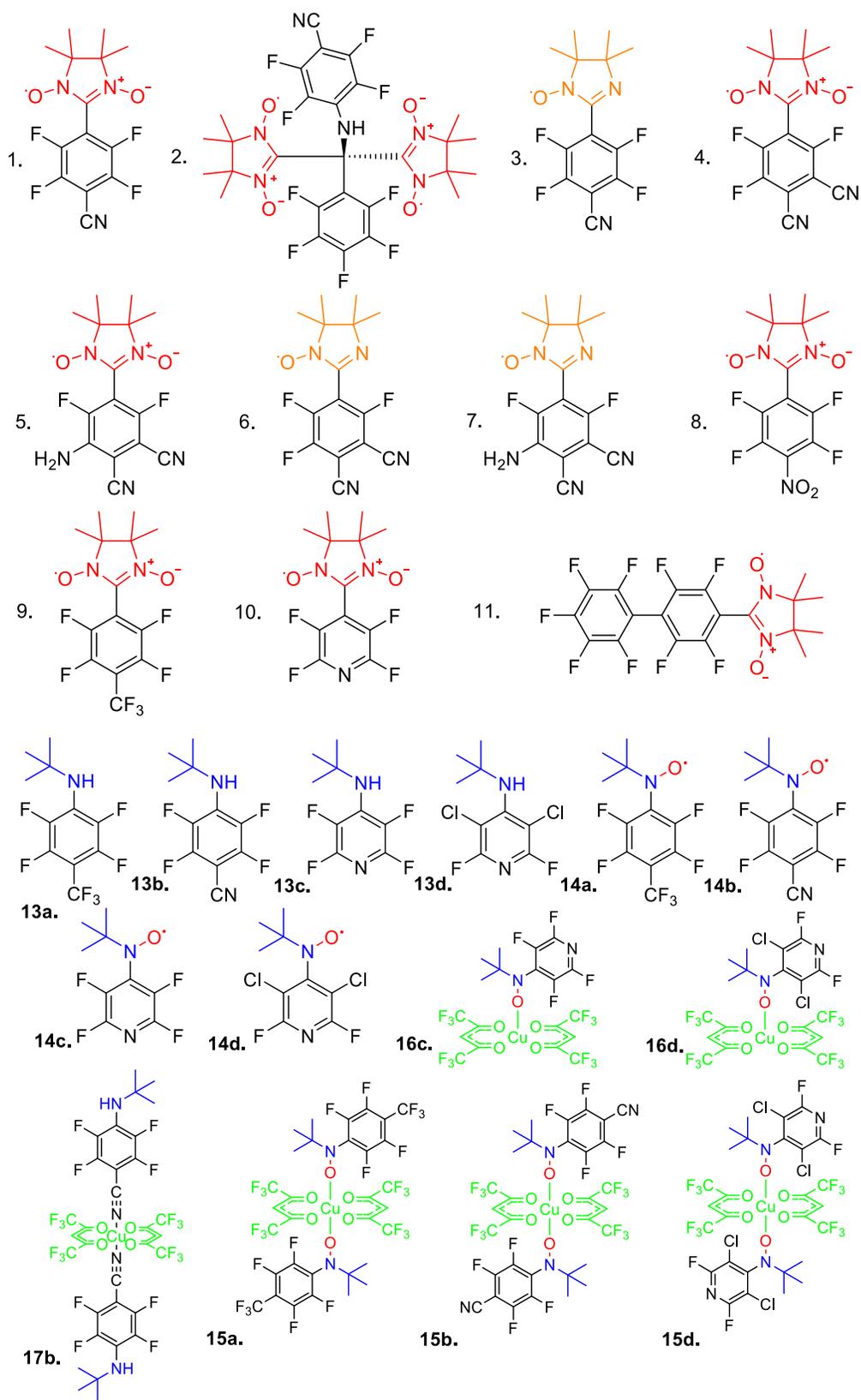
- Sgarabotto, L. Righi, R. Petrucci // *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2*. – 1999. – Issue 10. – P. 2123–2128.
142. Miyazaki, Y. Magnetostructural study of 2-(4-*N*-*tert*-butylaminoxylphenyl)benzimidazole / Y. Miyazaki, A. Inaba, M. Sorai, P. S. Taylor, P. M. Lahti // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Vol. 112, Issue 27. – P. 8144–8150.
143. Maspoch, D. Radical *para*-benzoic acid Derivatives: transmission of ferromagnetic interactions through hydrogen bonds at long distances / D. Maspoch, L. Catala, P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana // *Chemistry: A European Journal*. – 2002. – Vol. 8, Issue 16. – P. 3635–3645.
144. Baskett, M. Crystallography and magnetism of 3-(*N*-*tert*-butyl-*N*-aminoxyl)benzoic acid / M. Baskett, P. M. Lahti // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24, Issue 16–17. – P. 2645–2652.
145. Rajca, A. Conformationally constrained, stable, triplet ground state ($S = 1$) Nitroxide diradicals. antiferromagnetic chains of $S = 1$ diradicals / A. Rajca, M. Takahashi, M. Pink, G. Spagnol, S. Rajca // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129, Issue 33. – P. 10159–10170.
146. Delen, Z. Crystallography and magnetism of 1-(4-[*N*-*tert*-butylaminoxyl]-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)pyrrole / Z. Delen, P. M. Lahti // *Polyhedron*. – 2007. – Vol. 26, Issue 9–11. – P. 2031–2036.
147. Ishida, T. Mono- and dinitroxide radicals from 9,9'(10*H*,10'*H*)-spirobiacridine: An approach to a D_{2d} triplet biradical / T. Ishida, M. Ooishi, N. Ishii, H. Mori, T. Nogami // *Polyhedron*. – 2007. – Vol. 26, Issue 9–11. – P. 1793–1799.
148. Okazawa, A. *tert*-Butyl 2-pyridyl nitroxide available as a paramagnetic chelate ligand for strongly exchange-coupled metal–radical compounds / A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19, Issue 11. – P. 2733–2735.
149. Ishimaru, Y. Regiospecificity in the exchange coupling of the spins of copper(II) ion coordinated with the ring nitrogen atoms and *N*-*tert*-butylaminoxyl radical attached as a substituent on the pyridine and *N*-phenylimidazole rings / Y. Ishimaru, M. Kitano, H. Kumada, N. Koga, H. Iwamura // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 37, Issue 9.

- P. 2273–2280.
150. Kumada, H. Through-bond magnetic interaction between the 2p spin of the aminoxyl radical and the 3d spin of the metal ions in the complexes of bis(hexafluoroacetylacetonato)-manganese(II) and -copper(II) with 4-(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxylamino)-2,2'-bipyridine / H. Kumada, A. Sakane, N. Koga, H. Iwamura // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. – Issue 6. – P. 911–914.
151. Field, L. M. 1:1 Complexes of 5-(4-[*N*-*tert*-butyl-*N*-aminoxyl]phenyl)pyrimidine with manganese(ii) and copper(ii) hexafluoroacetylacetonate / L. M. Field, P. M. Lahti, F. Palaci // *Chemical Communications*. – 2002. – Issue 6. – P. 636–637.
152. Leznoff, D. B. Ferromagnetic interactions and polymorphism in radical-substituted gold phosphine complexes / D. B. Leznoff, C. Rancurel, J. – P. Sutter, S. J. Rettig, M. Pink, C. Paulsen, O. Kahn // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1999. – Issue 20. – P. 3593–3599.
- 153 Leznoff, D. B. Stable organopalladium (II) and organoruthenium (II) complexes with spin-labelled phosphine ligands / D. B. Leznoff, C. Rancurel, J. – P. Sutter, S. J. Rettig, M. Pink, O. Kahn // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18, Issue 24. – P. 5097–5102.
- 154 Inoue, K. Ferro- and ferrimagnetic ordering in a two-dimensional network formed by manganese(II) and 1,3,5-tris[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxyamino)phenyl]benzene / K. Inoue, H. Iwamura // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, Issue 7. – P. 3173–3174.
- 155 Inoue, K. 2-[*p*(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxyamino)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydroimidazol-3-oxide-1-oxyl, a stable diradical with a triplet ground state / K. Inoue, H. Iwamura // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1995. – Vol. 34, Issue 8. – P. 927–928.
156. Zakrassov, A. Synthesis, structural, and magnetic characterization of substituted benzoimidazole-1-yl *N,N'*-dioxides / A. Zakrassov, V. Shteiman, Y. Sheynin, B. Tumanskii, M. Botoshansky, M. Kapon, A. Keren, M. Kaftory, T. E. Vos, J. S. Miller // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14, Issue 12. – P. 1827–1837.
157. Ковалев И. С. Литийорганические соединения в реакциях нуклеофильного замещения атома водорода в ряду аренов и гетероаренов / И. С. Ковалев, Д. С.

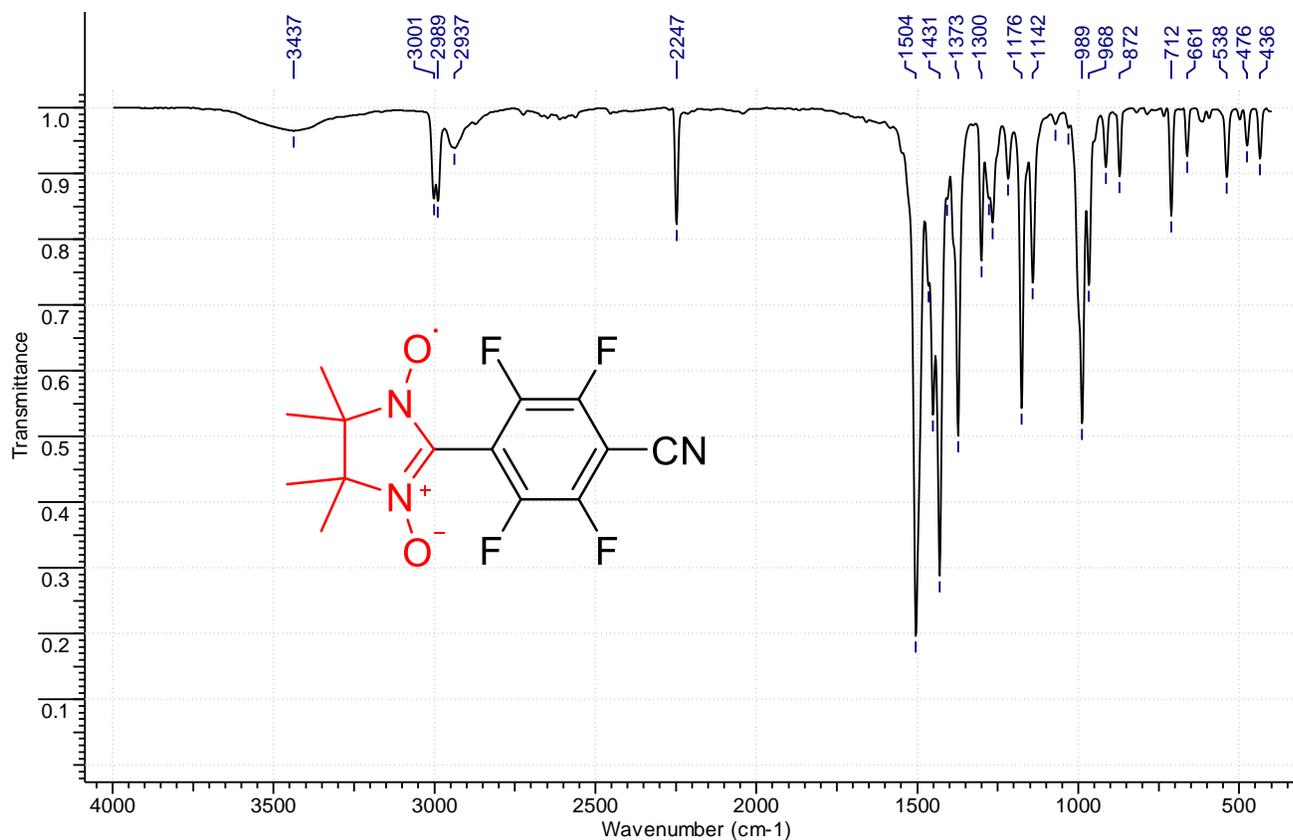
- Копчук, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин // Известия Академии Наук – Серия химическая. – 2015. – т. 84, № 12. – С. 1191–1225.
158. Muir, M. A simple calculational model for predicting the site for nucleophilic substitution in aromatic perfluorocarbons / M. Muir, J. Baker // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2005. – Vol. 126, Issue 10. – P. 727–738.
159. Chambers, R. D. Mechanisms of reactions of halogenated compounds Part 7. Effects of fluorine and other groups as substituents on nucleophilic aromatic substitution / R. D. Chambers, P. A. Martin, G. Sandford, D. L. H. Williams // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2008. – Vol. 129, Issue 10. – P. 998–1002.
160. Liljenberg, M. Utilizing the σ -complex stability for quantifying reactivity in nucleophilic substitution of aromatic fluorides / M. Liljenberg, T. Brinck, T. Rein, M. Svensson // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 9. – P. 791–799.
161. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // *Journal of Computational Chemistry*. – 1993. – Vol. 14, Issue 11. – P. 1347–1363.
162. Bunnett, J. F. Some novel concepts in aromatic reactivity / J. F. Bunnett // *Tetrahedron*. – 1993. – Vol. 49, Issue 21. – P. 4477–4484.
163. FIZ/NIST, Inorganic Crystal Data Base [электронный ресурс] – National Institute of Standard and Technology: Gaithersburg, 2015. – режим доступа <https://icsd.nist.gov>.
164. Glukhovtsev, M. N. Single-step and multistep mechanisms of aromatic nucleophilic substitution of halobenzenes and halonitrobenzenes with halide anions: ab initio computational study / M. N. Glukhovtsev, R. D. Bach, S. Laiter // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – Vol. 62, Issue 12. – P. 4036–4046.
165. Ding, L. Crystal structure and magnetic studies of a new nitronyl nitroxide compound / L. Ding, D. Q. Zhang, B. Zhang, D. B. Zhu // *Chinese Chemical Letters*. – 2000. – Vol. 11, Issue 8. – P. 749–752.

166. Bonner, J. C. Linear magnetic chains with anisotropic coupling / J. C. Bonner, M. E. Fisher // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 135, Issue 3A. – P. A640–A658.
167. Hatfield, W. E. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds / W. E. Hatfield // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52, Issue 3. – P. 1985–1990.
168. Pedersen, J. A. Electron spin resonance and nuclear magnetic resonance spectra of sterically hindered aromatic nitroxide radicals. Synthesis of stable nitroxide radicals / J. A. Pedersen, K. Torssell // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971. – Vol. 25, Issue 8. – P. 3151–3162.
169. Platonov, V. E. Polyfluorinated aryl nitramines / V. E. Platonov, A. Haas, M. Schelvis, M. Lieb, K. V. Dvornikova, O. I. Osina, Yu. V. Gatilov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2001. – Vol. 109, Issue 2. – P. 131–139.
170. Ohshita, J. Synthesis of phenylnitroxides bridged by an sp^3 -Linkage / J. Ohshita, T. Iida, N. Ohta, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Kunai // *Organic Letters*. – 2002. – Vol. 4, Issue 3. – P. 403–406.
171. Rowland R. S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: comparison with distances expected from van der Waals radii / R. S. Rowland, R. Taylor // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, Issue 18. – P. 7384–7391.
172. SADABS, v. 2008-1, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2008.
173. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A*. – 2008. – Vol. 64, Issue 1. – P. 112–122.
174. Spek, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON / A. L. Spek // *Journal of Applied Crystallography*. – 2003. – Vol. 36, Issue 1. – P. 7–13.
175. Wang, X. L. Two copper complexes based on nitronyl nitroxide with different halides: structures and magnetic properties / X. L. Wang, Y. X. Li, S. L. Yang, C. X. Zhang, Q. L. Wang // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2017. – Vol. 70, Issue 3. – P. 487–496.

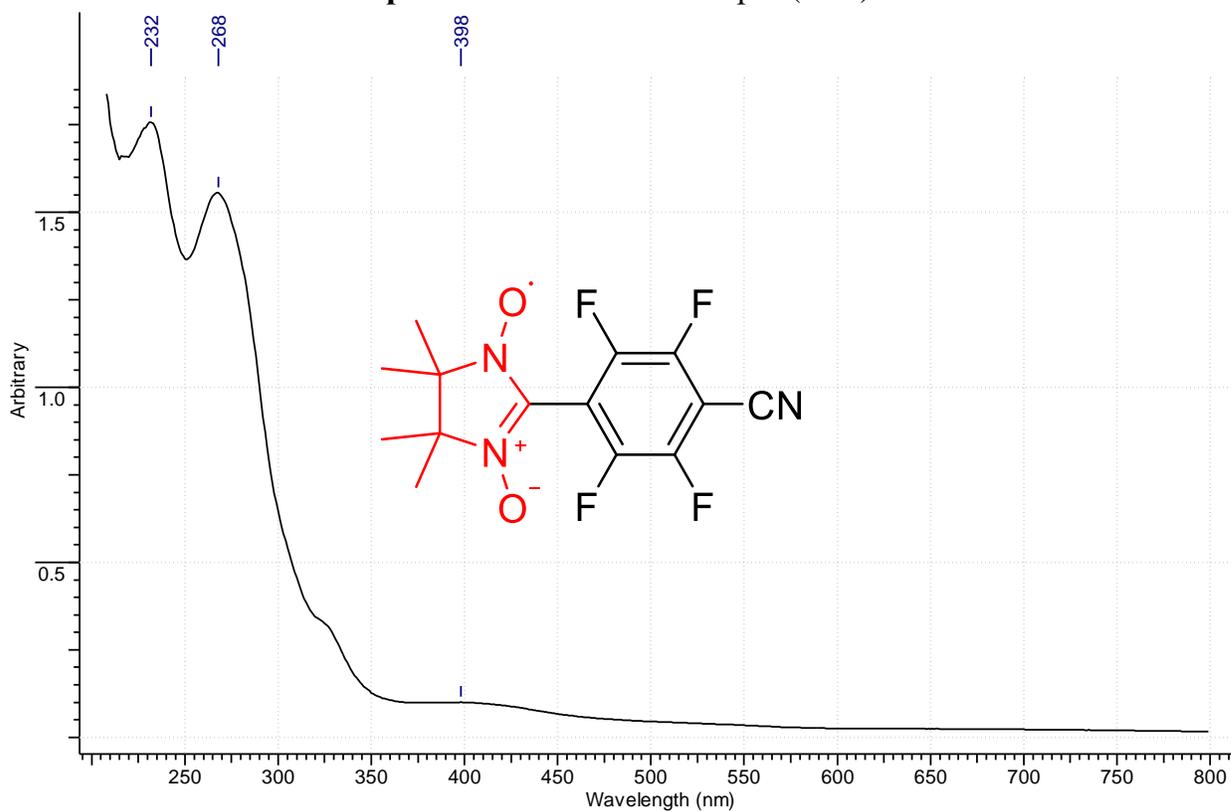
Приложения



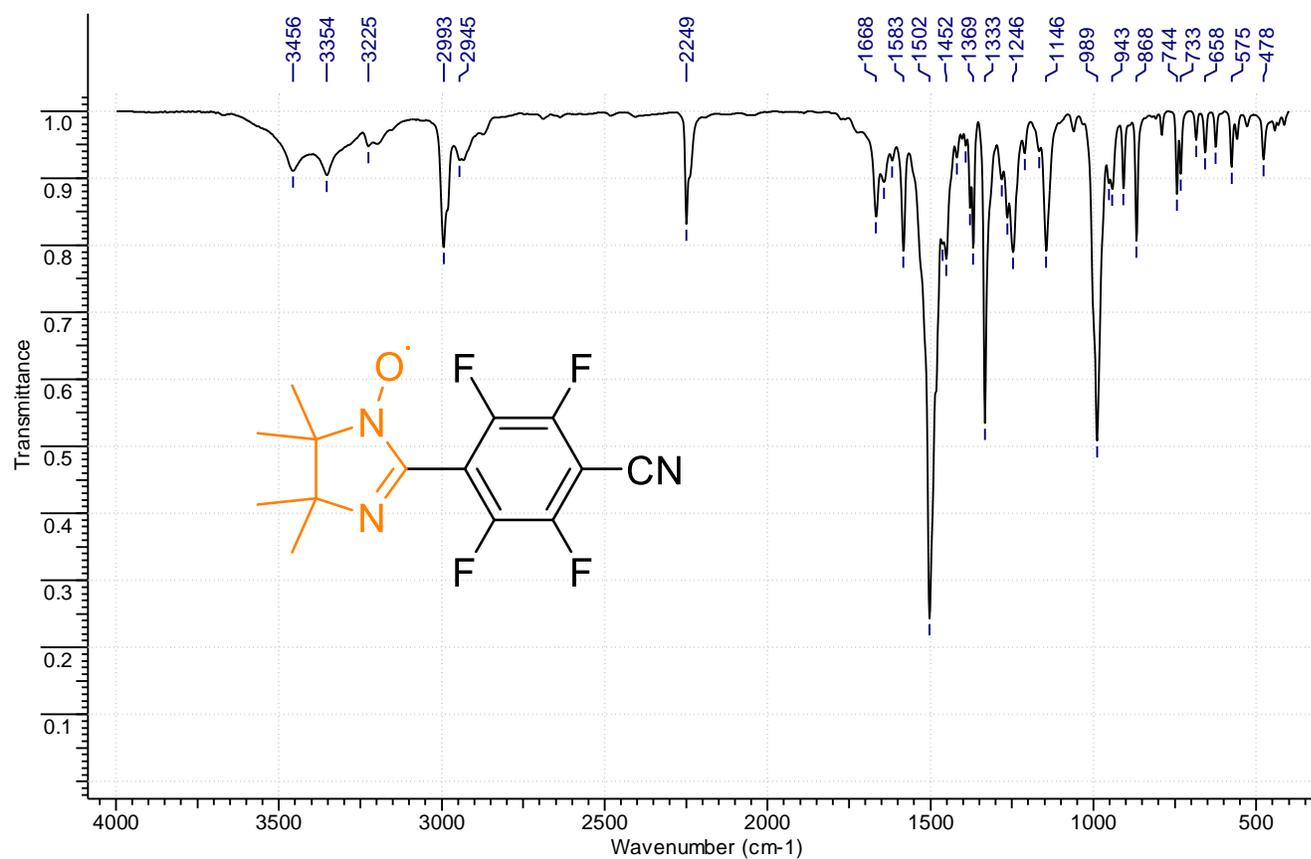
Структуры полученных соединений.



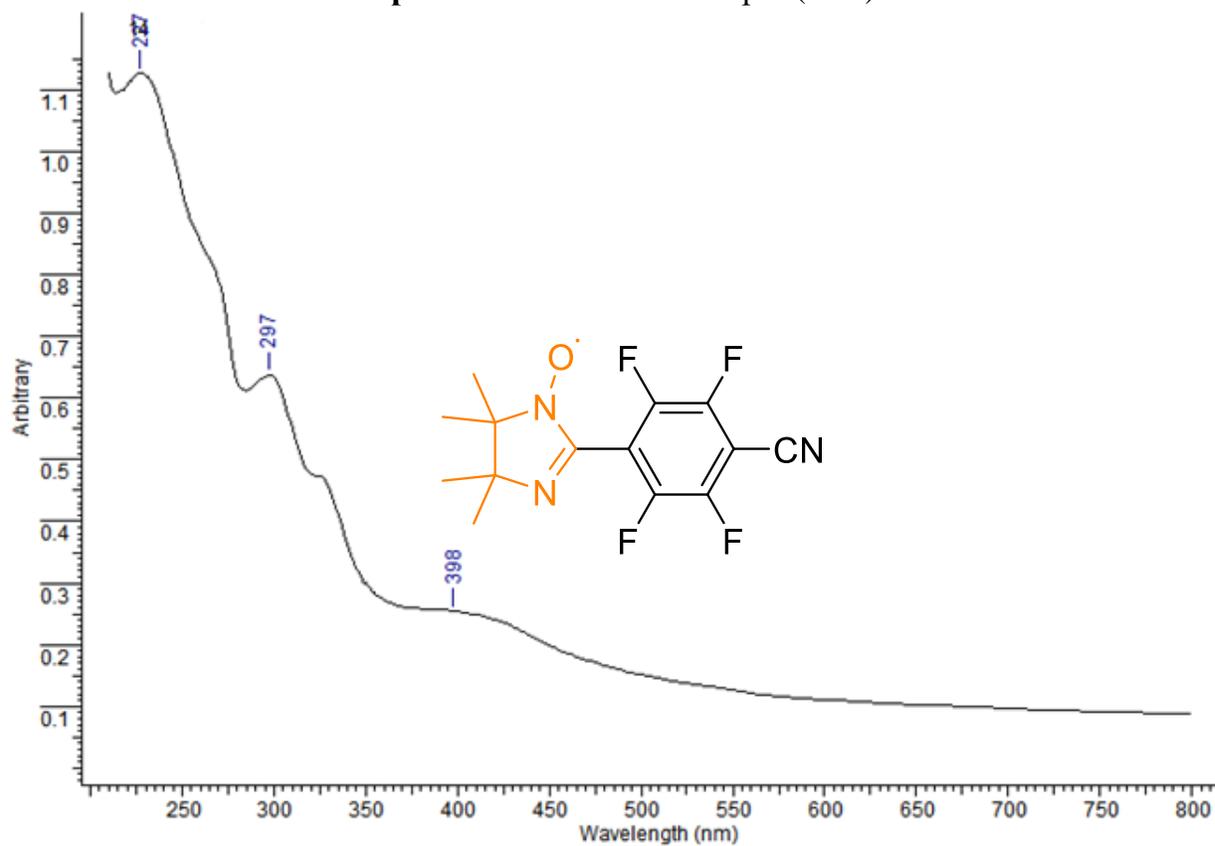
Приложение 1. ИК спектр 1 (KBr).



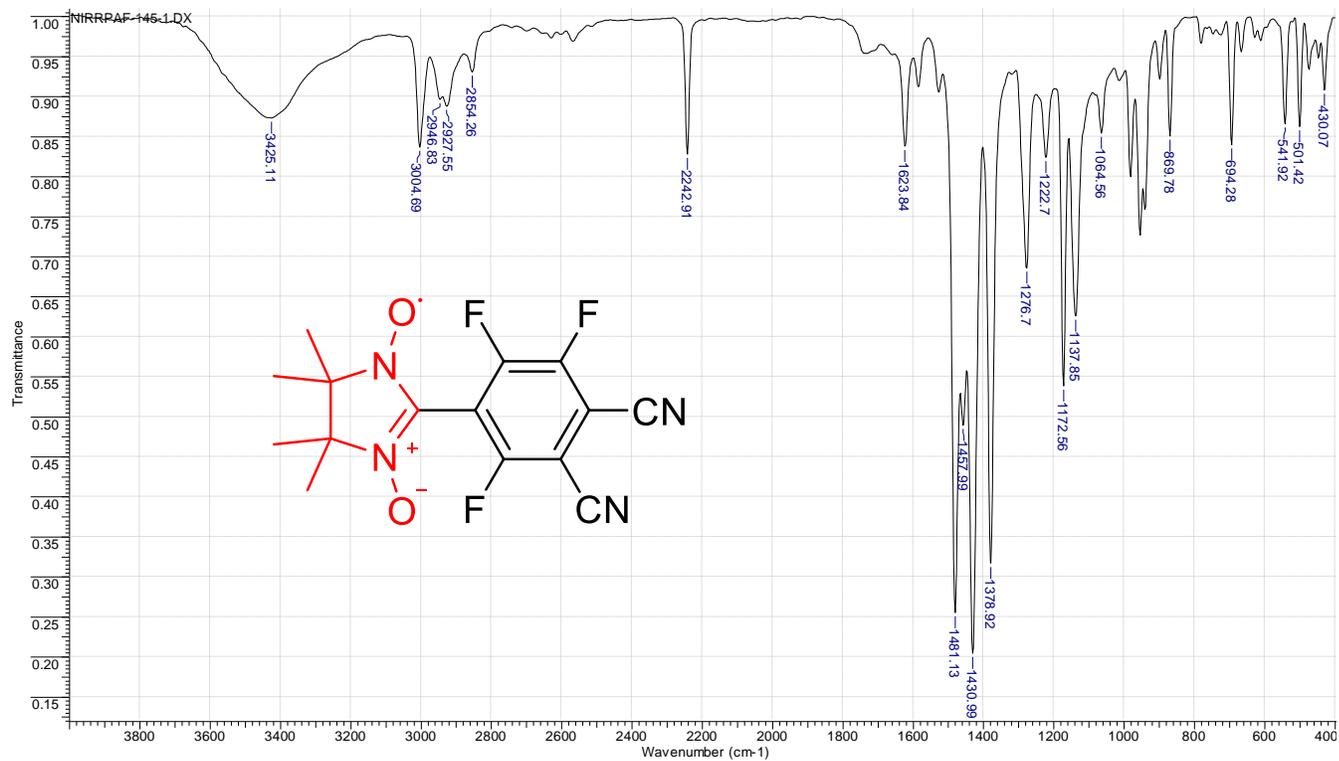
Приложение 2. УФ спектр 1 (EtOH).



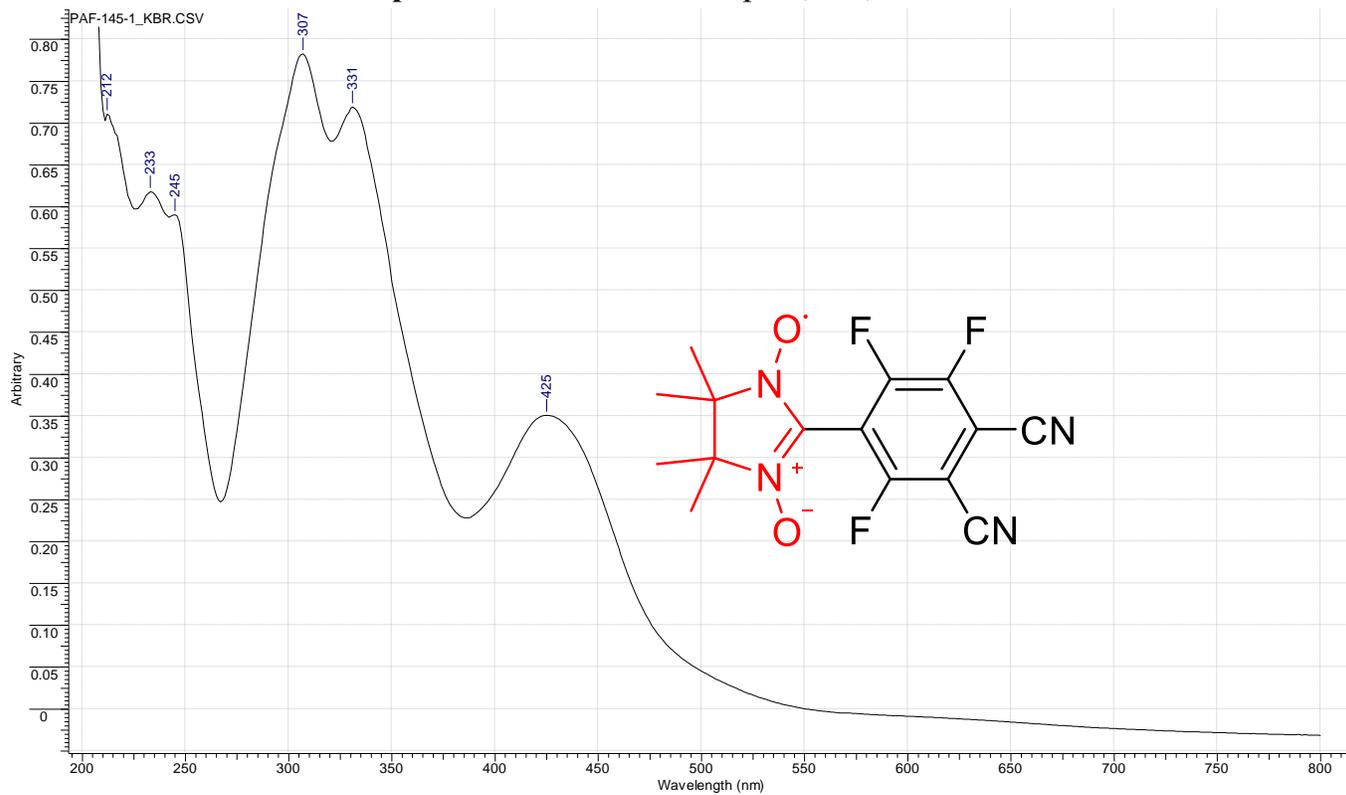
Приложение 3. ИК спектр 3 (KBr).



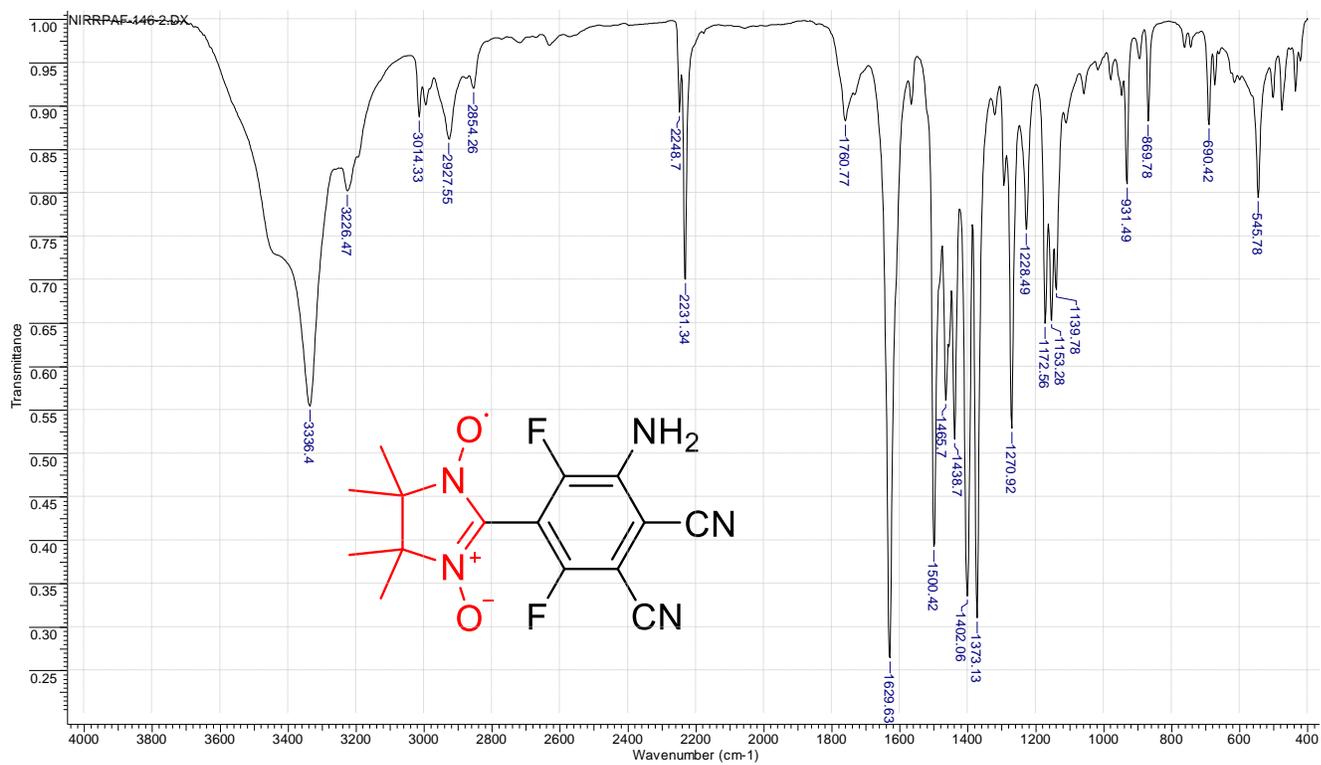
Приложение 4. УФ спектр 3 (KBr).



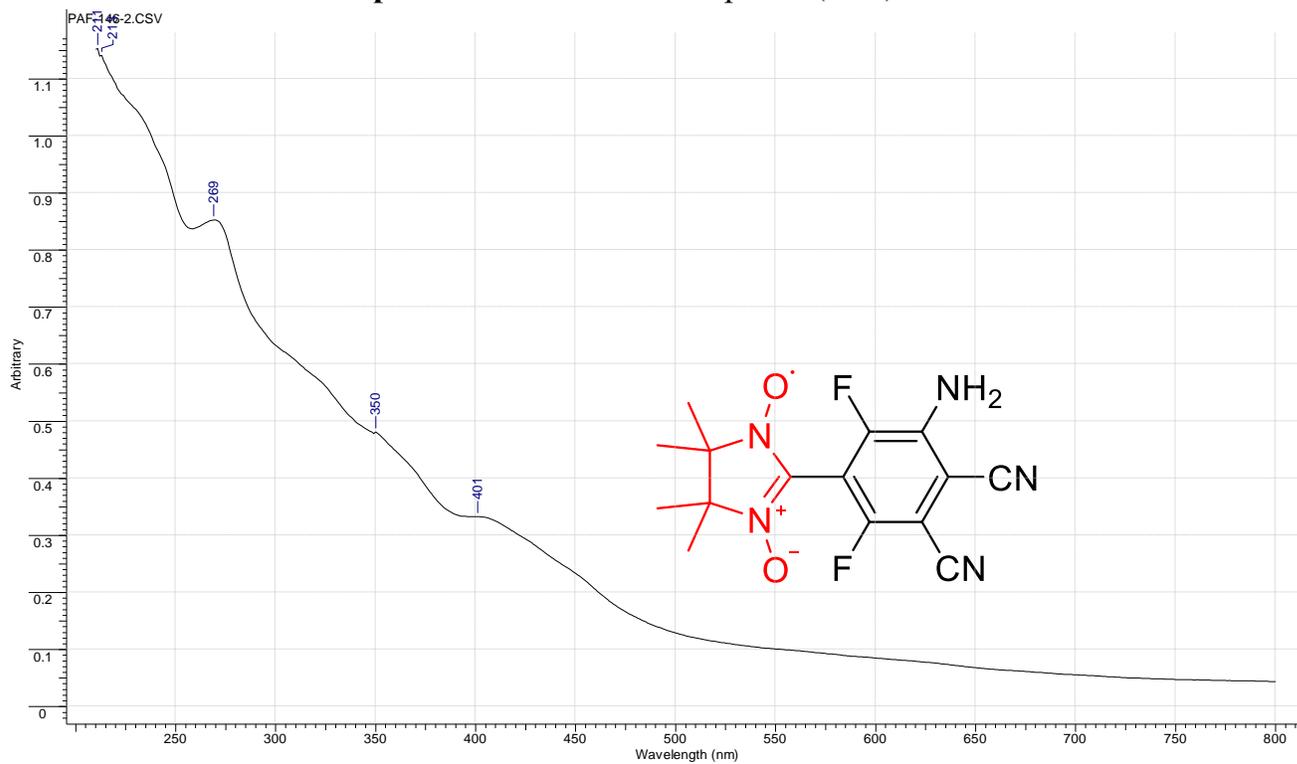
Приложение 5. ИК спектр 4 (KBr).



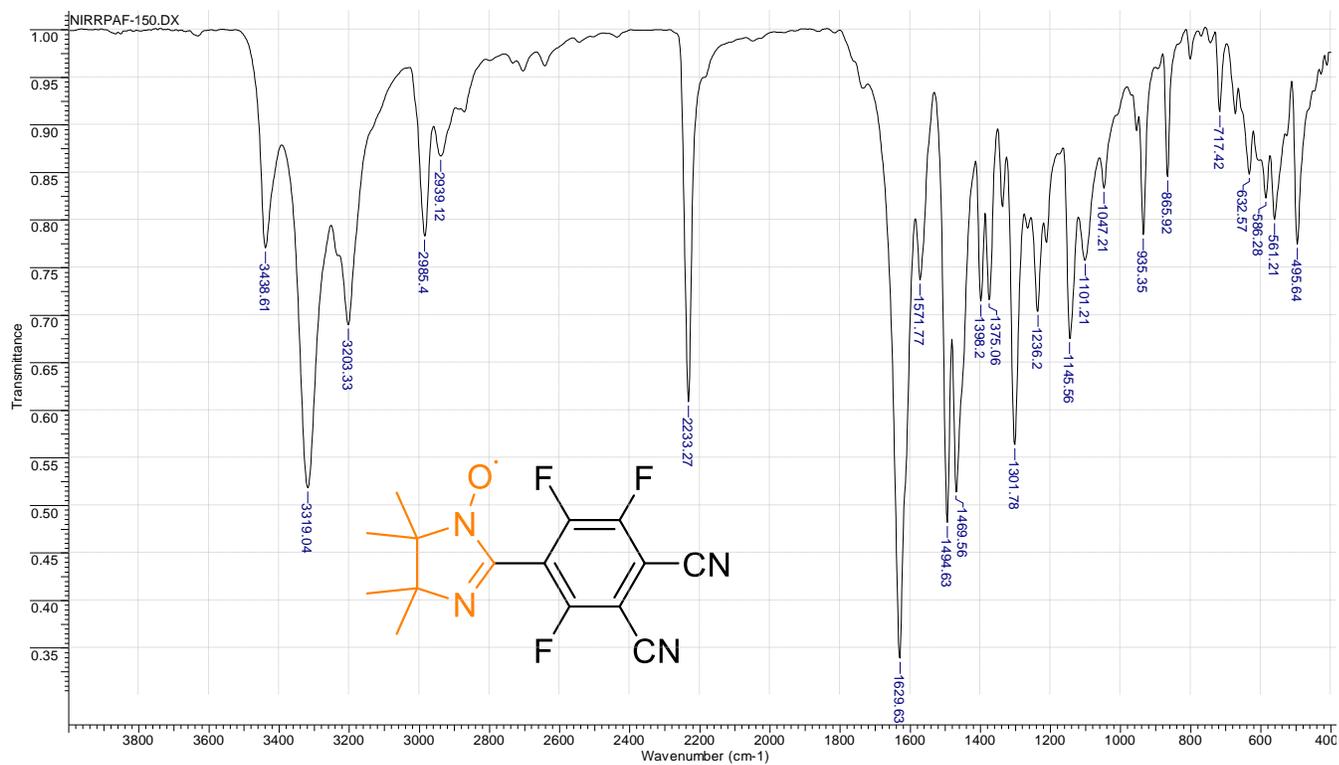
Приложение 6. УФ спектр 4 (KBr).



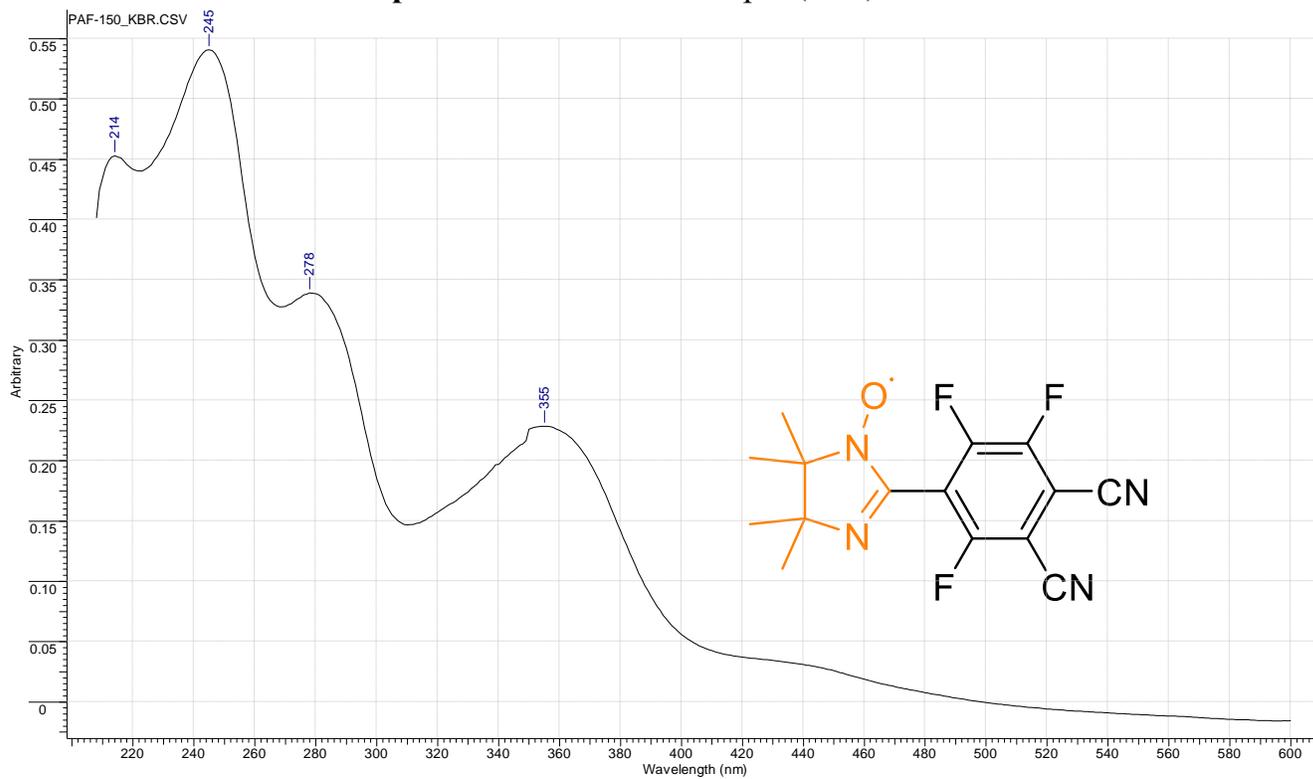
Приложение 7. ИК спектр of 5 (KBr).



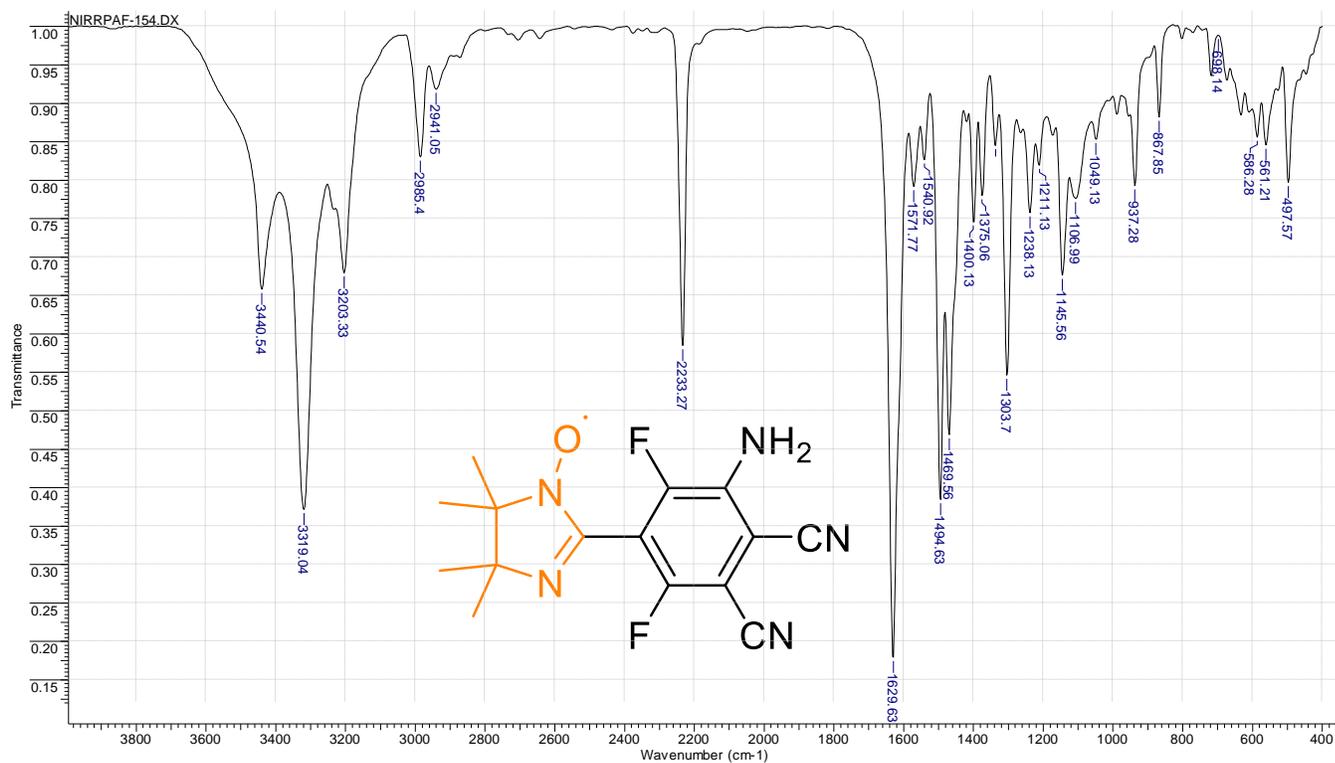
Приложение 8. УФ спектр 5 (KBr).



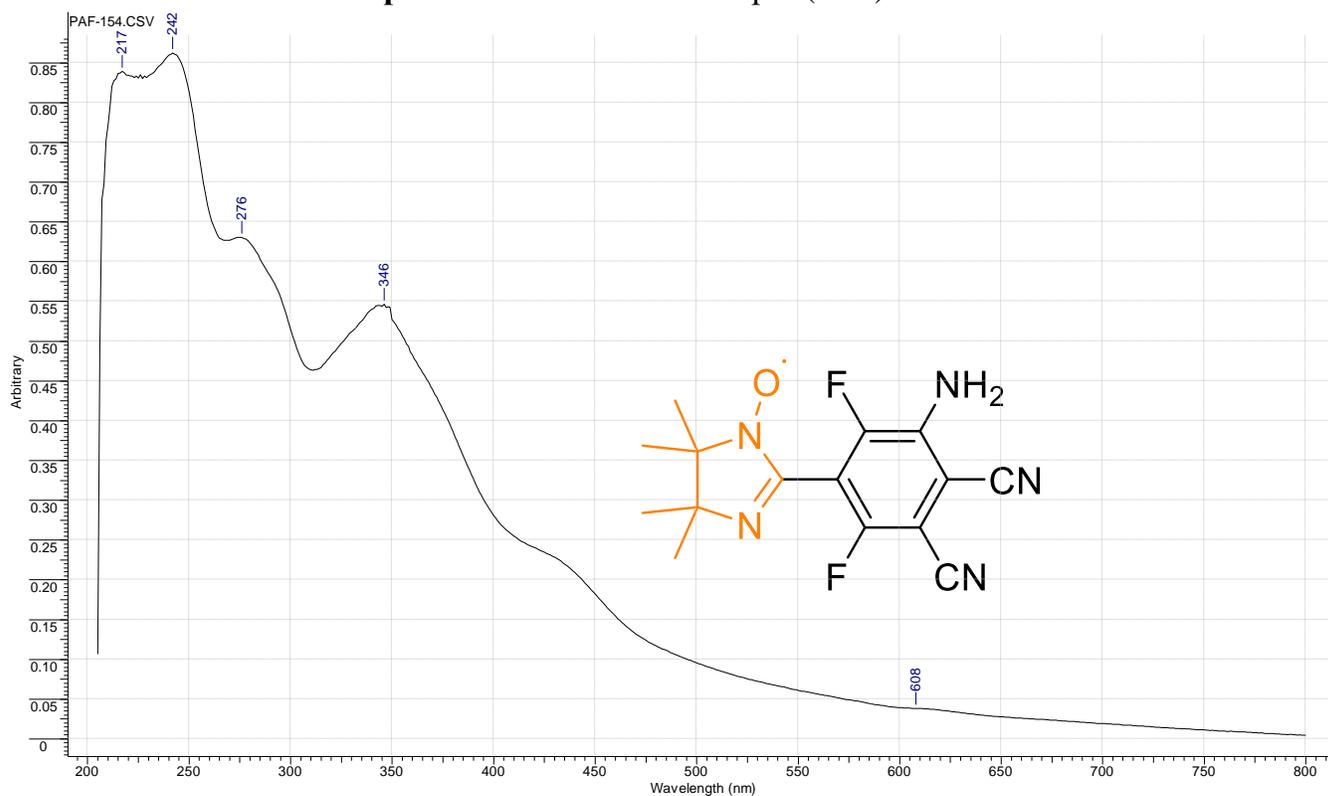
Приложение 9. ИК спектр 6 (KBr).



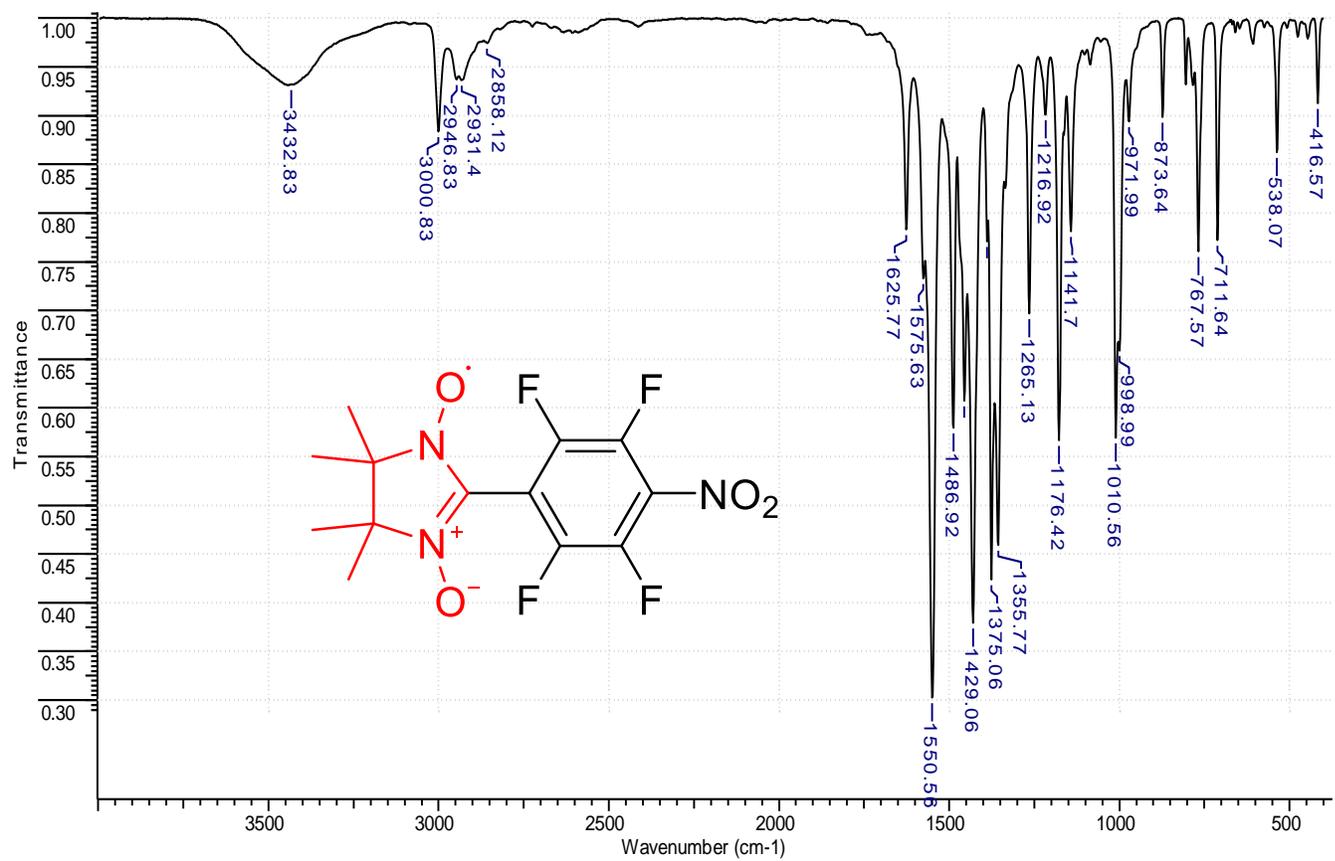
Приложение 10. УФ спектр 6 (KBr).



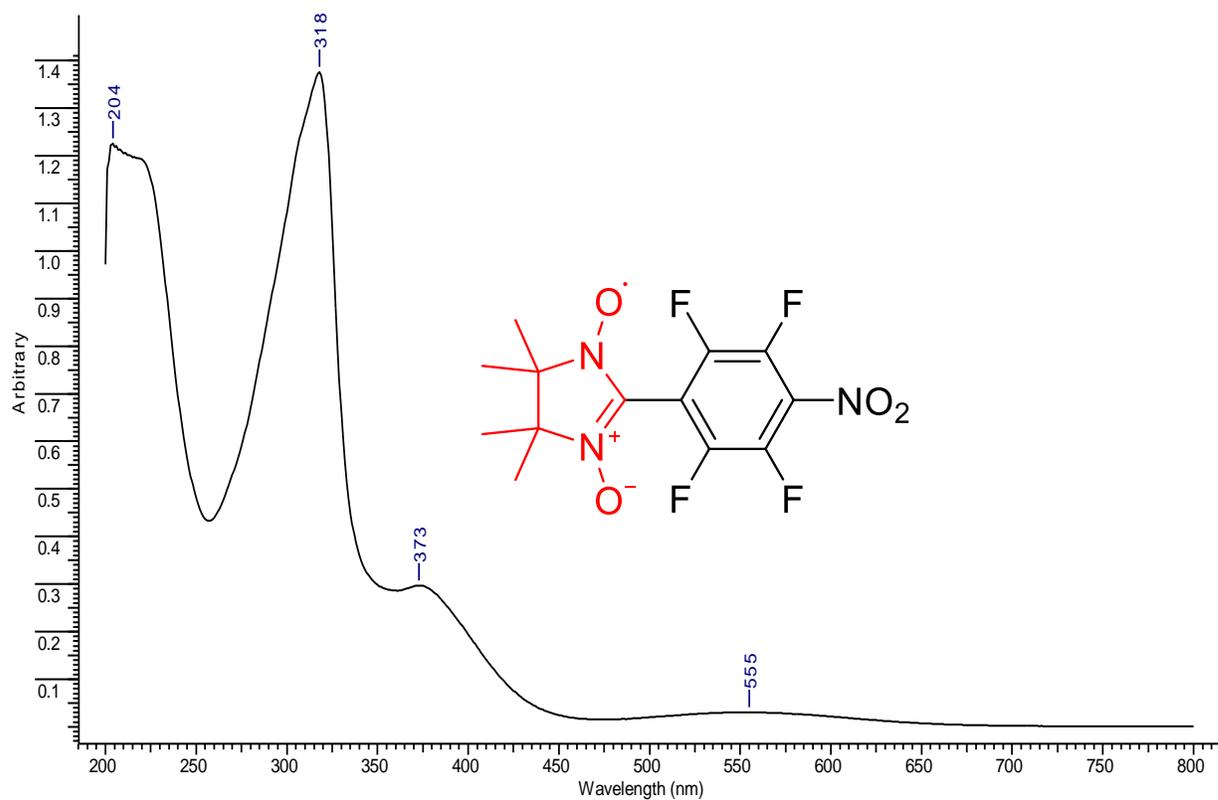
Приложение 11. ИК спектр 7 (KBr).



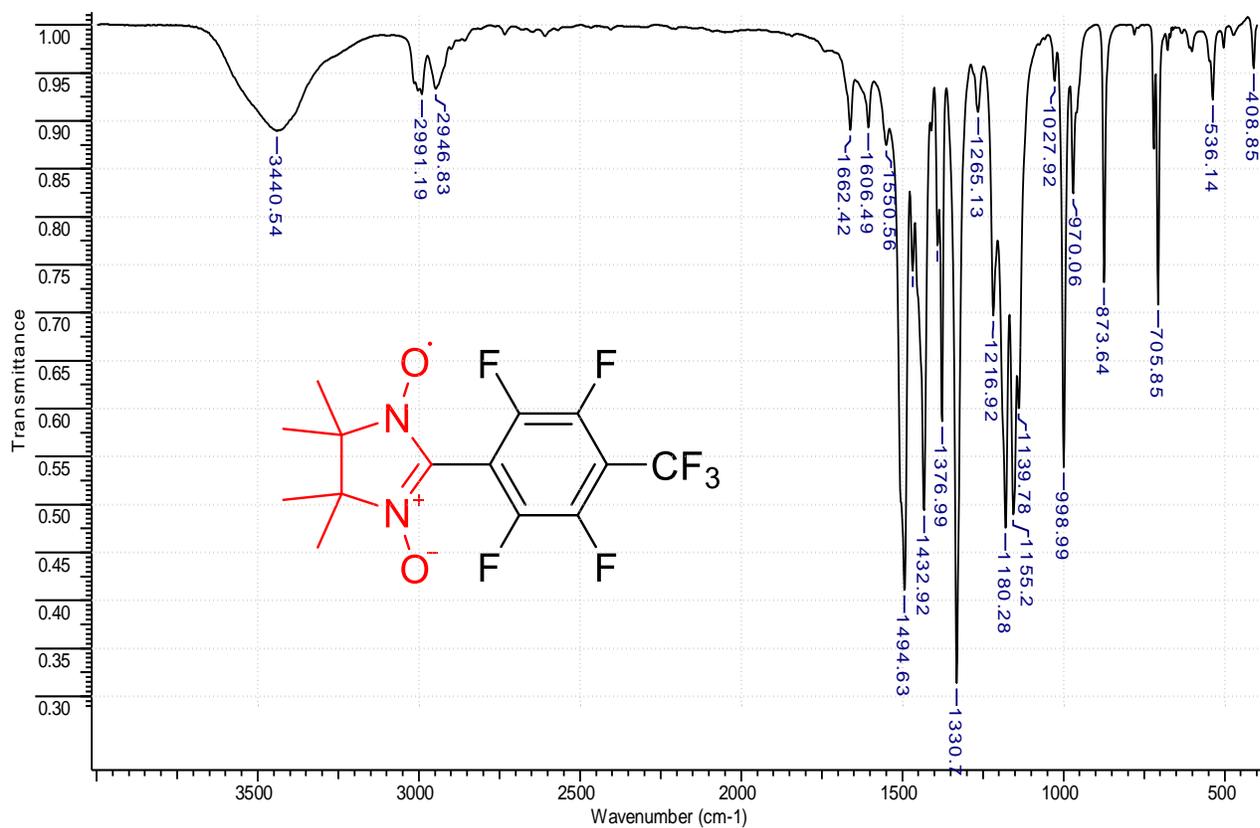
Приложение 12. УФ спектр 7 (KBr).



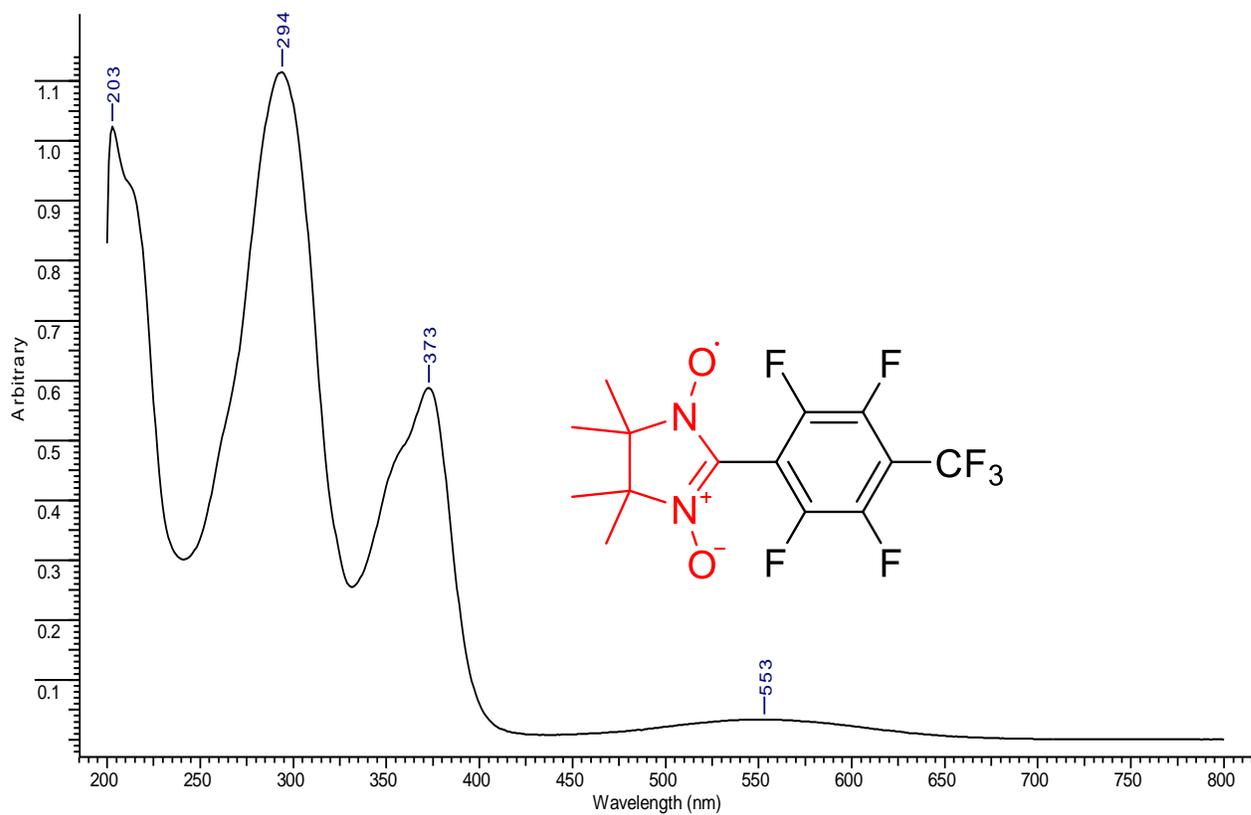
Приложение 13. ИК спектр 8 (KBr).



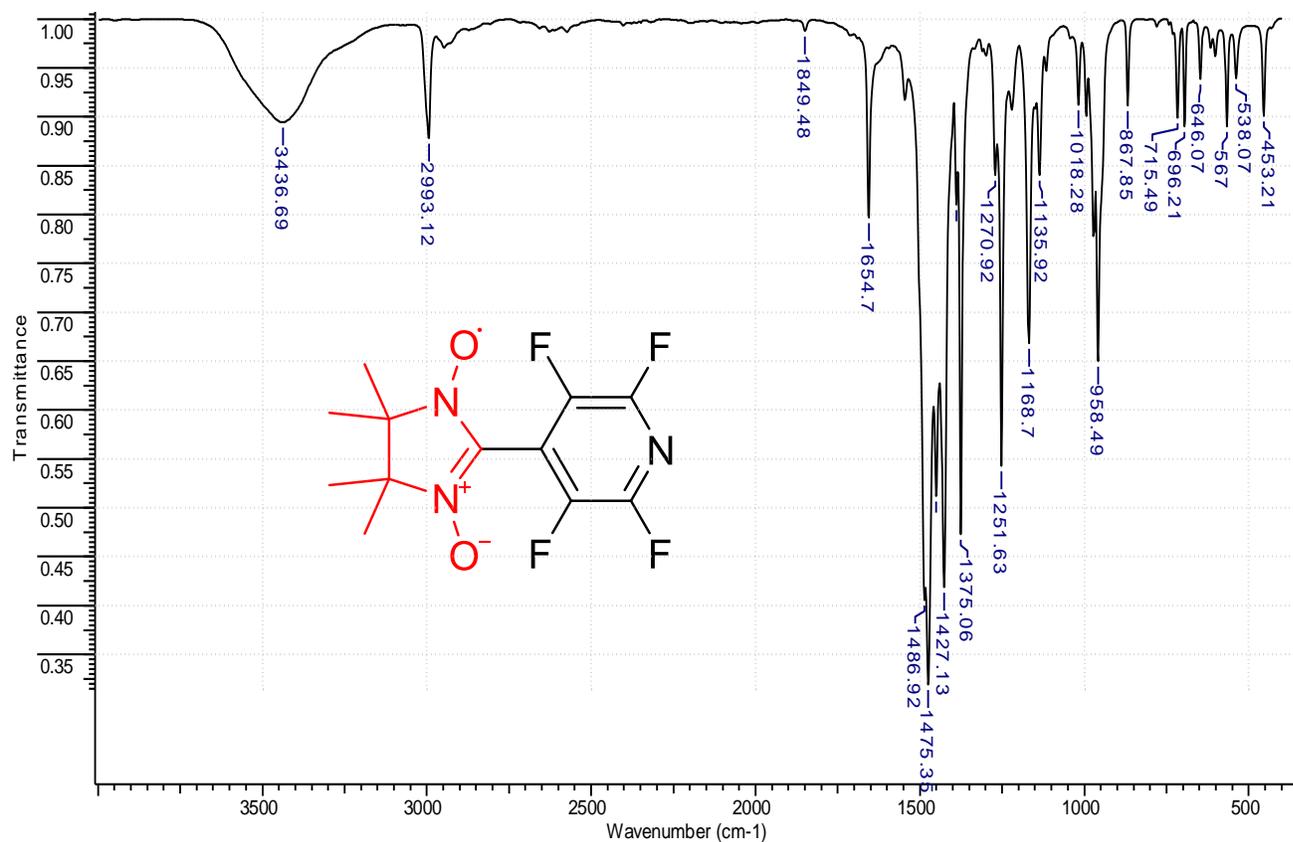
Приложение 14. УФ спектр 8 (EtOH).



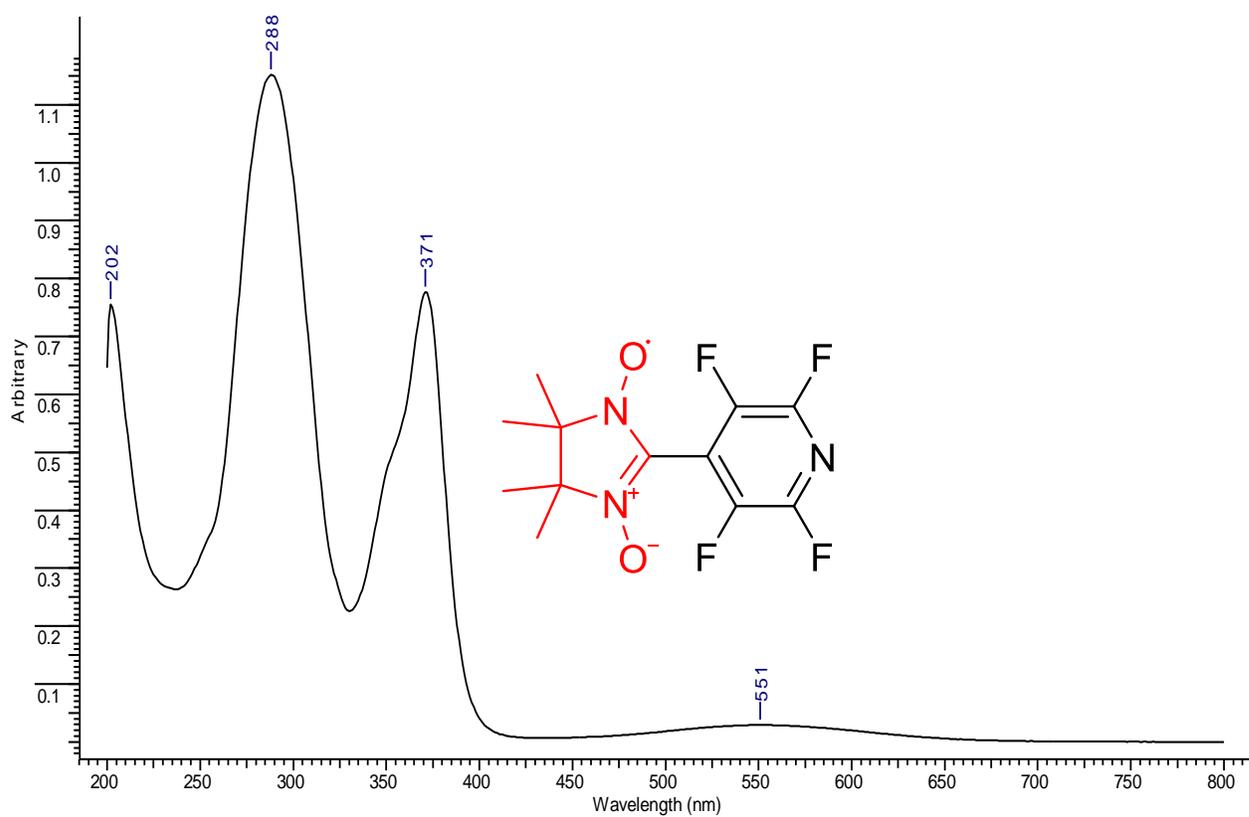
Приложение 15. УФ спектр 9 (KBr).



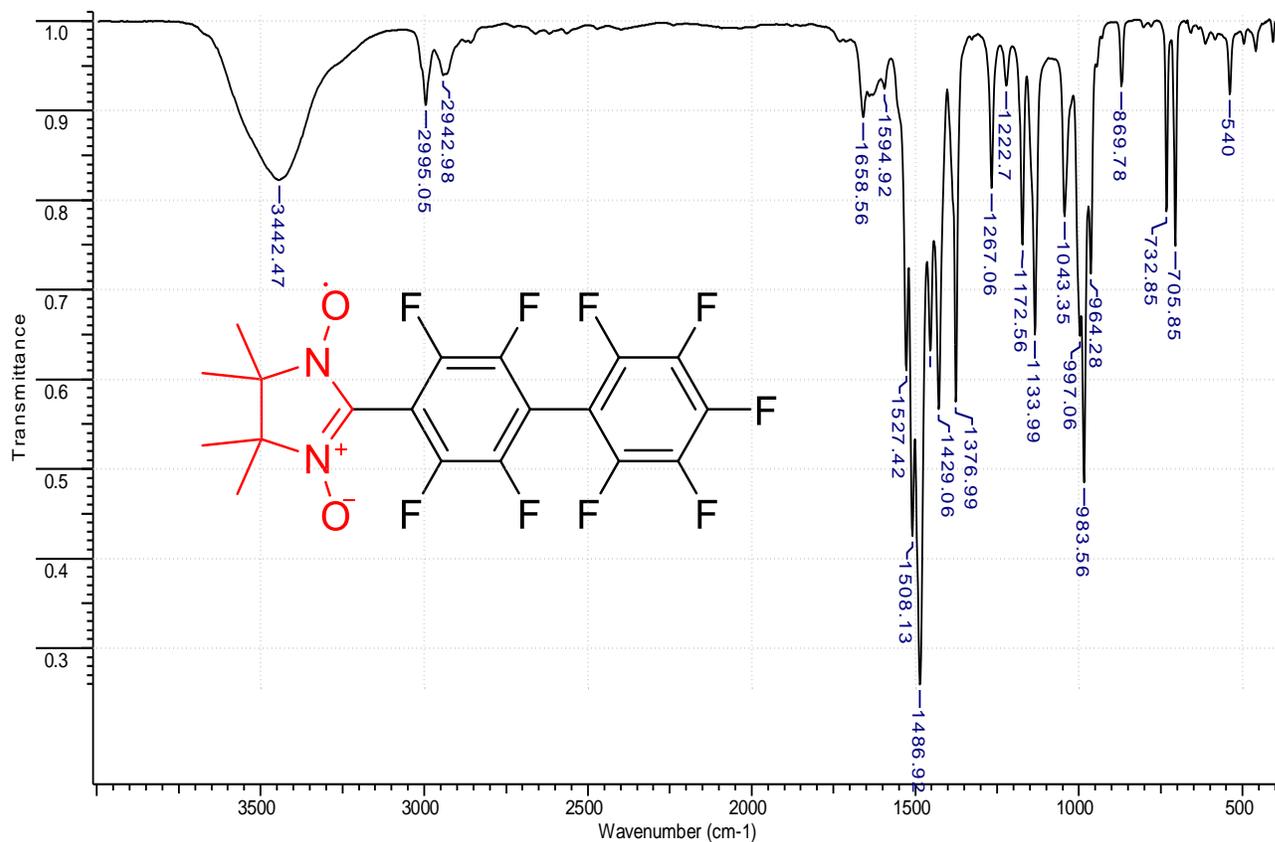
Приложение 16. УФ спектр 9 (EtOH).



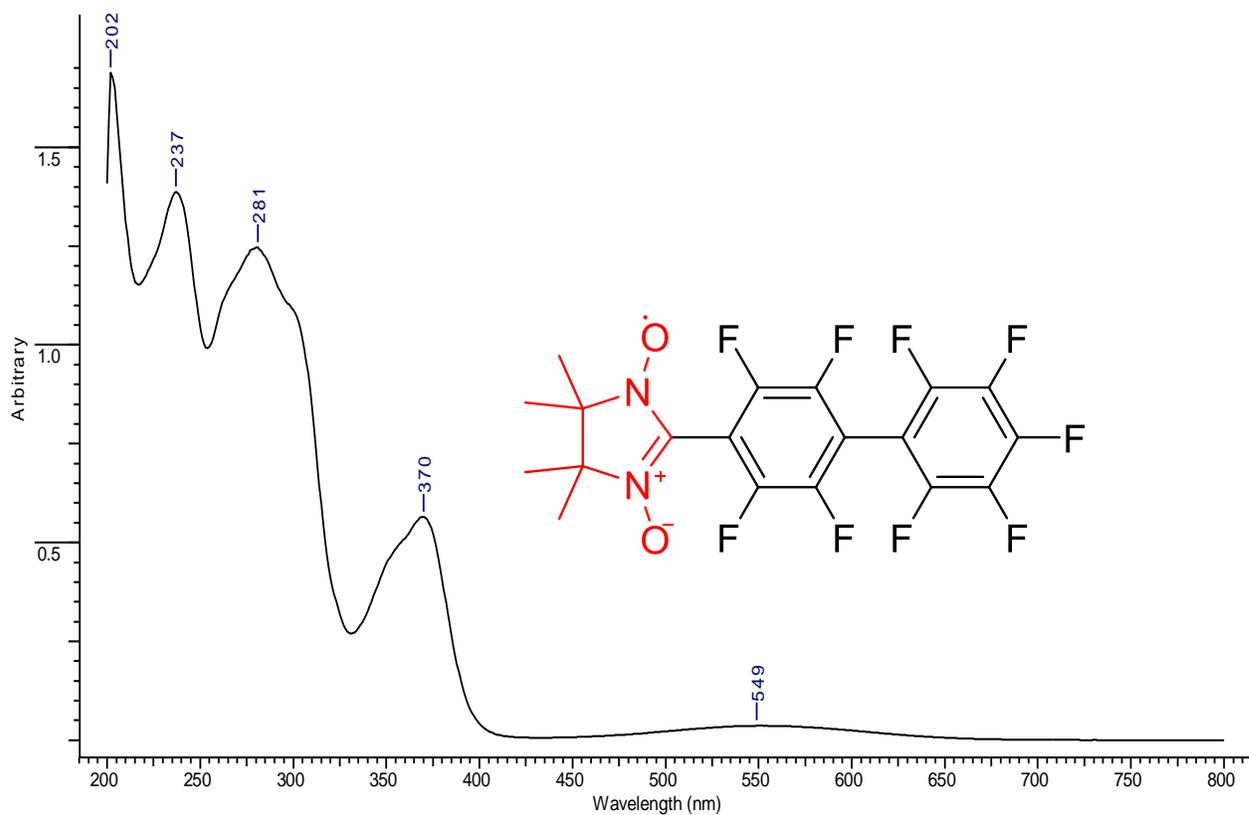
Приложение 17. ИК спектр 10 (KBr).



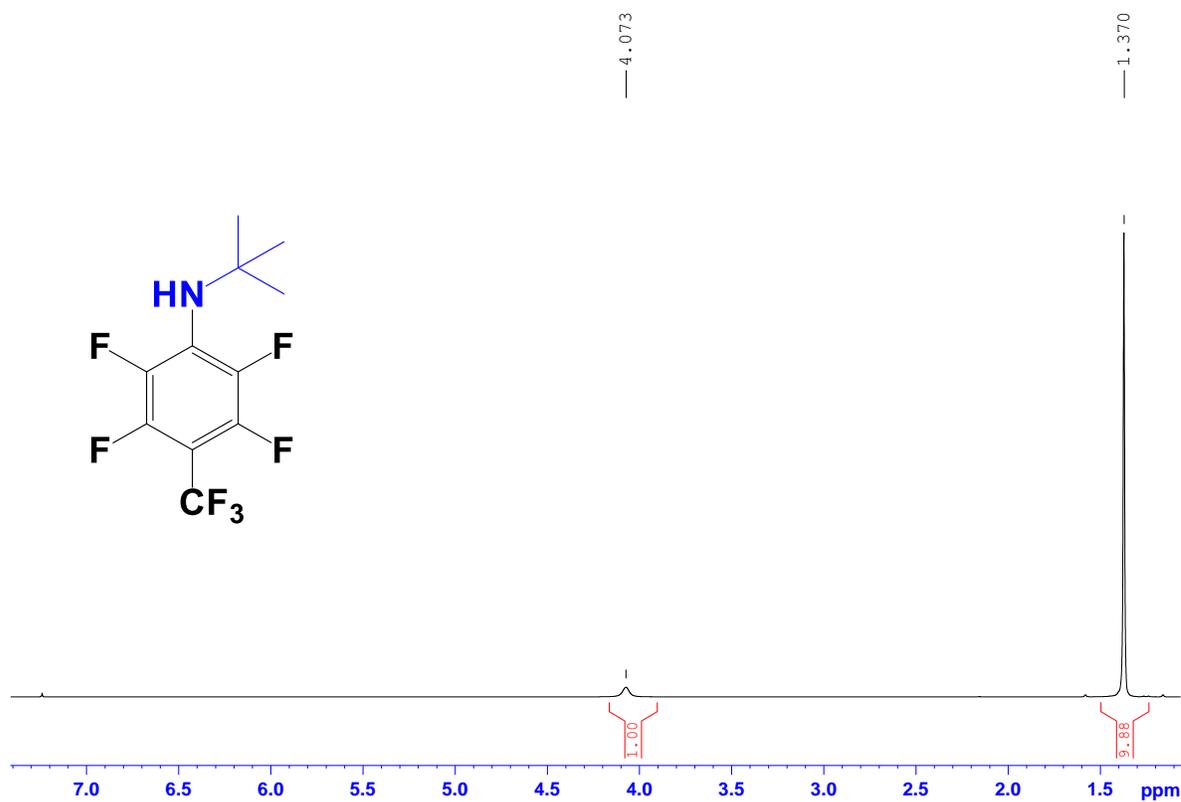
Приложение 18. УФ спектр 10 (EtOH).



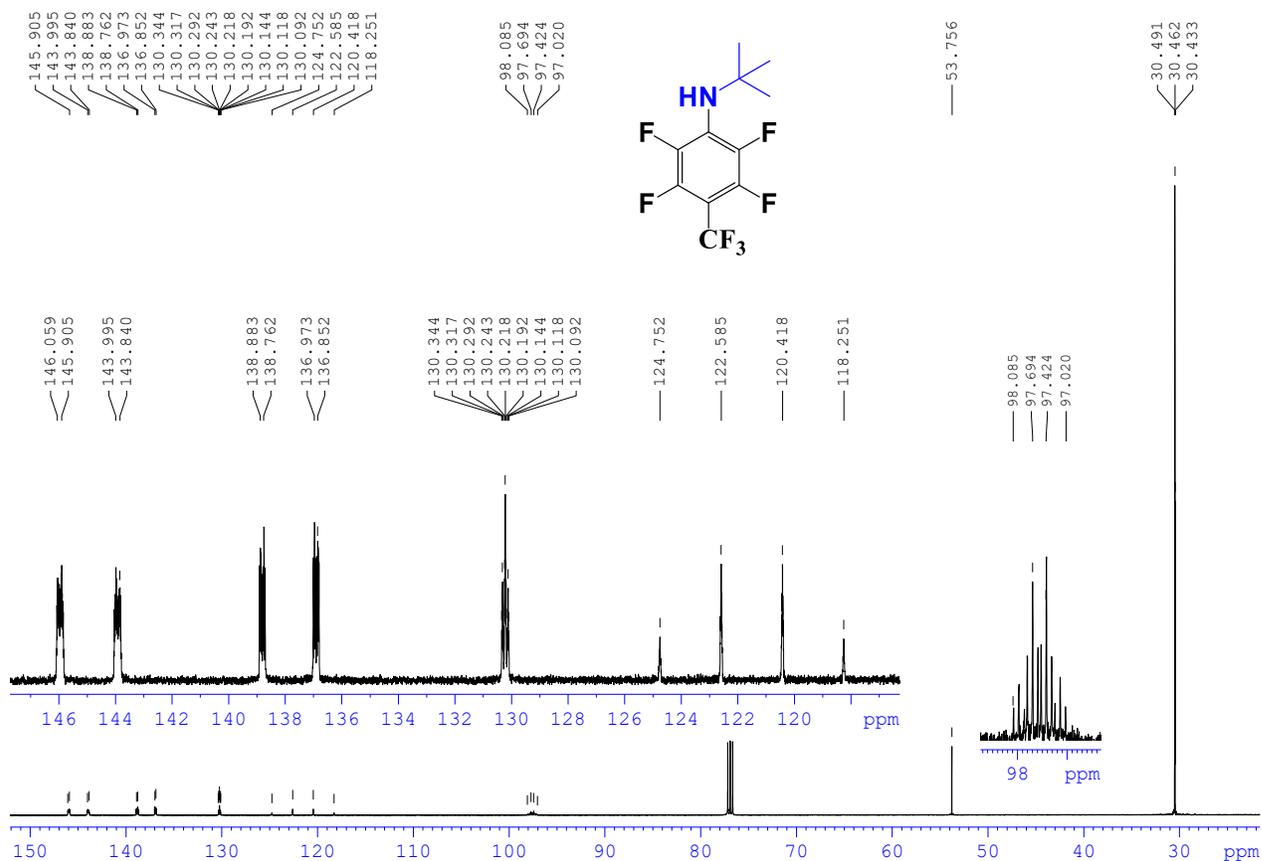
Приложение 19. ИК спектр 11 (KBr).



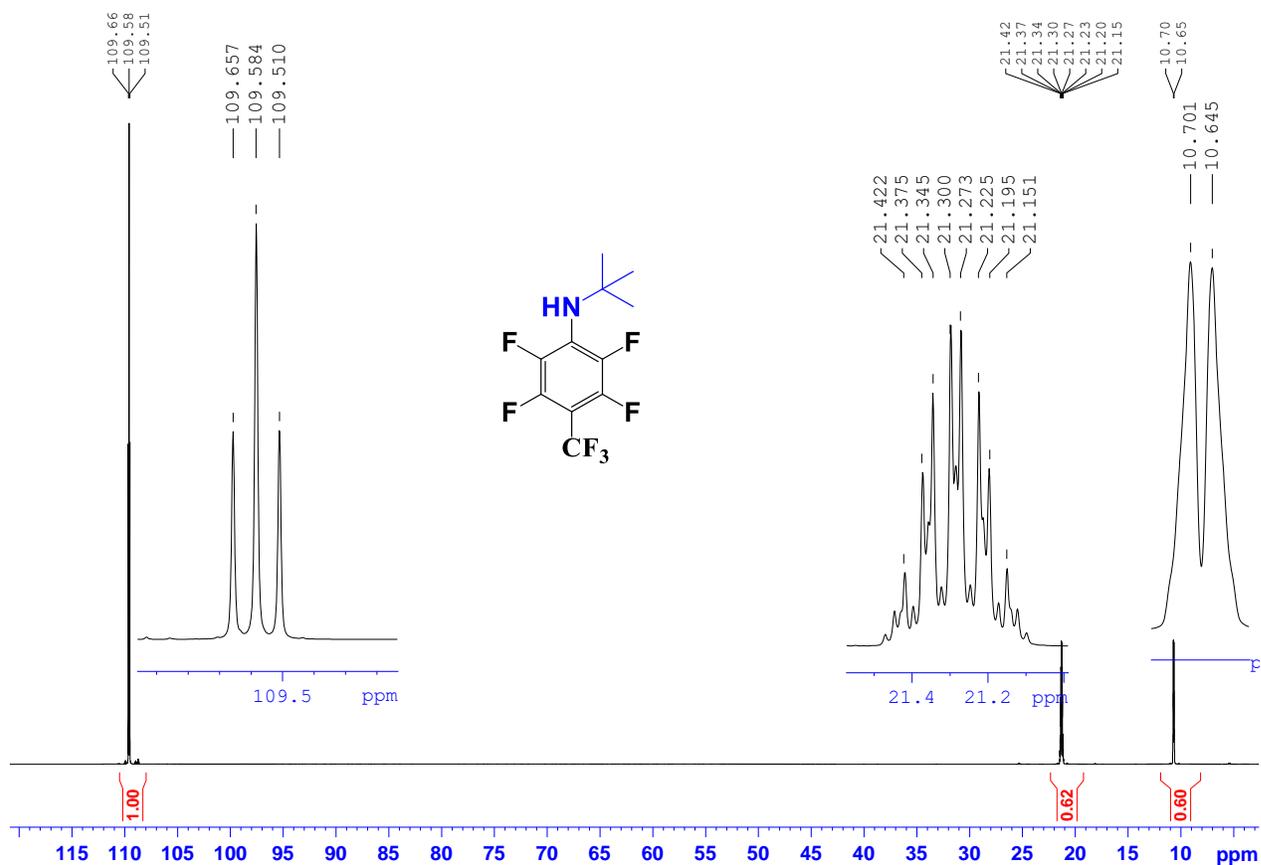
Приложение 20. УФ спектр 11 (EtOH).



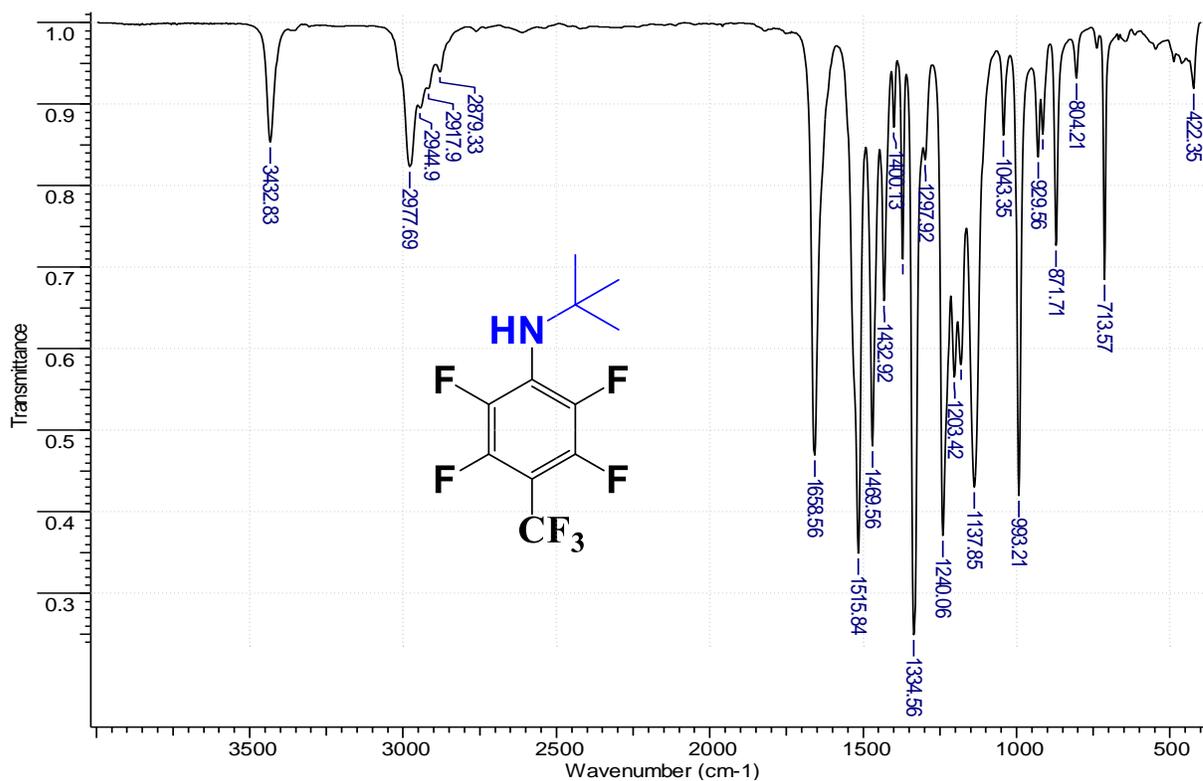
Приложение 21. Спектр ^1H ЯМР **13a** (300.13 МГц, CDCl_3).



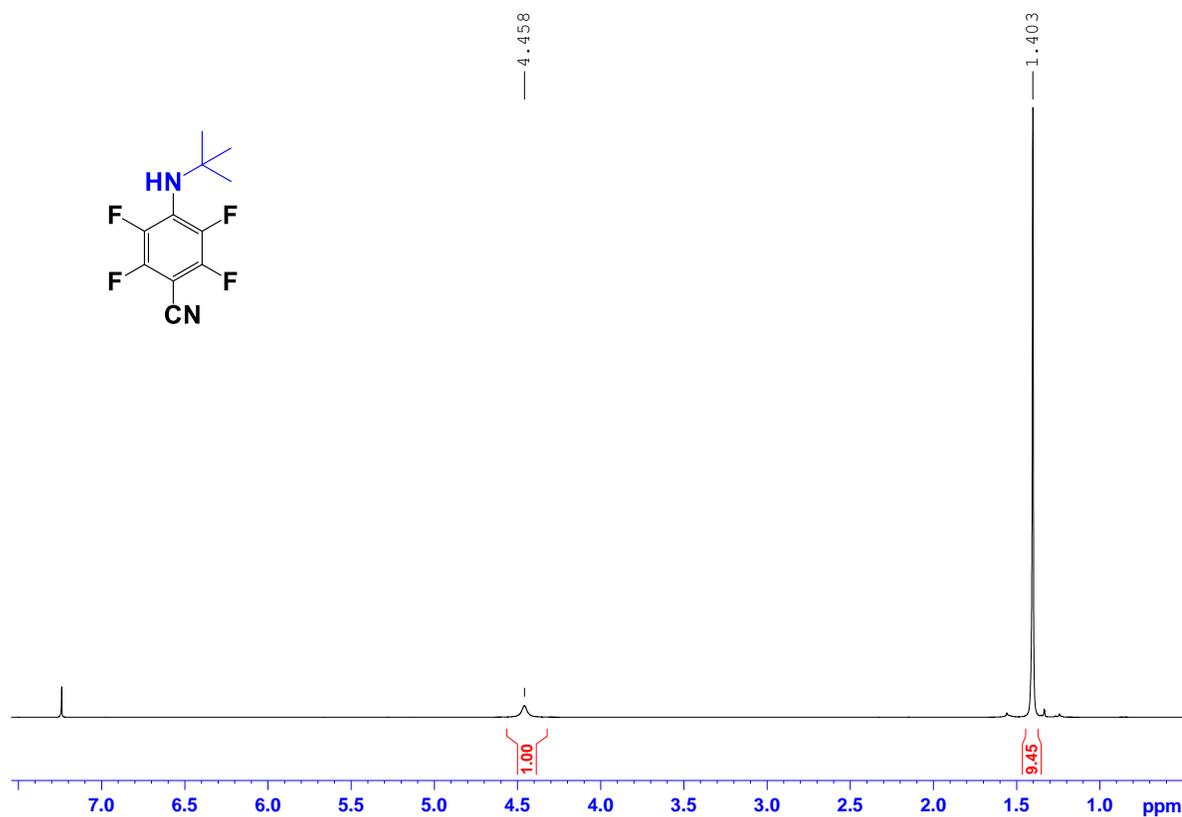
Приложение 22. Спектр ^{13}C ЯМР **13a** (125.75 МГц, CDCl_3).



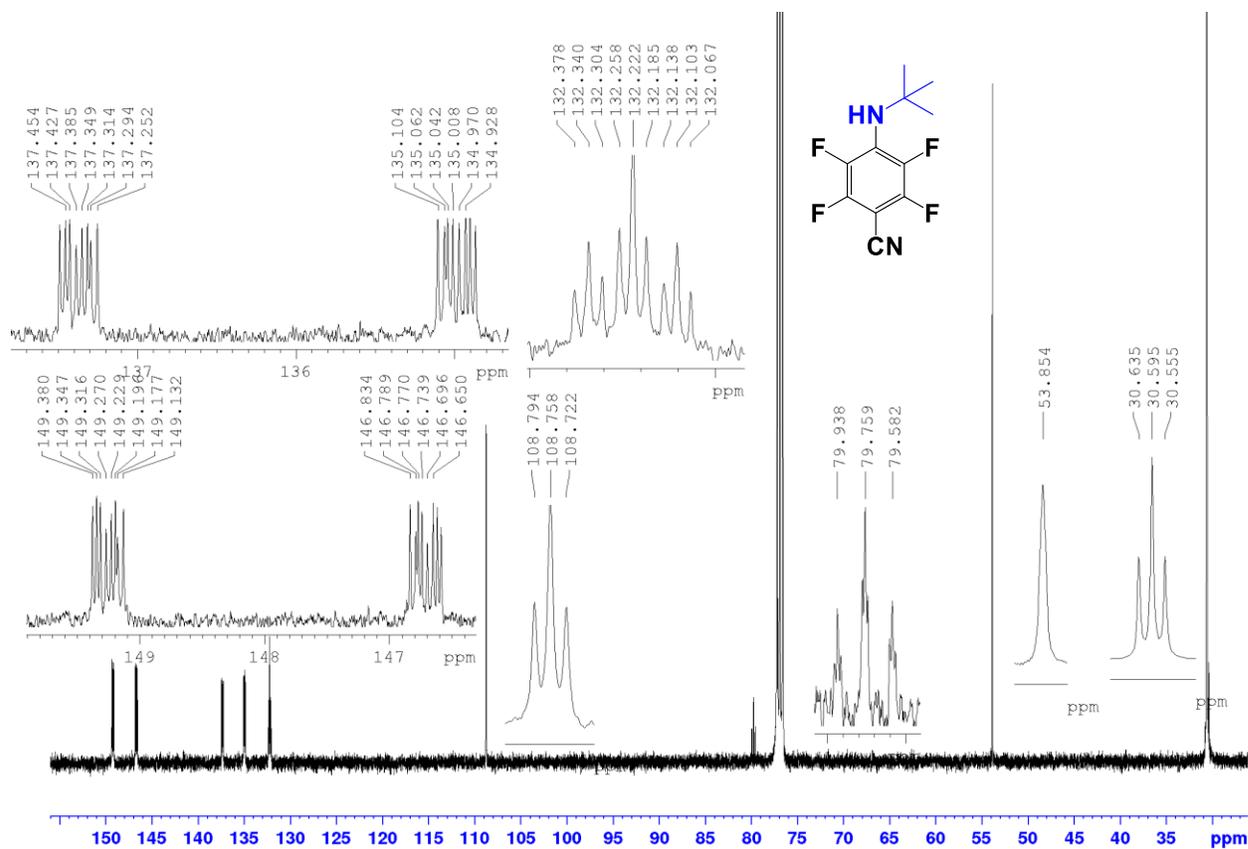
Приложение 23. Спектр ^{19}F ЯМР 13а (282.37 МГц, CDCl_3).



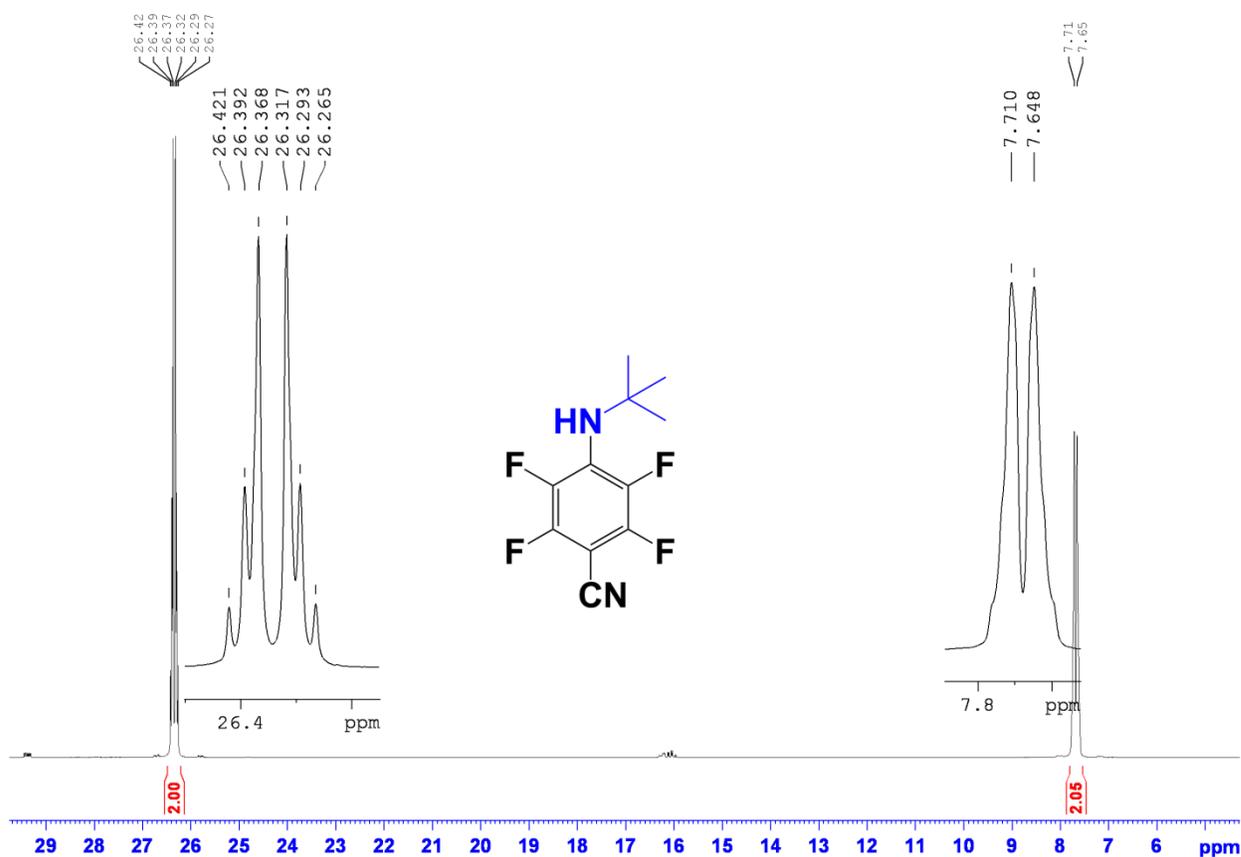
Приложение 24. ИК спектр 13а (KBr).



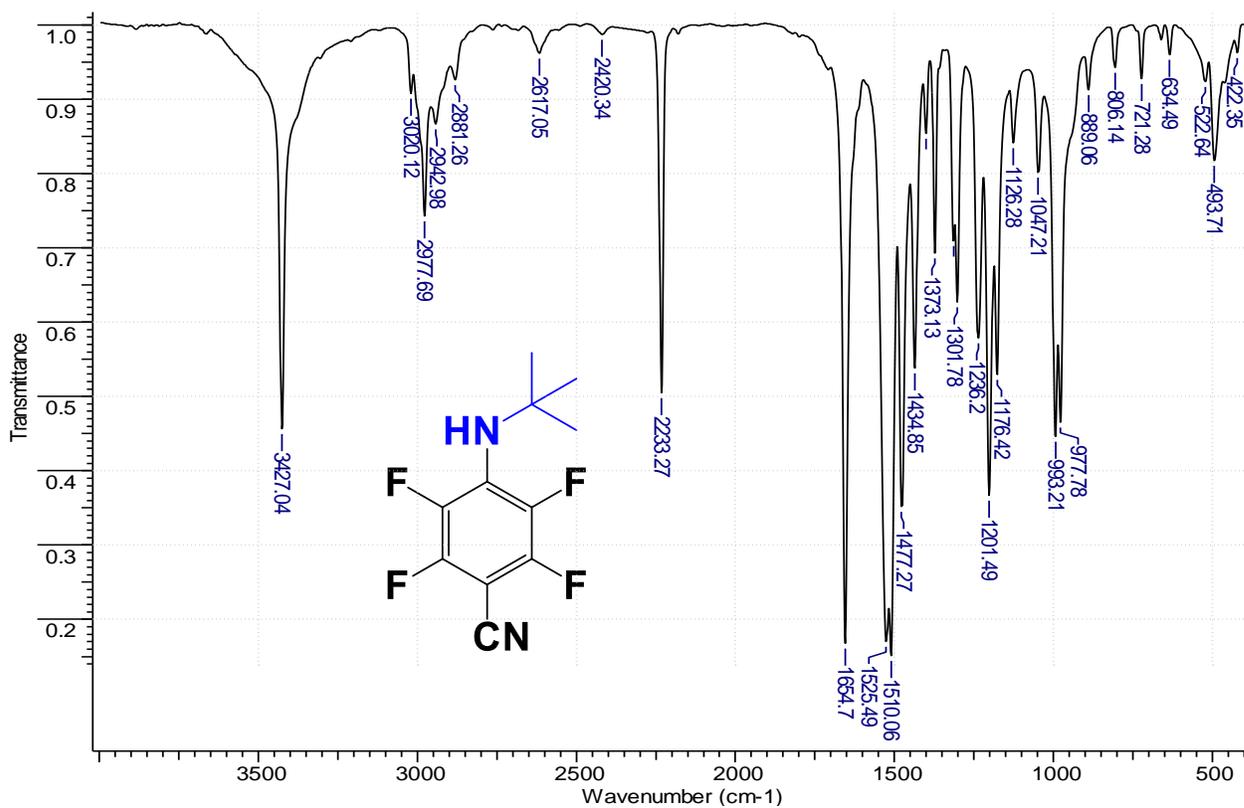
Приложение 25. Спектр ^1H ЯМР 13b (400.13 МГц, CDCl_3).



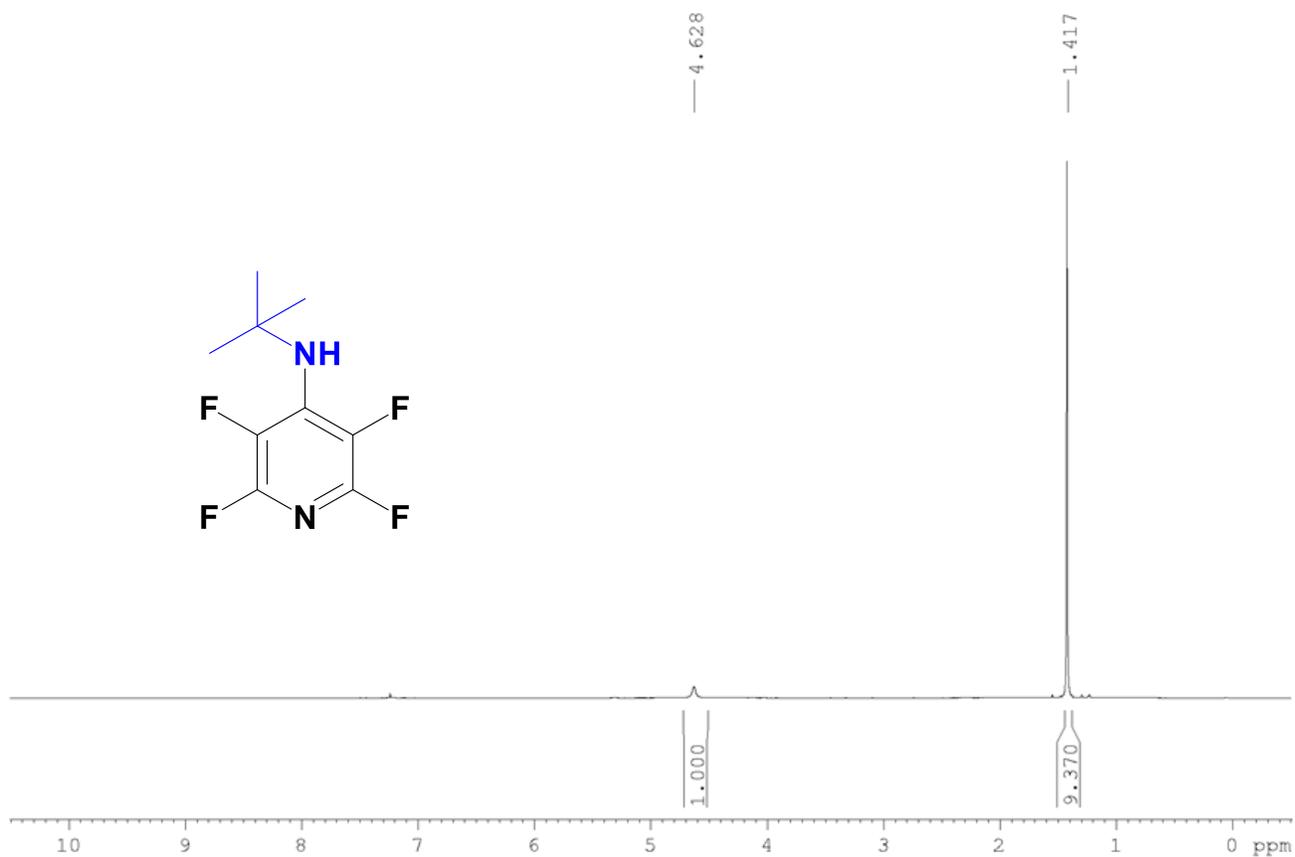
Приложение 26. Спектр ^{13}C ЯМР 13b (100.62 МГц, CDCl_3).



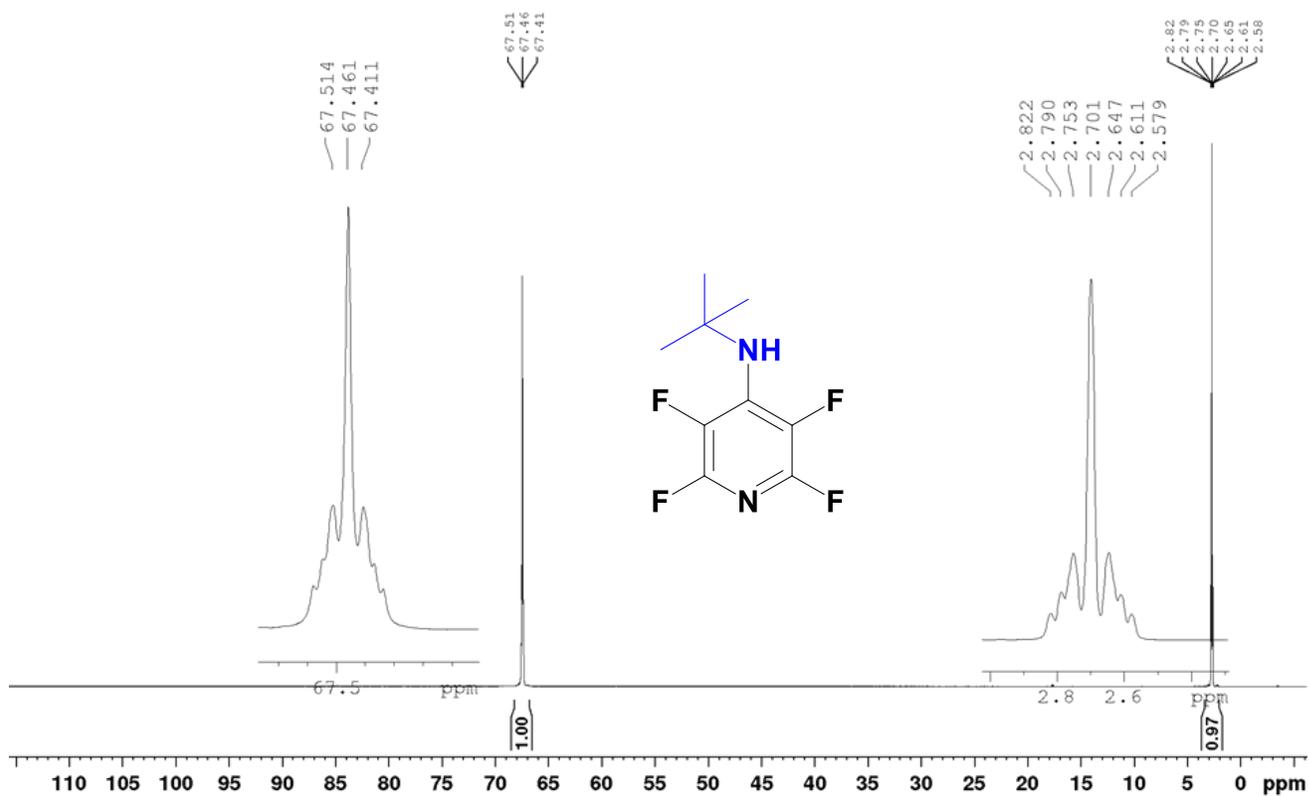
Приложение 27. ^{19}F ЯМР спектр 13b (282.37 МГц, CDCl_3).



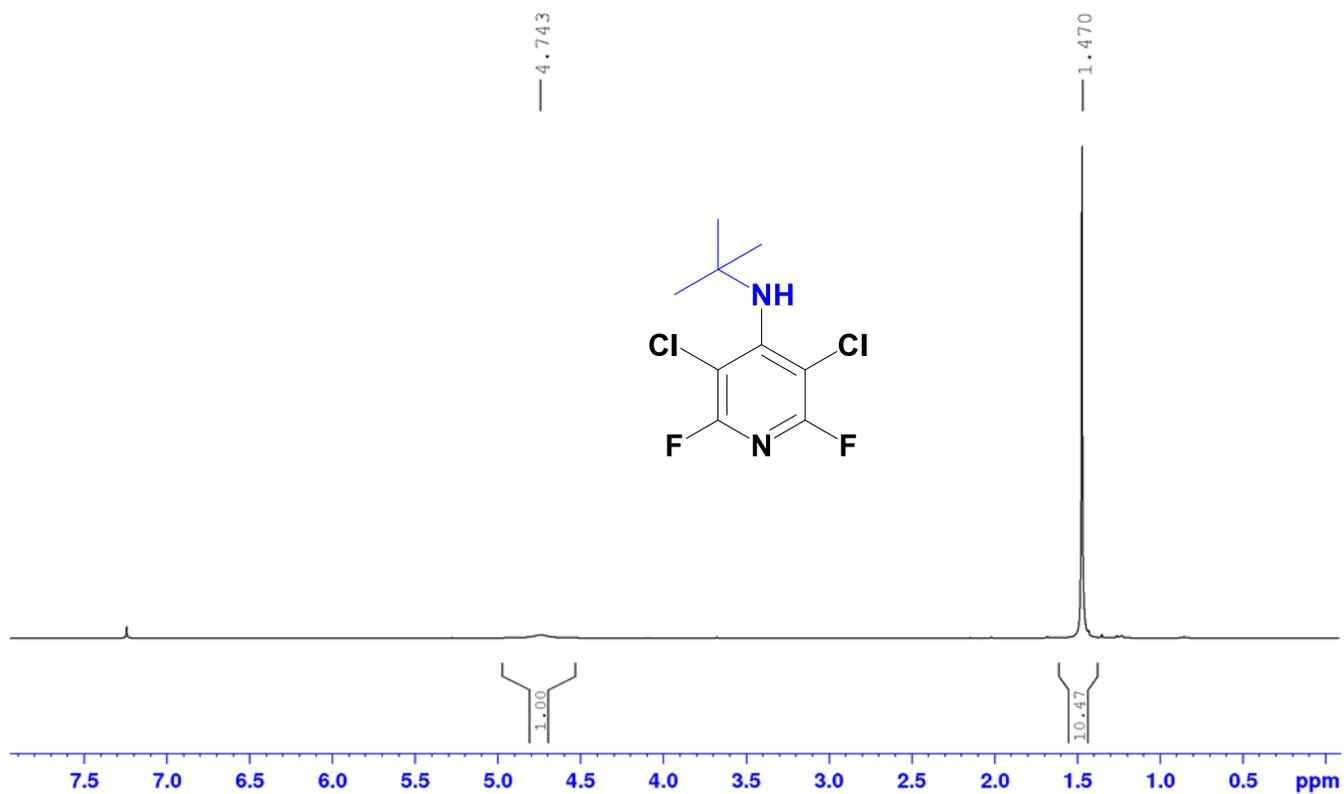
Приложение 28. ИК спектр of 13b (KBr).



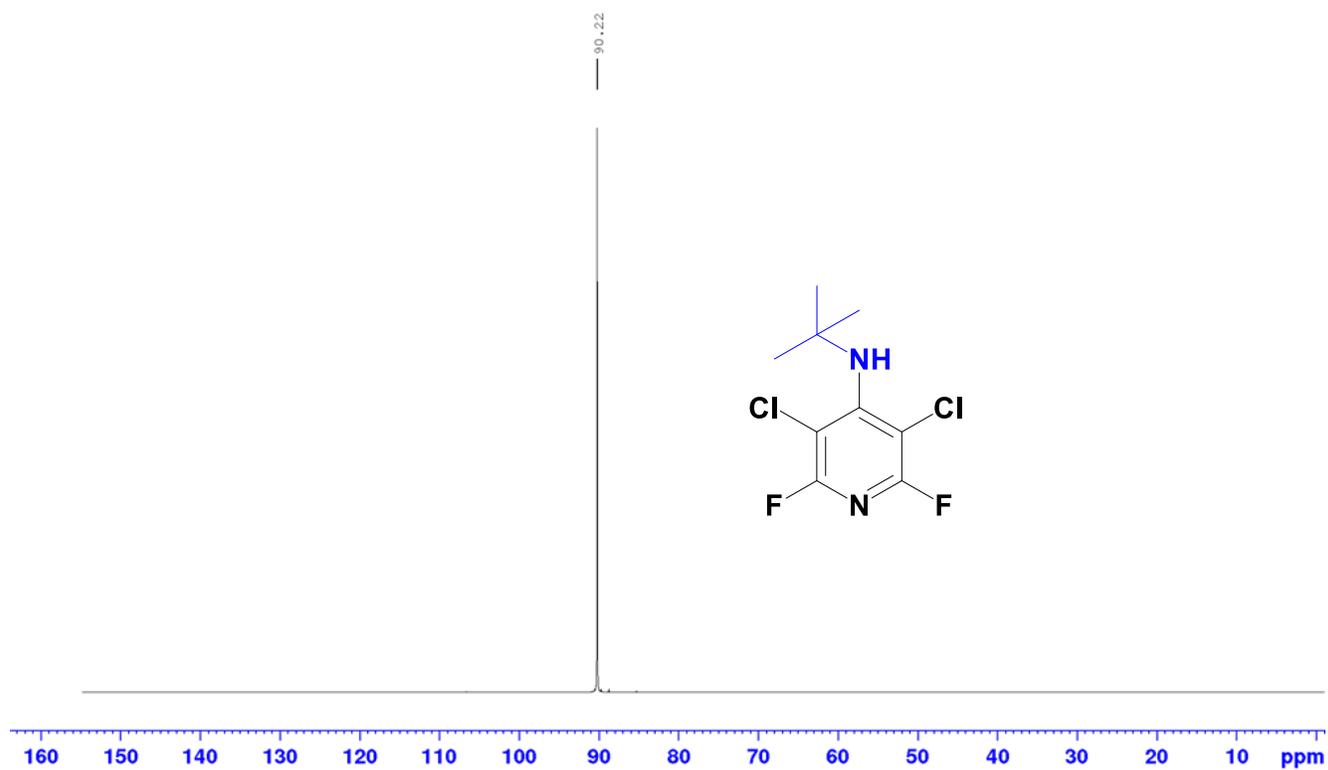
Приложение 29. NMR ^1H ЯМР спектр 13с (500.13 МГц, CDCl_3).



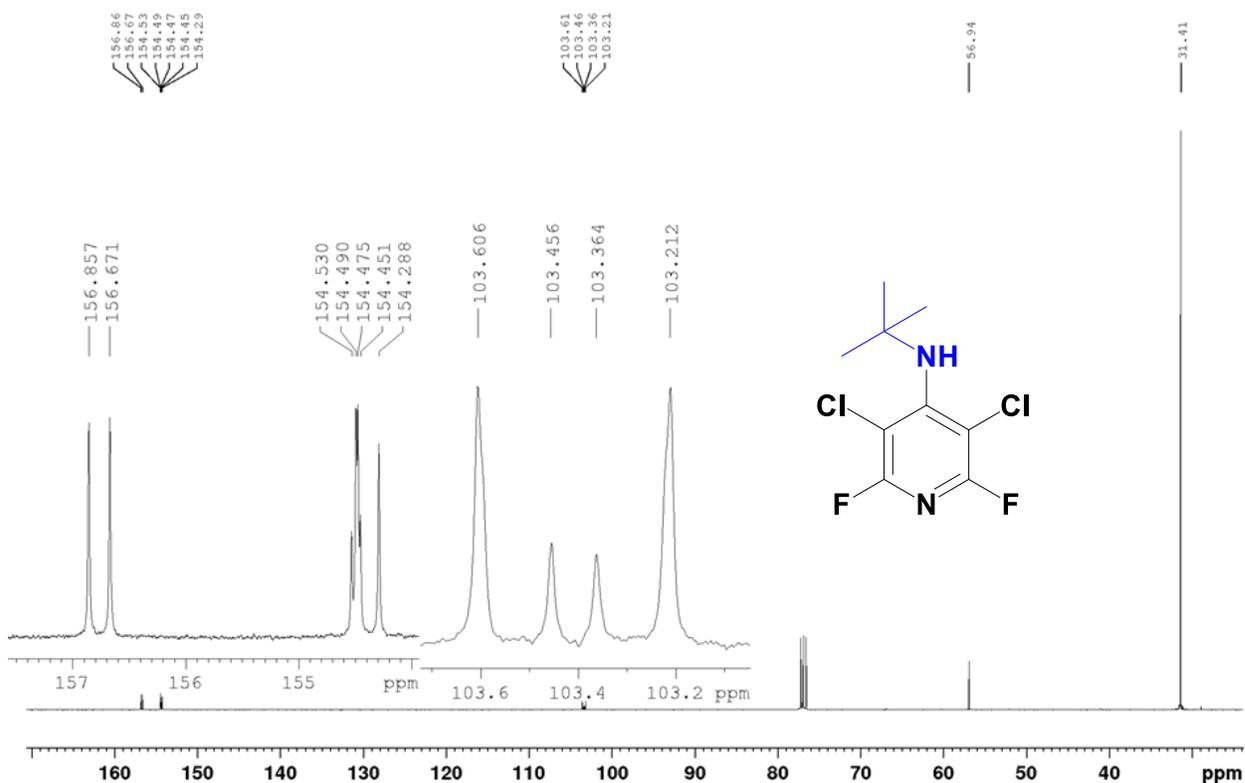
Приложение 30. Спектр ^{19}F ЯМР 13с (300.13 МГц, CDCl_3).



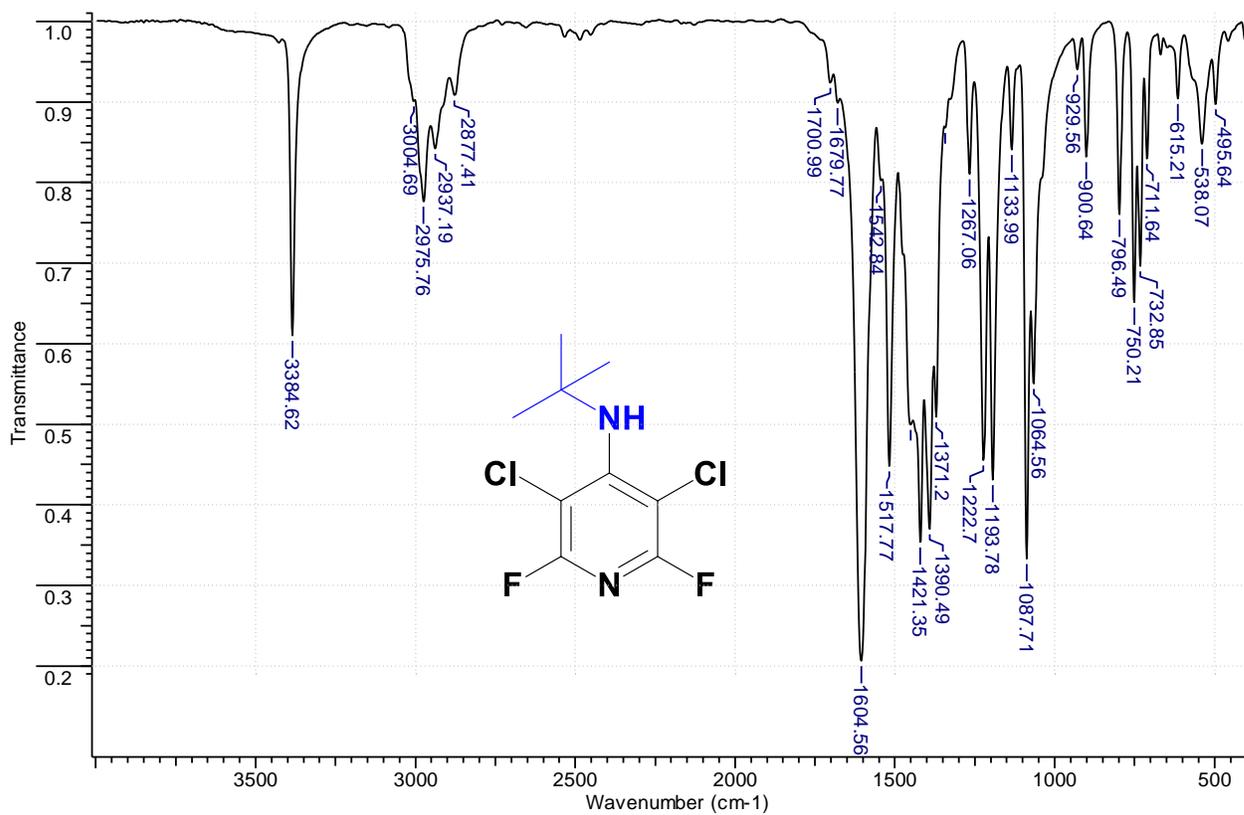
Приложение 33. Спектр ¹H ЯМР **13d** (500.13 МГц, CDCl₃).



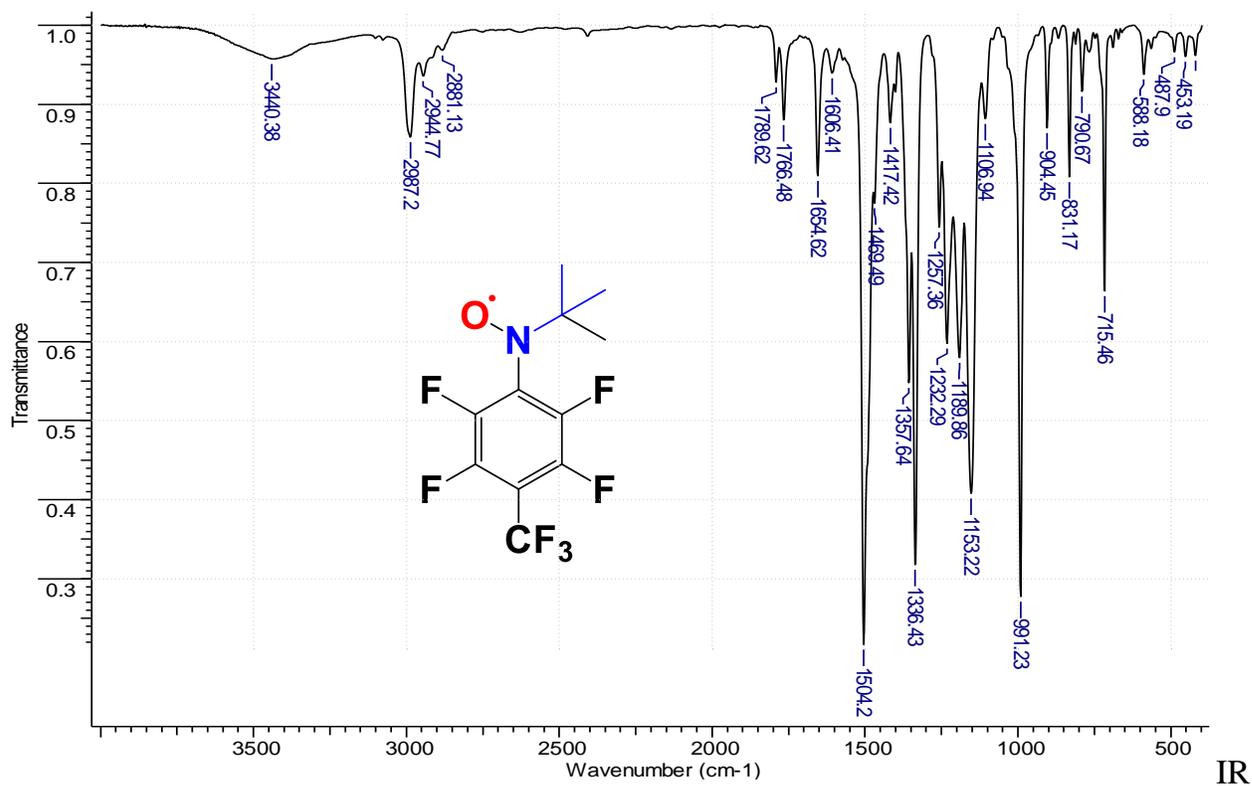
Приложение 34. Спектр ¹⁹F ЯМР **13d** (300.13 МГц, CDCl₃).



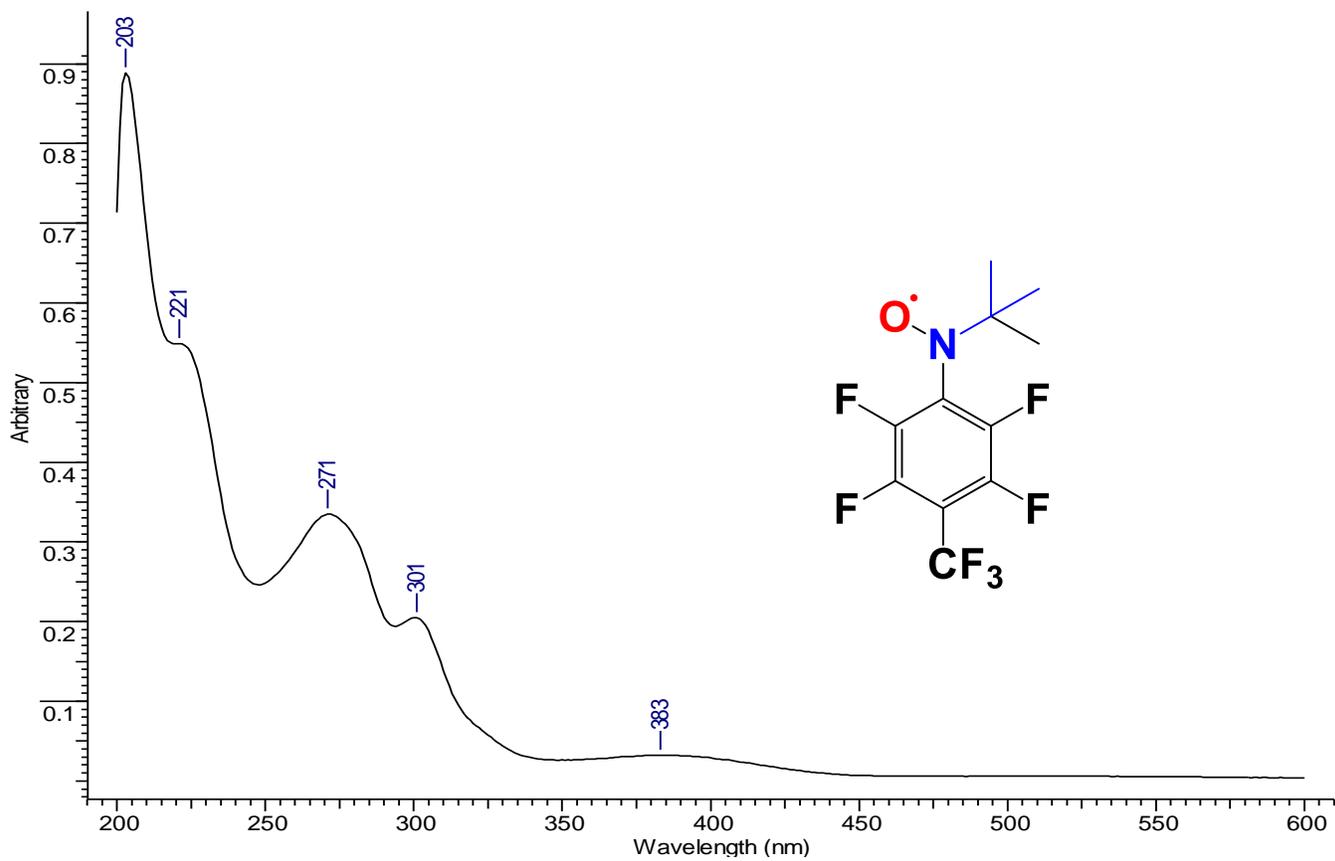
Приложение 35. Спектр ^{13}C ЯМР 13d (100.62 МГц, CDCl_3).



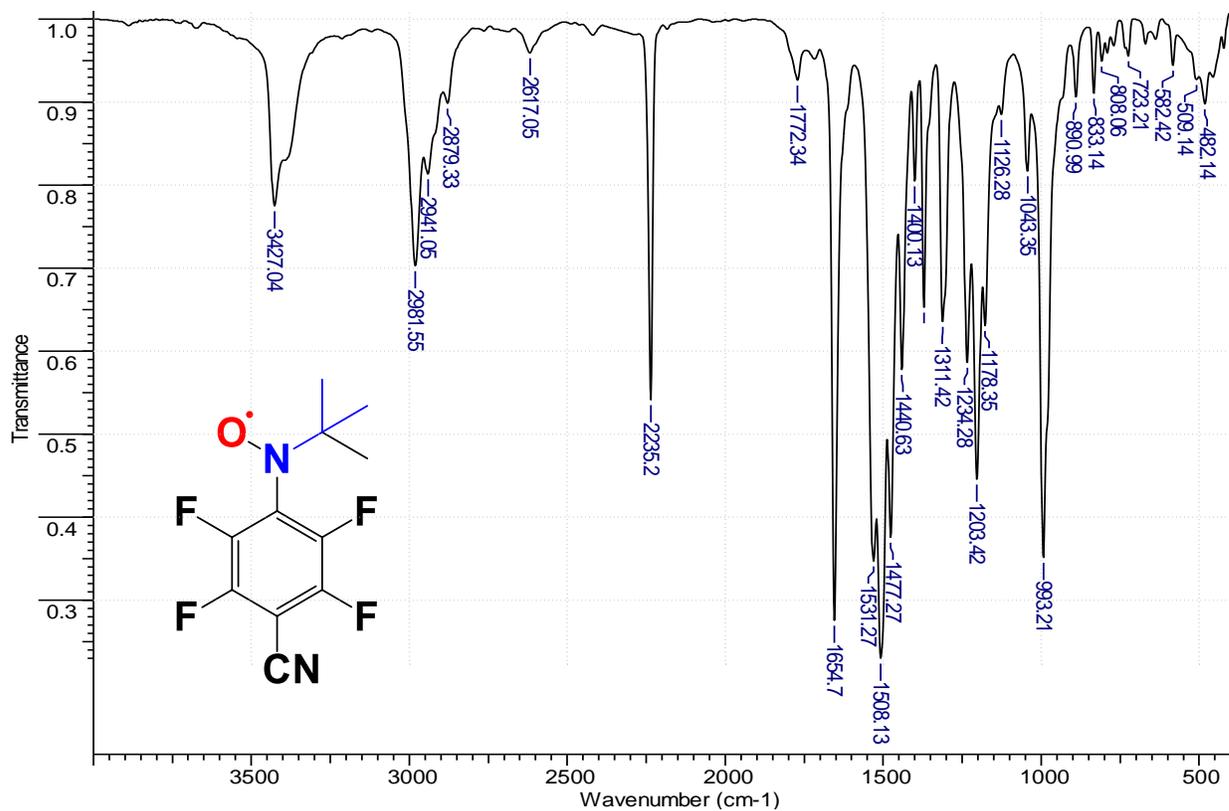
Приложение 36. ИК спектр 13d (KBr).



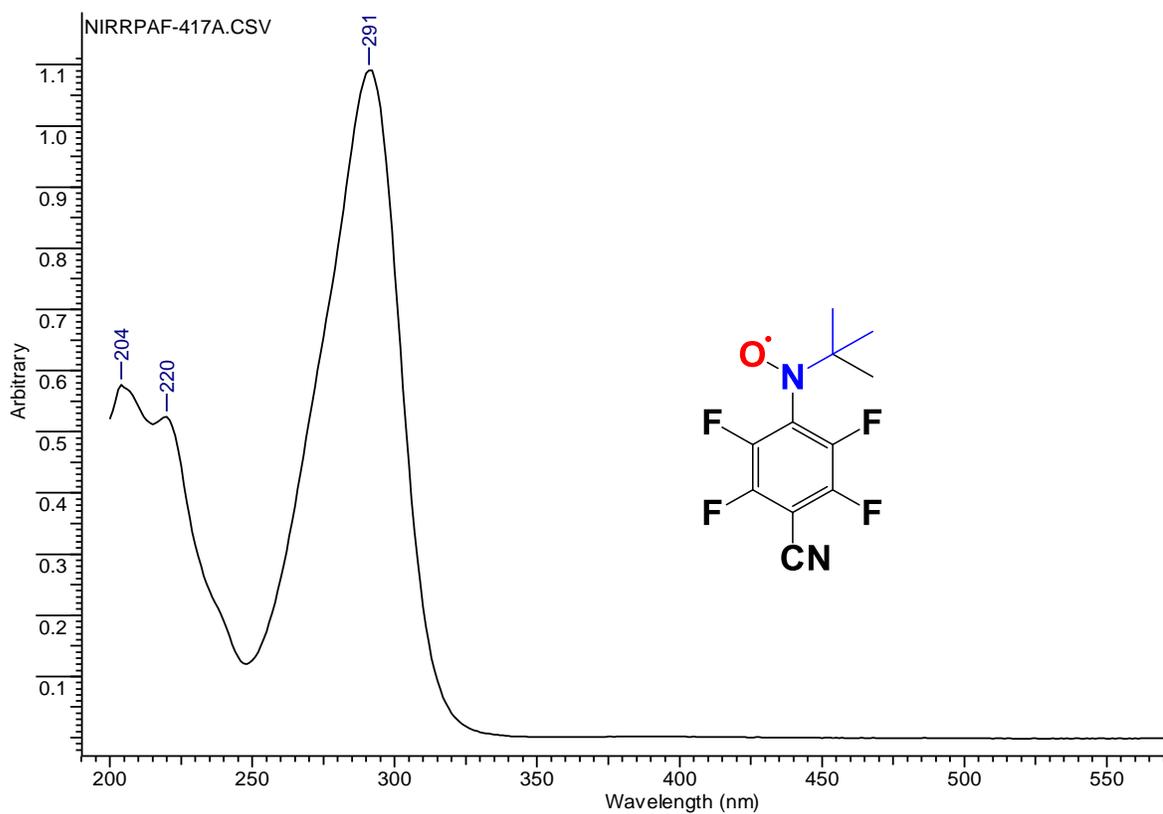
Приложение 37. ИК спектр of 14a (KBr).



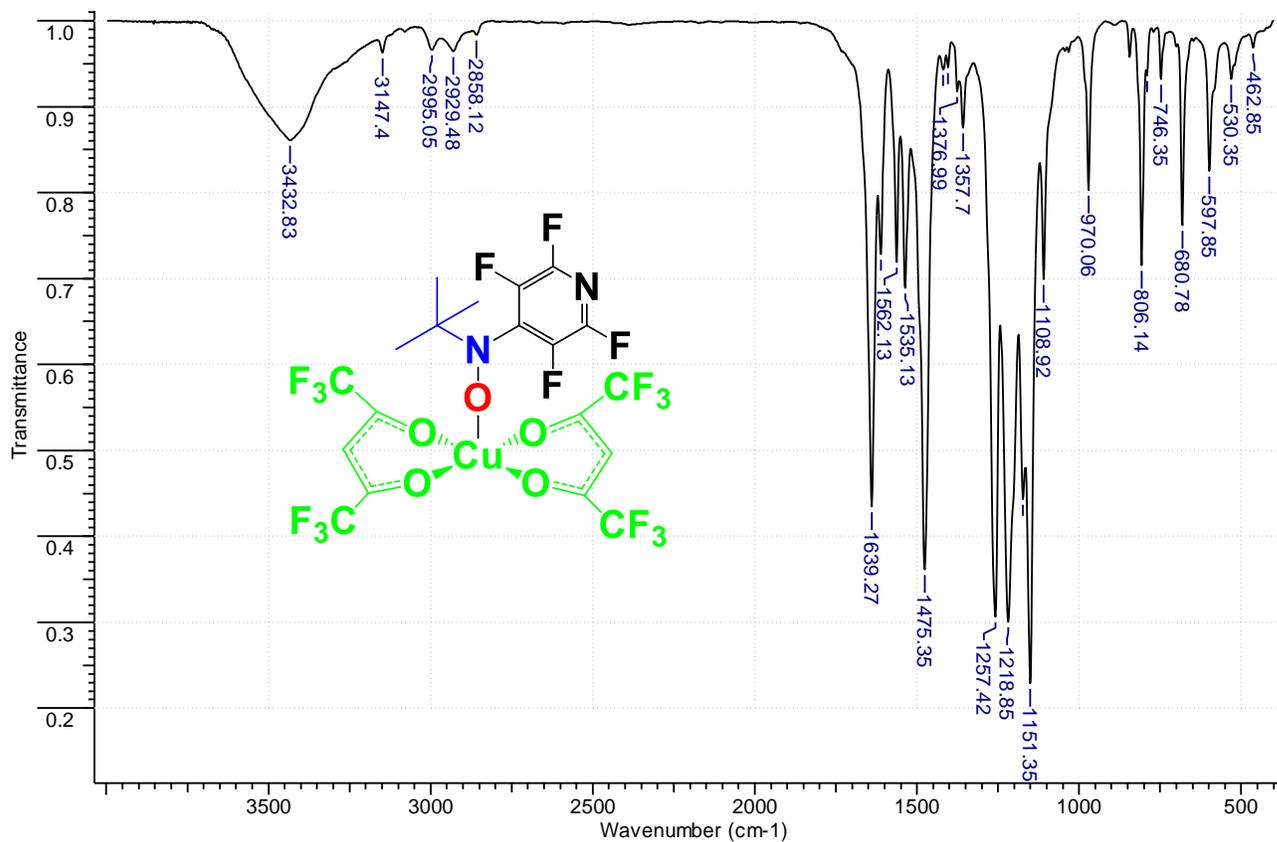
Приложение 38. УФ спектр of 14a (EtOH).



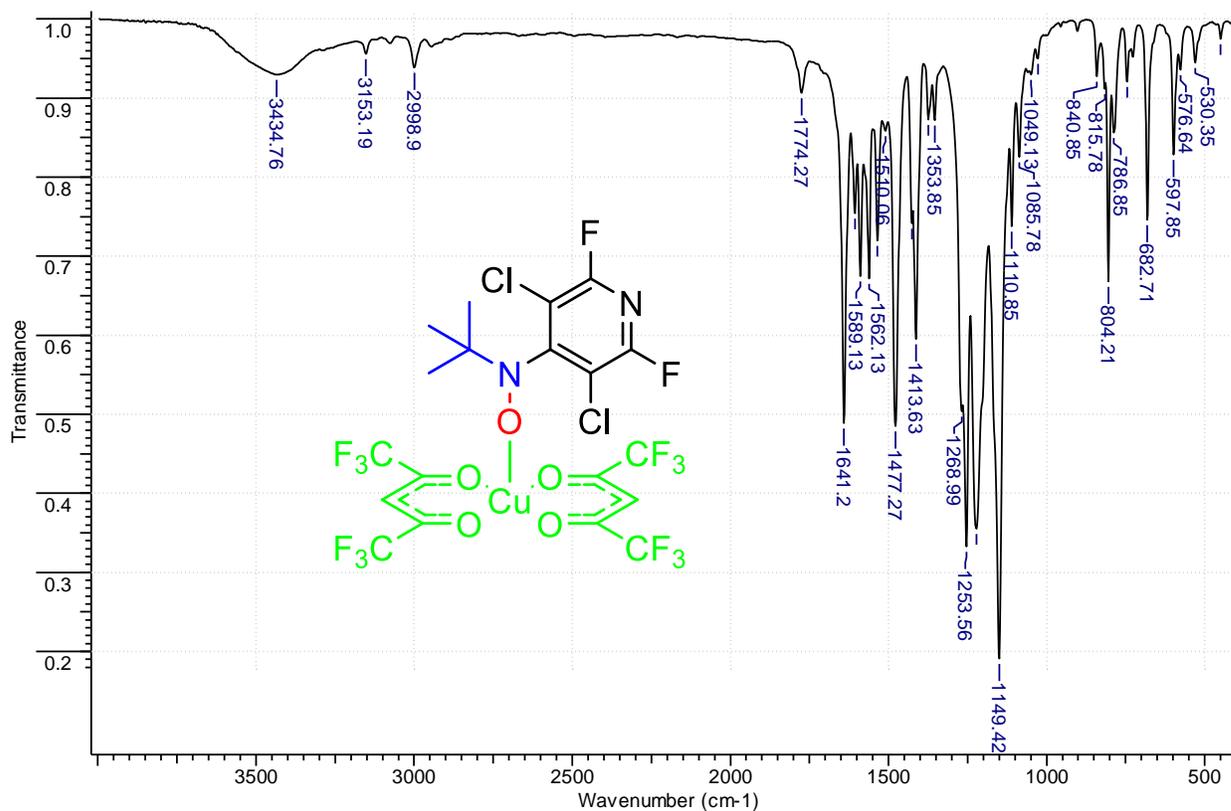
Приложение 39. ИК спектр **14b** (в тонком слое).



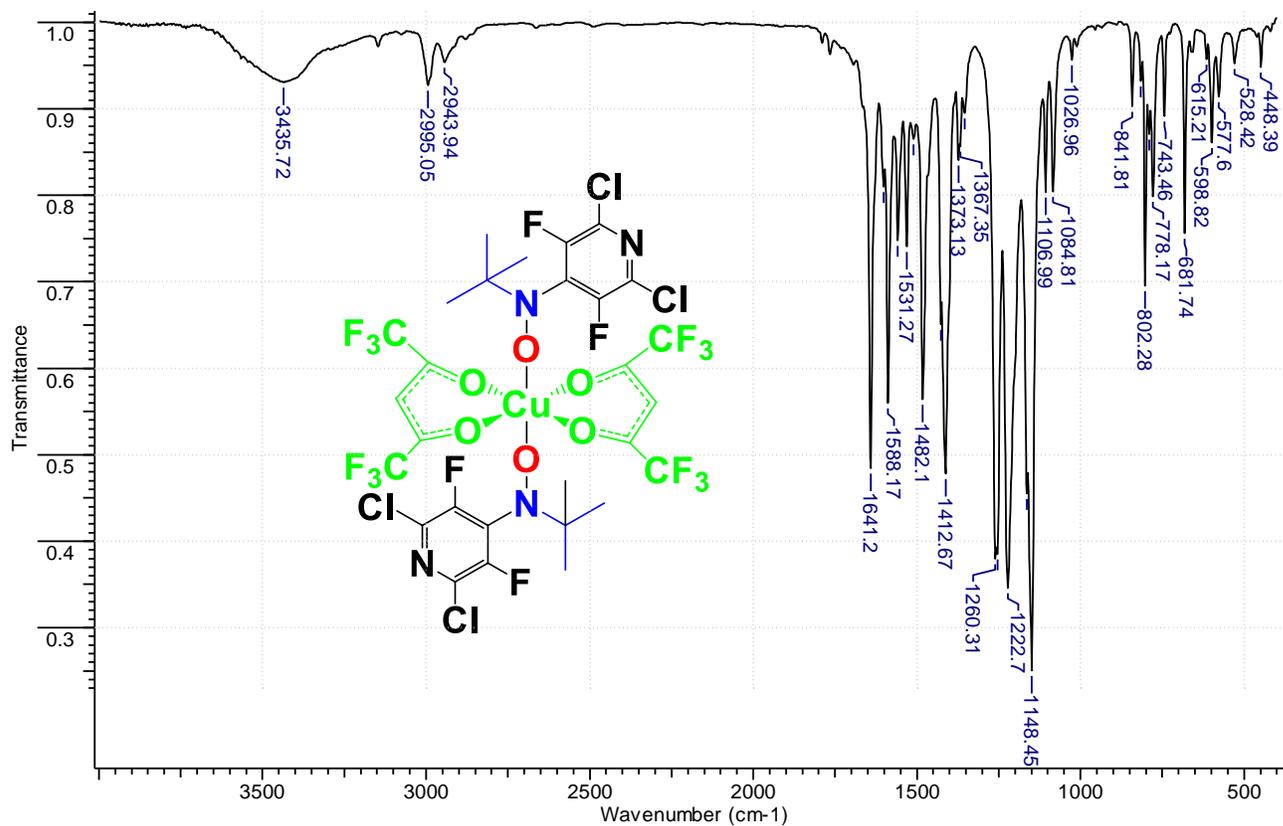
Приложение 40. УФ спектр **14b** (EtOH).



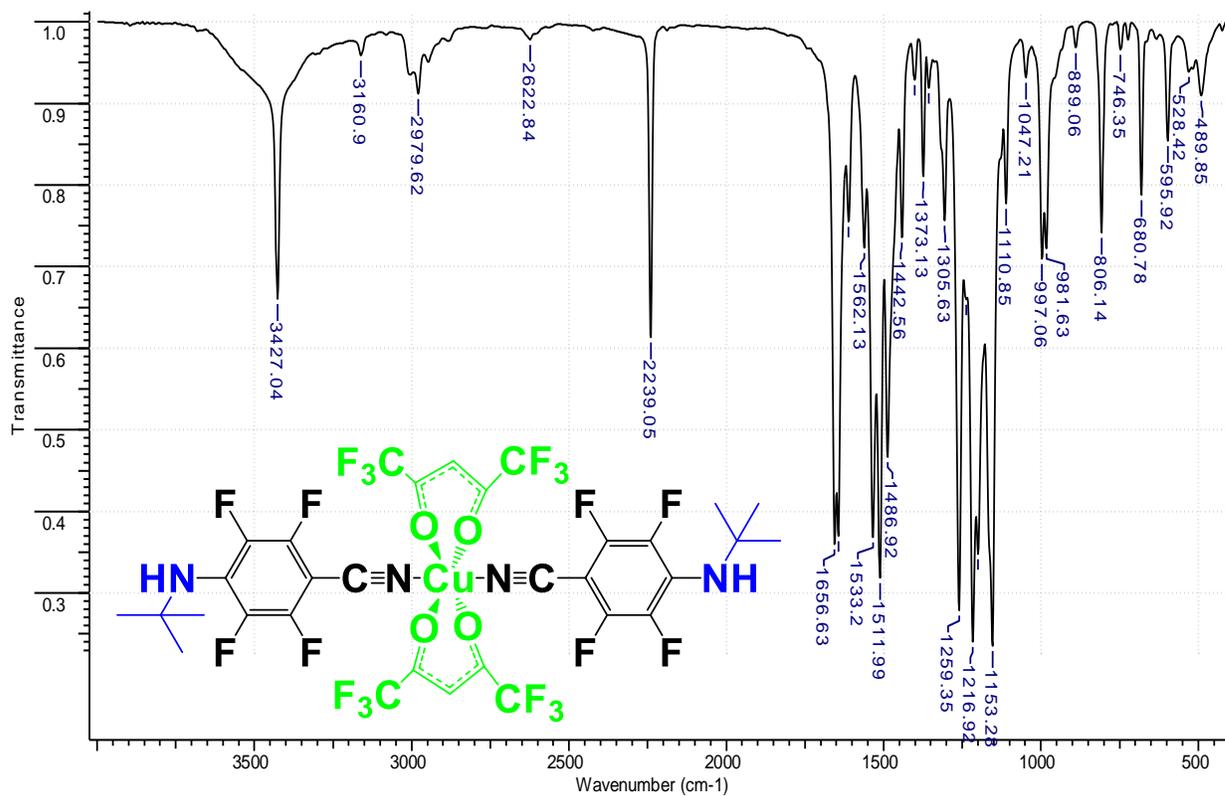
Приложение 43. ИК спектр 16с (KBr).



Приложение 44. ИК спектр 16d (KBr).



Приложение 45. ИК спектр 15d (KBr).



Приложение 46. ИК спектр 17b (KBr).