Слайд 1. Здравствуйте!

Слайд 2. Замещенные нитронилнитроксилыи *трет*-бутиларилнитроксилы находят широкое применение при создании органических электрических аккумуляторов, органических и гибридных магнитно-упорядоченных материалов (ферромагнетиков, ферримагнетиков, антиферромагнетиков),

Слайд 3. магнитных сенсоров на изменение параметров состояния (*T*, *p*), органических солнечных батарей, магнитных переключателей, магнитно-активных графеновых наноструктур.

Слайд 4. Описано несколько общих подходов к нитронилнитроксилам. В подавляющем большинстве случаев парамагнетики данного типа получают взаимодействием вицинальных бис(гидроксиаминов) с альдегидами с последующим окислением образовавшихся 1,3-дигидроксиимидазолидинов (метод Ульмана), или с помощью реакции кросс-сочетания золотосодержащегокомплекса нитронил нитроксила [AuPPh3NN].

Слайд 5. Также важное значение для синтеза нитронилнитроксилов имеет 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, который позволил синтезировать недоступные ранее моно- и бирадикалы, а также парамагнитные гетероспиновые комплексы с новым типом структурной организации.

Слайд 6. Хотя в настоящее время химия нитронилнитроксилов хорошо развита полифторарилпроизводные нитронилнитроксилов 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]. Вместе с тем, такие полифторированные нитроксилы представляют интерес, поскольку они могут обладать повышенной кинетической стабильностью, заметно отличающимися от обычных нитроксилов 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. 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. Успешное использование **Li–NN** в реакциях типа SNH навело на мысль о возможности применения данного реагента в качестве С-нуклеофила для замещения атома фтора во фторированных ароматических соединениях. В соответствие 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 нитроксилов и присущих им химических и физических свойств. Достижение поставленной цели предполагало решение следующего комплекса взаимосвязанных задач, включавших:

Слайд 7. 1) исследование взаимодействия полифторированных ароматических соединений с литированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила, установление строения образующихся нитронилнитроксилов и квантово-химическое моделирование региоселективности протекающих процессов;

2) получение иминонитроксилов из вновь синтезированных полифторированных нитронилнитроксилов, 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 нитроксилов;

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

Слайд 8. Литиевое производное нитронилнитроксила **Li–NN**, генерировали действием LiN(SiMe3)2 в ТГФ при -90° в атмосфере аргона. В выбранных условиях производное **Li–NN** не взаимодействует с 2,4-дифторбензонитрилом и 2,4,6-трифторбензонитрилом. Реакции с участием пентафторбензонитрила, приводит к образованию продукта замещения атома фтора в пара- положении производного (**1**) с умеренным выходом 26–34%. Помимо основного продукта из реакционных смесей были выделены исходный HN**N** (~30%), а также бирадикал ‒ (**2**) в минорном количестве (~1%). С целью подтверждения строения были получены качественные кристаллы радикалов **1** и **2** путём медленного испарения их растворов в смеси хлористого метилена с *n*-гептаном. По данным рентгеноструктурного исследования в нитронилнитроксиле **1** плоскости ароматического и радикального фрагмента находятся под углом 67°.

Слайд 9. Для объяснения наблюдаемой региоселективности и установления механизма реакции были проведены квантово-химические расчёты поверхности потенциальной энергии вдоль координат возможных конкурирующих направлений нуклеофильного замещения *пара*-, *орто*-атомов фтора в ароматическом кольце, и присоединения **Li–NN** к углеродному атому цианогруппы пентафторбензонитрила.

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

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. 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 *пара*- и *мета*-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). На пути от RC*para* к переходному состоянию (TS*para*) расстояние Li···O немного сокращается (Δ = 0.08 Å) по сравнению со значительным укорочением расстояний Li···F*para* и Li···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). Одновременно расстояние CONCNO···C*para* также значительно уменьшается до 2.17 Å (Δ = 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 CONCNO···C*para* и ароматическим кольцом (63°). Следовательно, в TS*para* связь CONCNO···C*para* образована частично, а связь C-F лишь минимально изменена. Кроме того, оценка ароматичности бензольного кольца в TS*para* с использованием индекса A дает значение ~ 0.980, что лишь немного меньше, чем у самого пентафторбензонитрила (A = 0994). В совокупности приведенные данные свидетельствуют, что ароматическое нуклеофильное замещение атома фтора в пентафторбензонитриле под действием **Li–NN** реализуется по согласованному одностадийному пути с ранним переходным состоянием, вероятно, в силу следующих причин:

1) в раннем TS*para* связь CONCNO···C*para* практически не нарушает ароматичность бензольной части;

2) уходу аниона фтора способствует ассоциация с Li+ на ранней стадии, когда связь CONCNO···C*para* только начинает формироваться.

Слайд 10. При взаимодействии литиевого производного нитронилнитроксила с тетрафторфталонитрилом образуются два продукта: продукт замещения атома фтор в положении *пара*- **3** с выходом 10-15% и аминопроизводное **4** с выходом 15-20%. Строение обоих нитронилнитроксилов **3** и **4** установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Слайд 11. Предполагается, что образование аминопроизводного после увеличения времени реакции связано с взаимодействием первичного продукта **3** с триметилсилиламидом, приводящим к промежуточному соединению А. Очевидно, что триметилсилиламид образуется вследствие расщепления связи Si – N в гексаметилдисилазане (ГМДС) под действием фторид иона. Последующее взаимодействие фторид иона с промежуточным соединением A дает аминопроизводное **4**. Стоит отметить, что аминопроизводное также было получено с почти количественным выходом путем простого помещения нитронилнитроксила **3** в жидкий аммиак. Полученный результат наглядно демонтрирует возможность функционализации перфторарилзамещенных нитронилнитроксилов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора, а образующийся при этом нитронилнитроксил **4** благодаря наличию аминогруппы может оказаться полезным в координационной химии при конструировании гетероспиновых магнетиков на молекулярной основе.

Слайд 12. Спектры ЭПР нитронилнитроксилов 1, 3 и 4 регистрировали в разбавленных толуольных растворах. В полученных спектрах наблюдается квинтетное расщепление, обусловленное сверхтонким расщеплением неспаренного электрона на двух эквивалентных атомах азота. Тонкая структура спектров нитроксилов обусловлена константами СТВ на ядрах атомов фтора ароматического фрагмента, протонах CH3 групп и азоте цианогруппы.

Слайд 13. Магнитная восприимчивость микрокристаллических образцов новых радикалов исследовалась методом SQUID магнитометрии. Для нитронилнитроксилов **1** и **4** уменьшение магнитного момента при уменьшении температуры указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Для нитронилнитроксила **3** наблюдается преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий, редкое в природе.

Слайд 14. Полученные результаты вдохновили нас на продолжение использования открытого подхода применительно к синтезу неизвестных ранее арилзамещенных нитронилнитроксилов. При взаимодействии **Li–NN** с пентафторнитробензолом, октафтортолуолом, пентафторпиридином, перфтордифенилом были получены соответствующие 2-замещенные нитронилнитроксилы **5-8** с выходом 5-57%. Строение полученных нитронилнитроксилов определено методом монокристальной дифрактометрии[[1]](#footnote-1). По данным РСА длины связей и углов между связями в этих нитронилнитроксилах находятся в пределах статистических значений; длины связей CN и NO в парамагнитном фрагменте ‒ среднестатистические. Двугранные углы между плоскостями нитронилнитроксила и ароматических фрагментов находятся в пределах 57–70°.

Слайд 15. Спектры ЭПР разбавленных, не содержащих кислорода растворов нитронилнитроксилов **5-8** в хлороформе (~10–4 M) являются квинтетами триплетов. Квинтетное и триплетное расщепление соответствуют двум эквивалентным атомам азота и двум эквивалентным атомам фтора, ближайших к нитронилнитроксильному фрагменту. В случае нитроксила **8** в спектре ЭПР наблюдалась хорошо разрешенная подструктура линий квинтета. Спектр радикала **8** хорошо воспроизводится, если в ходе симуляции также учитывать сверхтонкое расщепление на 12 протонах четырех метильных групп и двух парах удаленных атомов фтора.

Слайд 16. Вновь синтезированные нитронилнитроксилы **1**, **3** и **4** по стандартной методике в системе NaNO2/AcOH были превращены в соответствующие иминонитроксилы **9**, **10**, **11** с выходами 93%, 78% и 95% соответственно. Все три радикала удалось получить в виде качественных кристаллов. Это позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру методом РСА. По данным рентгеноструктурного исследования[[2]](#footnote-2) иминонитроксил **9** и его предшественник нитронилнитроксил **1** изоструктурны и кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа Ibca. В кристаллах молекулы ориентированы вдоль оси C2; следовательно, только одна половина молекул является независимой. Двухгранные углы между плоскостями ароматического и радикального фрагмента в полученных иминонитроксилах близки к углам в соответствующих нитронилнитроксилах.

Слайд 17. Парамагнитная природа и внутримолекулярные сверхтонкие взаимодействия новых иминонитроксилов **9**, **10**, **11** охарактеризованы с использованием спектроскопии ЭПР. В спектрах присутствуют 7 линий, обусловленных константами СТВ на двух неэквивалентных ядрах азота.

Слайд 18. Магнитная восприимчивость микрокристаллических образцов новых иминонитроксилов **9**, **10**, **11** исследовалась методом SQUID магнитометрии. Магнетохимические эксперименты не выявили существенных обменных взаимодействий в твердых фазах иминонитроксилов.

Слайд 19. Общий способ получения *трет*-бутиларилнитроксилов заключается в окислении *трет*-бутилианилинов или фенилгидроксиламинов. Как правило, все начинается с реакции соответствующего ароматического металлоорганического соединения с *трет*-нитрозобутаном, в результате чего получается *трет*-бутиларилгидроксиламин, который окисляют в целевой радикальный продукт, в каждом случае подбирая наиболее подходящий окислитель.

Слайд 20. Перфторированные *трет*-бутиларилнитроксилы ранее практически не исследовались. Единственный известный на сегодня *трет*-бутилперфторарилнитроксил ̶ *трет*-бутилперфторфенилнитроксил генерировался путем взаимодействия 2-метил-2-нитрозо-пропана с фенилмагний бромидом и окисления полученного гидроксиламина. Этот способ не позволяет получать *трет*-бутилперфторфенилнитроксилы содержащие чуствительные к действию магнийорганических соединений заместители. Простым и удобным способом получения *трет*-бутилперфторфенилнитроксилов должно быть нуклеофильное замещение атома фтора в электрондефицитных перфтораренах действием *трет*-бутиламина и последующее окисление полученного *трет*-бутилариламина *мета*-хлорпербензойной кислотой. Хотя в литературе известны несколько примеров замещения атома фтора в перфтораренах действием *трет*-бутиламина, полученные таким образом *трет*-бутилперфторариламины для получения радикалов не использовались. В настоящей работе мы исследовали применимость подхода, основанного на аминодефторировании перфтораренов действием *трет*-бутиламина и последующем окислении полученных *трет*-бутилариламинов, для получения перфторированных *трет*-бутиларилнитроксилов.

Слайд 21. В качестве субстратов были использованны октафтортолуол и пентафторбензонитрил. Показано, что при их взаимодействии с избытком *трет*-бутиламина в хлороформе образуются соответствующие перфторированные *трет*-бутилариламины с количественным выходом. Окисление полученных *трет*-бутилариламинов *мета*-хлорпербензойной кислотой приводит к соответствующим *трет*-бутиларилнитроксилам с выходами более 90%. Для нитроксила **13а** удалось вырастить монокристаллы и определить его молекулярную и кристаллическую структуру с помощью рентгеноструктурного анализа.

Слайд 22. Парамагнитная природа обоих нитроксилов **13а и 13b** также подтверждена данными спектроскопии-ЭПР. В обоих спектрах наблюдается триплет, обусловленный сверхтонким расщеплением неспаренного электрона на атоме азота. Для производного октафтортолуола удалось получить спектр высокого разрешения, который хорошо симулируется с учетом констант СТВ атомов фтора и протонов *трет*-булильной группы.

Слайд 23. Полученные радикалы были введены в реакцию комплексообразования с гексафторацетилацетонатом меди (II), при этом образовывались устойчивые гетероспиновые комплексы с выходом 30% в обоих случаях. Оба комплекса возгоняются без признаков разложения. Молекулярная и кристаллическая структура обоих комплексов установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Длинна связи ONO–Cu составляет 2.41 Å для комплекса **14а**, 2.45 Å для комплекса **14b**. В обоих комплексах атомы кислорода *трет*-бутиларилнитроксила аксиально координированы с атомом меди.

Слайд 24. Такая координация благоприятствует ферромангитному внутремолекулярному обмену между парамагнитными центрами, что подтверждается магнитными измерениями. Параметр обменного взаимодействия составляет 53 см-1 для комплекса с радикалом производным октафтортолуола **14а** и 27 см-1 для комплекса с производным перфторбензонитрила **14b**. Магнитные переходы не обнаружены.

Слайд 25. Мы попытались развить успех примененного нами подхода в направлении синтеза гетарил-замещенных нитроксилов. Для этого в реакцию с третбутиламином с последующим окислением вводили полигалогенированные пиридины, а именно, перфторпиридин и 3,5-дихлор-2,4,6-трифторпиридин (. Промежуточные амины **12c,d** были выделены и полностью охарактеризованы. Продукты их окисления – нитроксилы **13c,d** в ходе множественных попыток их выделения разлагались. Однако, при взаимодействии Cu(hfac)2 с нитроксилами **13c,d**, а точнее при добавлении Cu(hfac)2 к хроматографической фракции, содержащей **13c** или **13d**, образовывались комплексы, имеющие молекулярное строение и состав 1:2 или цепочечно-полимерное строение с мотивом голова-хвост.

Комплексы **14d** и **15c,d** удалось получить в виде качественных кристаллов, что позволило определит их молекулярную и кристаллическую структуру. Во всех комплексах по данным рентгеноструктурного исследования реализуется аксиальная координация парамагнитного лиганда с расстояниями ONO–Cu, равными 2,422 и 2.456 Å в комплексе **14d**, 2.405 Å в **15c** и 2.420 Å в **15d**.

Слайд 26.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 нитронилнитроксилов, а также *трет*-бутиларилнитроксилов.

**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-оксила приводит к региоселективному замещению атома фтора в положении 4 субстрата и образованию стабильных 2-(перфторарил)-нитронилнитроксилов.

**3.** Найдено, что последовательное действие *трет*-бутиламина и *мета*-хлорнадбензойной кислоты на октафтортолуол и пентафторбензонитрил, приводит к образованию соответствующих *N*-*трет*-бутилполифторариламинов иустойчивых *трет*-бутилполифторарилнитроксилов с выходами близкими к количественным.

Слайд 27.

**4.** Установлено, что *трет*-бутилполифторарилнитроксилы, полученные из октафтортолуола и пентафторбензонитрила при взаимодействии с гексафторацетилацетонатом меди (II) (Cu(hfac)2) в хлороформе образуют стабильные и высоколетучие комплексы состава 1:2 с аксиальной координацией парамагнитных лигандов, что обусловливает 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 неустойчивыенитроксилы. 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 высоколетучие 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.

Слайд 28.Автор выражает благодарность:

* научным руководителям д.х.н. Евгению Викторовичу Третьяков, доц., к.х.н. Елене Валерьевне Пантелеевой.
* безвременно ушедшему проф., д.х.н. Виталию Давидовичу Штейнгарцу – основателю Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций
* всем сотрудникам ЛИНИРР
* сотрудникам Химического исследовательского центра коллективного пользования СО РАН за регистрация спектров (ЯМР, ИК, МС и ГХ/МС)
* сотрудниками лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН за данные элементного анализа
* д.х.н. И.Ю. Багрянской и к.х.н. Т.В. Рыбаловой за рентгеноструктурные исследования
* к.х.н. Д.В. Стасю и к.х.н. Е.В. Зайцевой за регистрацию спектров ЭПР
* к.х.н. А.С. Богомякову и к.х.н. К.Ю. Марюниной за магнитные измерения СКВИД
* к.ф.-м.н. И.В. Береговой за квантовохимические расчёты
* И. К. Шундриной за измерения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии
* РФФИ (грант 8-33-00203), Минобрнауки (“Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова”, идентификатор RFMEFI61619X0116) за финансовую поддержку.
* Также автор выражает признательность всем коллегам, принимавшим участие в выполнении данного исследования, за помощь советами и поддержку.

Слайд 29.Основные результаты диссертации опубликованы в виде 4 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus;

Слайд 30. 8 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня.

1. Автор выражает благодарность Татьяне Валерьевне Рыбаловой за данные РСА. [↑](#footnote-ref-1)
2. Автор выражает благодарность Ирине Юрьевне Багрянской за данные РСА. [↑](#footnote-ref-2)