

На правах рукописи



Федюшин Павел Андреевич

**СИНТЕЗ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ И
трет-БУТИЛАРИЛНИТРОКСИЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ
ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ФТОРА В ПОЛИФТОРАРЕНАХ**

(02.00.03 – органическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском Институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович
заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН)

Официальные оппоненты

доктор химических наук, старший научный сотрудник

Бургарт Янина Валерьевна
ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН)

кандидат химических наук

Толстик Святослав Евгеньевич
старший научный сотрудник, ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН (МТЦ СО РАН)

Ведущая организация

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН)

Защита диссертации состоится «3» июля 2020 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д003.049.01 при ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН по адресу 630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.ed.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9, ученому секретарю диссертационного совета Д003.049.01; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru. Автореферат разослан « » мая 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Лузина Ольга Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Стабильные органические радикалы находят широкое и разнообразное применение 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 делокализована как по NO-группе, так и по соседнему непредельному 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 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 непредельных нитроксидов встречаются самые разнообразные функциональные производные, присутствуют моно-, би- и полирадикалы, высокоспиновые системы с различными носителями спинов, комплексы с переносом заряда и комплексы включения. При этом ряд полифторарил-замещенных нитроксильных радикалов остаётся весьма ограниченным. Вместе с тем, полифторированные нитроксиды представляют интерес, поскольку 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.

Цель диссертационного исследования: разработка подходов к синтезу новых групп кинетически устойчивых фторированных нитроксильных радикалов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора в ароматическом ряду, изучение структуры полифторарил-замещенных нитроксидов и присущих им 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-оксида, установление строения образующихся нитронилнитроксидов и квантово-химическое моделирование региоселективности протекающих процессов;
- 2) получение иминонитроксидов 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. В ходе проведенного исследования разработаны новые методы синтеза большой группы новых полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксидов, арилзамещенных иминонитроксидов, 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 перфторированных бензонитрила, фталонитрила, нитробензола, перфторпиридина, толуола и дифенила 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, используя восстановление, превратить их в соответствующие иминонитроксиды.

Предложена и реализована новая стратегия синтеза *трет*-бутил-арилнитроксидов, 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, *трет*-бутиларилнитроксидов и 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-оксида 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.

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.

Личный вклад соискателя. 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 нитроксильным радикалам 2-имидазолинового ряда и *трет*-бутилариленнитроксилам.

Апробация работы и публикации. Результаты работы в виде тезисов докладов представлены на 10 российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературных источников, рассматривающих способы получения и свойства нитронилнитроксилов и *трет*-бутилариленнитроксилов, изложения полученных результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста. Материал иллюстрирован 9 таблицами, 34 рисунками, 64 схемами и приложением. Список цитированной литературы насчитывает 175 наименований.

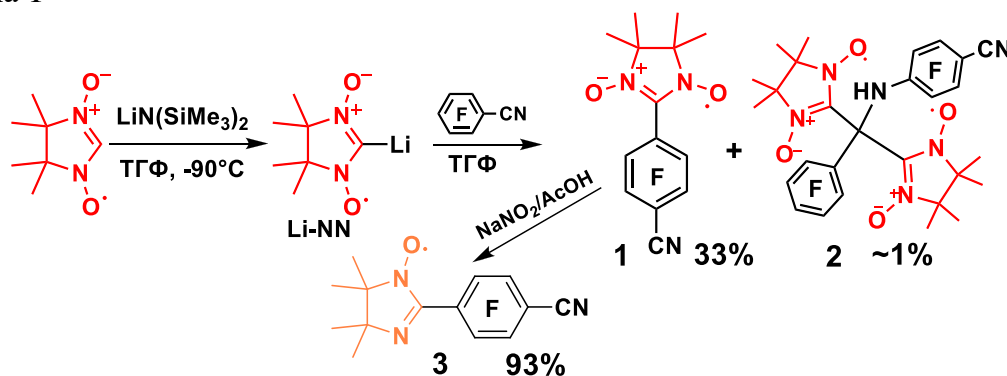
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, определена цель работы, научная новизна, охарактеризована практическая значимость и сформулированы положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре рассмотрены имеющиеся способы получения и свойства нитронилнитроксилов и *трет*-бутилариленнитроксилов. Основной раздел диссертации посвящен обсуждению синтеза, строения и свойств полученных нитронилнитроксилов, иминонитроксилов и *трет*-бутилариленнитроксилов, а также гетероспиновых комплексов *трет*-бутилариленнитроксилов. В экспериментальной части приведены методики синтеза новых соединений и описаны использовавшиеся физико-химические методы их исследования. В приложении содержатся нумерация и спектральные данные полученных соединений.

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

Производное **Li–NN** генерировали добавлением $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ к раствору **HNN** в ТГФ при -90°C в атмосфере аргона. Спустя 10–15 минут добавляли раствор арена в ТГФ, охлаждение прекращали и далее выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре. В выбранных условиях производное **Li–NN** не взаимодействует с 2,4-дифторбензонитрилом и 2,4,6-трифторбензонитрилом. Реакция с участием пентафторбензонитрила, приводит к образованию 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 умеренным выходом 26–34% (схема 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]метил)бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил) (**2**) в минорном количестве (~1%). Вновь синтезированный нитронилнитроксил **1** стандартным методом (восстановление в системе $\text{NaNO}_2\text{-AcOH}$) превращён в соответствующий иминонитроксил **3**.

Схема 1



Возможные конкурирующие направления нового превращения исследовались квантово-химическим расчётом поверхности потенциальной энергии вдоль координат нуклеофильного замещения *para*-, *орто*-атомов фтора в ароматическом кольце и присоединения **Li–NN** к атому углерода цианогруппы пентафторбензонитрила (рисунок 1, таблица 1, расчёт выполнен к.х.н. Береговой И.В.).

Самая низкая величина энергетического барьера, получена для присоединения **Li–NN** 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.

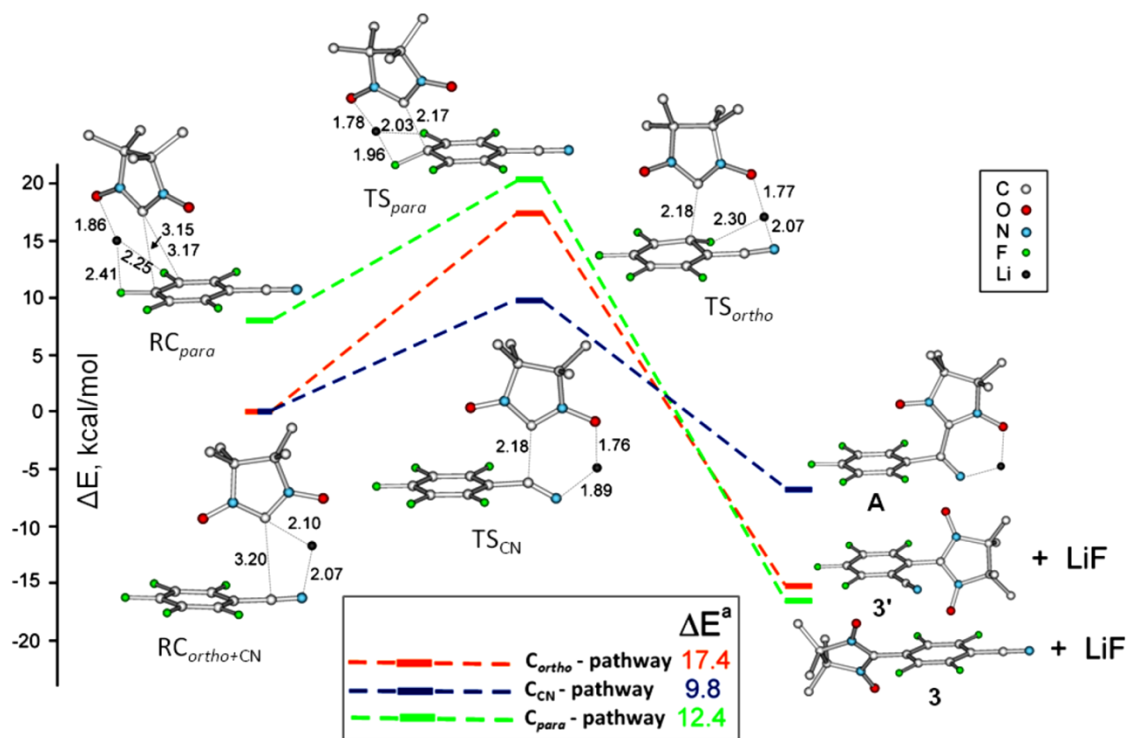


Рисунок 1. Взаимодействие пентафторбензонитрила с **Li-NN** (приближение CAM-B3LYP/6-31+G*, влияние растворителя учитывалось на уровне континуальной модели PCM с использованием встроенных в программу параметров для ТГФ; программа GAMESS). Атомы водорода метильных групп не показаны. Цифры на изображениях структур – длины связей в Å.

Таблица 1. 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>Ortho</i> -	-1361.52249	17.4	-15.2	-1361.53679	^c	-38.7
CN		9.8	-6.8		8.8	-12.1

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

^b Теплоты реакций определены как разности полных энергий предреакционных комплексов и продуктов реакции (см. рисунок 1).

^c Не рассчитывали.

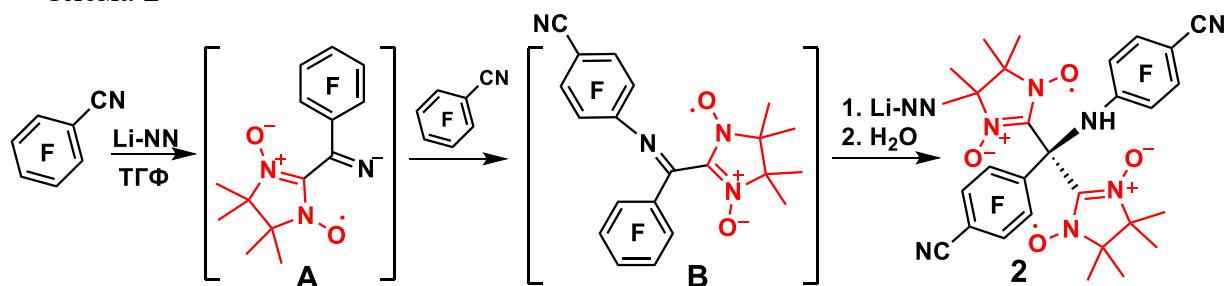
Особого внимания заслуживает тот факт, что по данным расчёта замещение атома фтора под действием **Li-NN** реализуется без промежуточного формирования анионного интермедиата: образование связи с нуклеофилом и элиминирование аниона фтора происходят одновременно. Заключение о возможности одностадийного 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 такому, характерному для твёрдых LiOH или LiOMe (1.90–1.98 Å).

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). Одновременно расстояние $\text{CONCNO}\cdots\text{C}_{para}$ также значительно уменьшается до 2.17 Å ($\Delta = 0.98$ Å), тогда как связь $\text{F}-\text{C}_{para}$ 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 $\text{C}-\text{F}$ 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 ($A = 0.994$). В совокупности приведенные данные свидетельствуют, что ароматическое нуклеофильное замещение атома фтора в пентафторбензонитриле под действием парамагнитного нуклеофила $\text{Li}-\text{NN}$ реализуется по согласованному одностадийному пути с ранним переходным состоянием.

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

Схема 2



По данным рентгеноструктурного исследования (выполнено д.х.н. Багрянской И.Ю.) парамагнетики **1** и **3** изоструктурны и кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа $Ibca$. В кристаллах молекулы ориентированы вдоль оси C_2 ; следовательно, только одна половина молекул является независимой. В соединении **3** атом $\text{O}1$ имеет вес 50% и разупорядочен в двух положениях (рисунок 2). По данным РСА избранные длины связей (Å) и углы ($^\circ$) в **1** и **3** составляют: $\text{O}1-\text{N}1$ 1.276(3), $\text{N}1-\text{C}1$ 1.339(3), $\text{N}1-\text{C}2$ 1.495(4), $\text{C}2-\text{C}2a$ 1.573(4), $\text{O}1-\text{N}1-\text{C}1$ 125.6(3), $\text{O}1-\text{N}-\text{C}2$ 122.4(2), $\text{C}1-\text{N}1-\text{C}2$ 111.9(2), $\text{N}1-\text{C}1-\text{N}1a$ 110.4(3), $\text{N}1-\text{C}2-\text{C}2a$ 101.2(2).

В соединении **2** двугранный угол между плоскостями парамагнитных фрагментов ($\text{ON}-\text{C}13-\text{NO}$ и $\text{ON}-\text{C}23-\text{NO}$) составляет около 64° . Кратчайшее расстояние между атомами кислорода ($\text{O}1$ и $\text{O}3$) всего 3.068 Å, что очень близко к сумме ван-дер-

ваальсовых радиусов атомов кислорода (около 3.0 Å). Внутри молекулы реализуются внутримолекулярные Н-связи между группой NH и атомами кислорода O1 и O3 нитроксильных групп (рисунок 2).

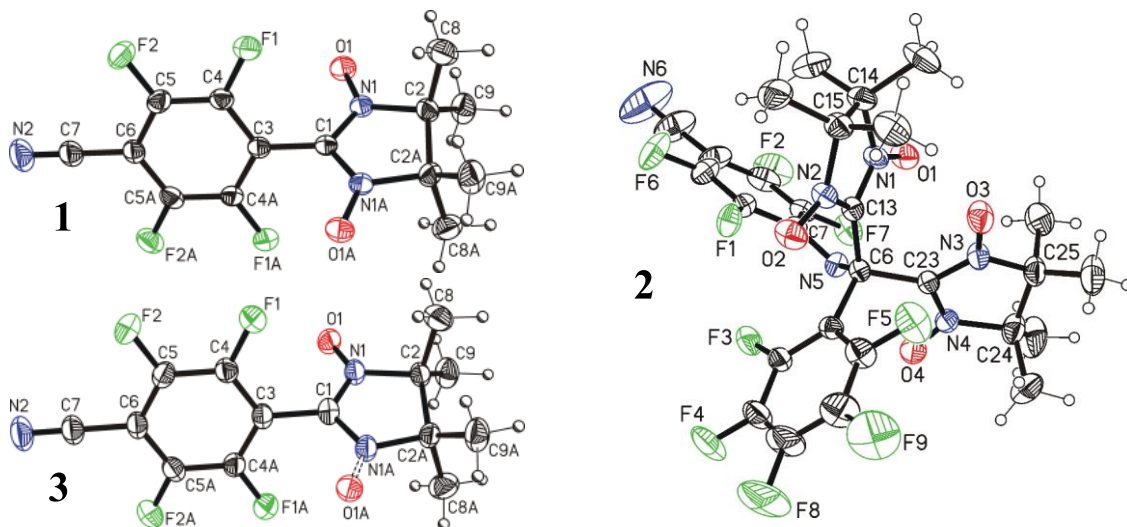


Рисунок 2. Молекулярные структуры радикалов 1÷3.

Поскольку кристаллические структуры нитроксидов **1** и **3** очень близки, на рисунке 3 для примера представлена кристаллическая упаковка молекул **1**.

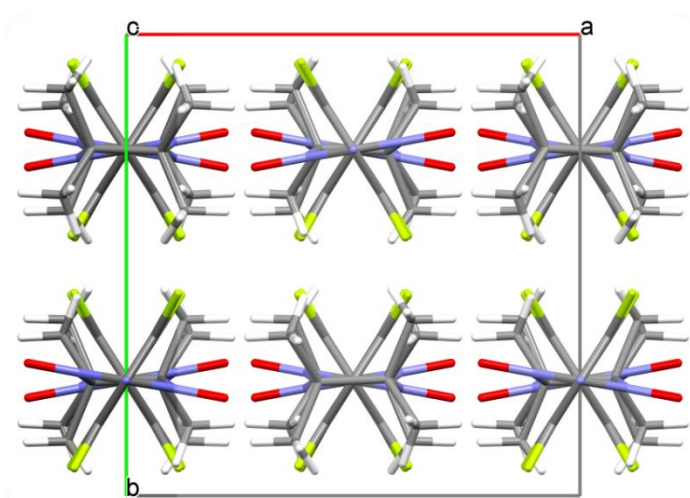


Рисунок 3. Кристаллическая упаковка молекул **1** вдоль оси c(вдоль оси C2).

В структурах **1** и **3** можно выделить цепочки, возникающие за счёт межмолекулярных контактов между атомами O и π -системами соседних молекул (взаимодействия O... π , рисунок 4). Расстояния от атома O1 до центра (Cg) составляют 3.461 (1) Å для **1** и 3.426 (2) Å для **3**.

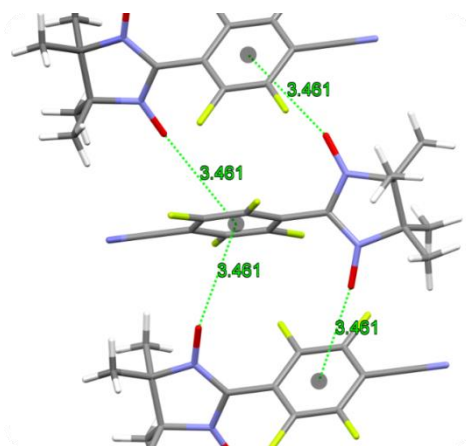


Рисунок 4. О... π -взаимодействия в кристаллической упаковке радикала **1**.

В электронном спектре нитроксила **1** в видимой области присутствуют слабые полосы с максимумами при 559 и 561 нм (раствор и твёрдое состояние), хотя обычно арилзамещенные нитронилнитроксильные радикалы содержат полосы поглощения в области 600–680 нм. Наблюдаемый гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, вероятно, вызван нарушением π -сопряжения между фрагментом ONCNO и ароматическим кольцом из-за значительного разворота относительно друг друга ($\alpha = 67^\circ$). Аналогичный гипсохромный сдвиг испытывает длинноволновая полоса в иминонитроксилах **3**: значение $\lambda_{\max} = 398$ нм (в растворе и в твёрдом состоянии) меньше типичных значений 440–500 нм в арилзамещенных иминонитроксилах.

На рисунке 5 показаны спектры ЭПР для радикалов **1** и **3**. Изотропные значения g для **1** и **3**, определённые относительно 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (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.

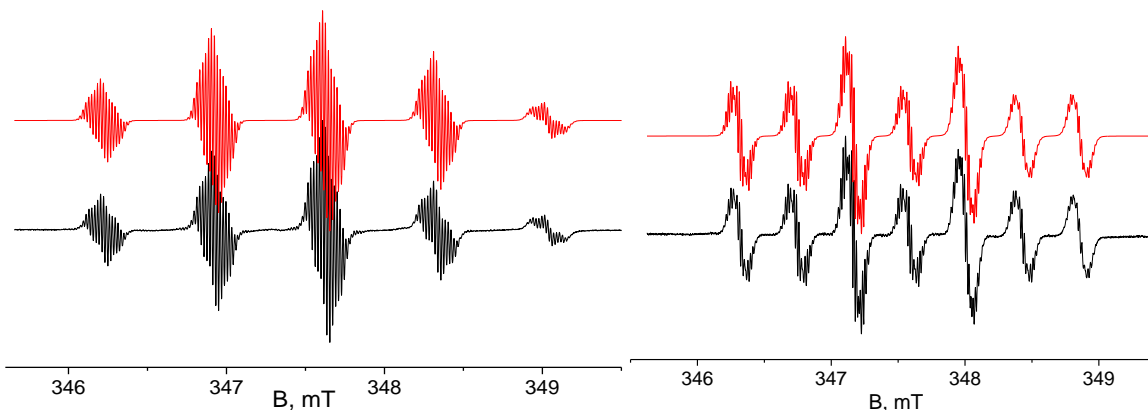


Рисунок 5. Экспериментальные спектры ЭПР (черные кривые) радикалов **1** и **3**, зарегистрированы при комнатной температуре в дегазированном разбавленном растворе толуола, и их моделирование (красные кривые) в Winsim v. 0.96 (измерения выполнены к.ф.-м.н. Стасем Д.В.)

Магнетохимические эксперименты (измерения выполнены к.х.н. Богомяковым А.С.) 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 константы Кюри C находятся в хорошем согласии с теоретическим значением $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{моль}$ для монорадикала со спином $S = 1/2$ и $g = 2$ (рисунок 6).

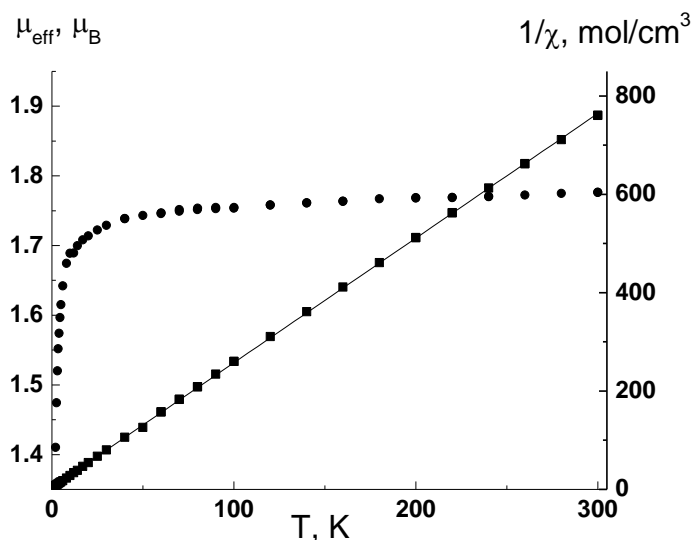


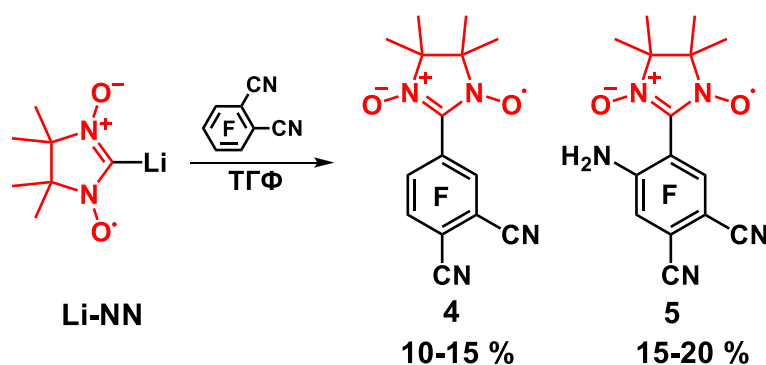
Рисунок 6. Пример экспериментальной зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (●) и $1/\chi(T)$ (■) для **1**.

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-оксила (**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-оксила (**5**) с выходами 15–20% (Схема 3).

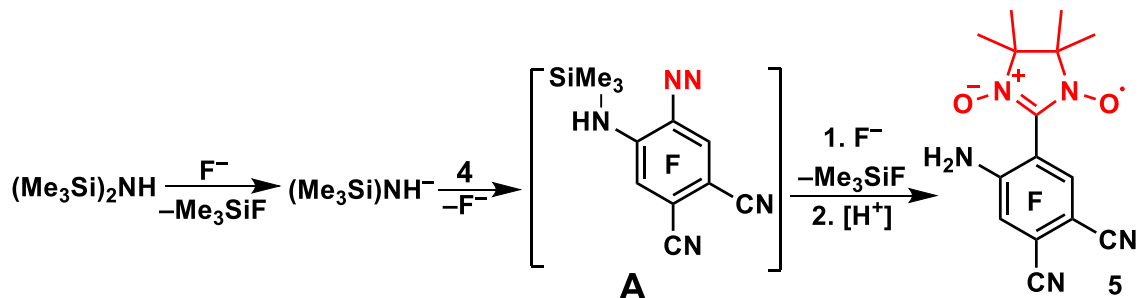
Схема 3



Есть все основания полагать, что первичным продуктом реакции является нитронилнитроксил **4**, образующийся в результате замещения нитронилнитроксильным фрагментом любого из атомов фтора, расположенных *пара* по отношению к цианогруппам фталонитрила. Появление аминопроизводного **5**, очевидно, связано с последующими трансформациями **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 атом фтора в положении 6 нитроксила **4** с

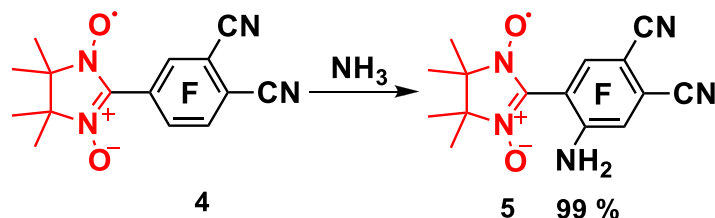
образованием промежуточного соединения **A**, его последовательными десилилированием и протонированием, приводящими к спин-меченому аминифталонитрилу **5** (схема 4).

Схема 4



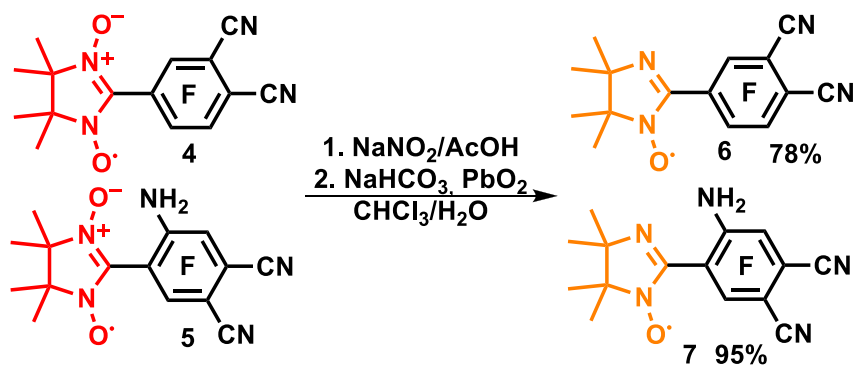
Независимо нами установлено, что нитронитроксил **4** количественно аминирован жидким аммиаком при низкой температуре, образуя всё тот же аминифталонитрил **5** (схема 5). Этот результат служит косвенным свидетельством правомочности предложенного выше пути образования аминопроизводного **5**.

Схема 5



Вновь синтезированные нитронитроксилы **4** и **5** по стандартной методике в системе $\text{NaNO}_2/\text{AcOH}$ были превращены в иминонитроксилы **6** и **7** с выходами 78% и 95% соответственно (схема 6).

Схема 6



Радикалы **4÷7** удалось получить в виде качественных кристаллов. Это позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру методом РСА (рисунок 7, данные получены д.х.н. Багрянской И.Ю.).

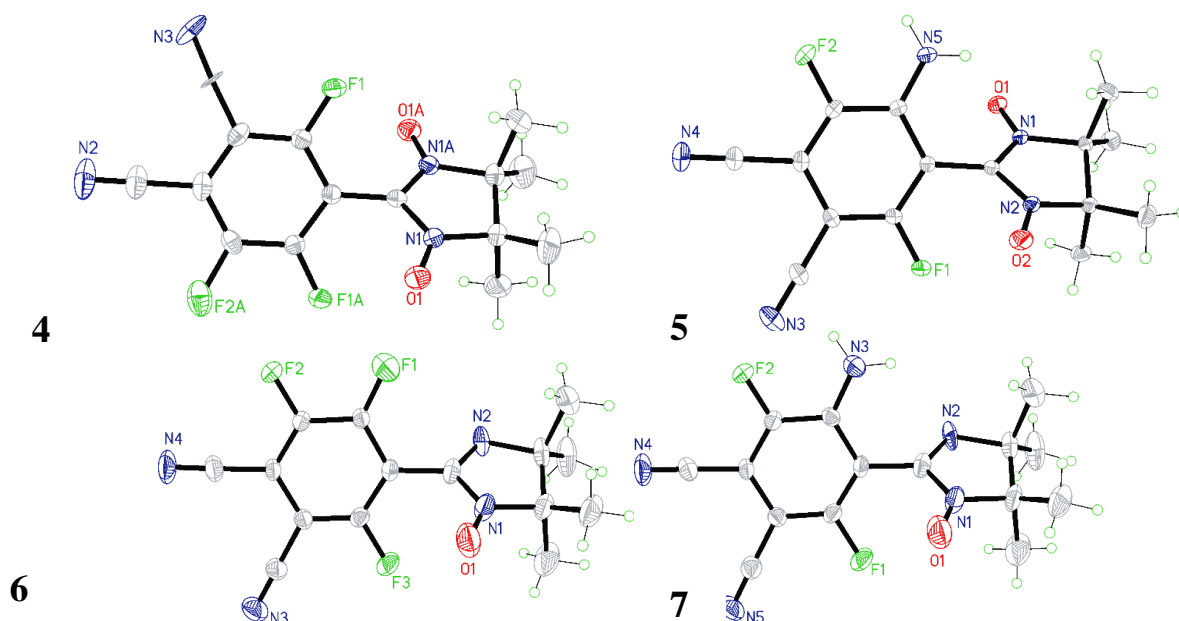


Рисунок 7. Молекулярная структура в кристалле и порядок нумерации атомов нитроксилов 4÷7 (номера зависимых частей отмечены буквой А).

Парамагнитная природа и внутримолекулярные сверхтонкие взаимодействия новых фторированных, содержащих циано- и аминогруппы, радикалов 4÷7 охарактеризованы с использованием спектроскопии ЭПР (рисунок 8, измерения выполнены к.ф.-м.н. Стасем Д.В.).

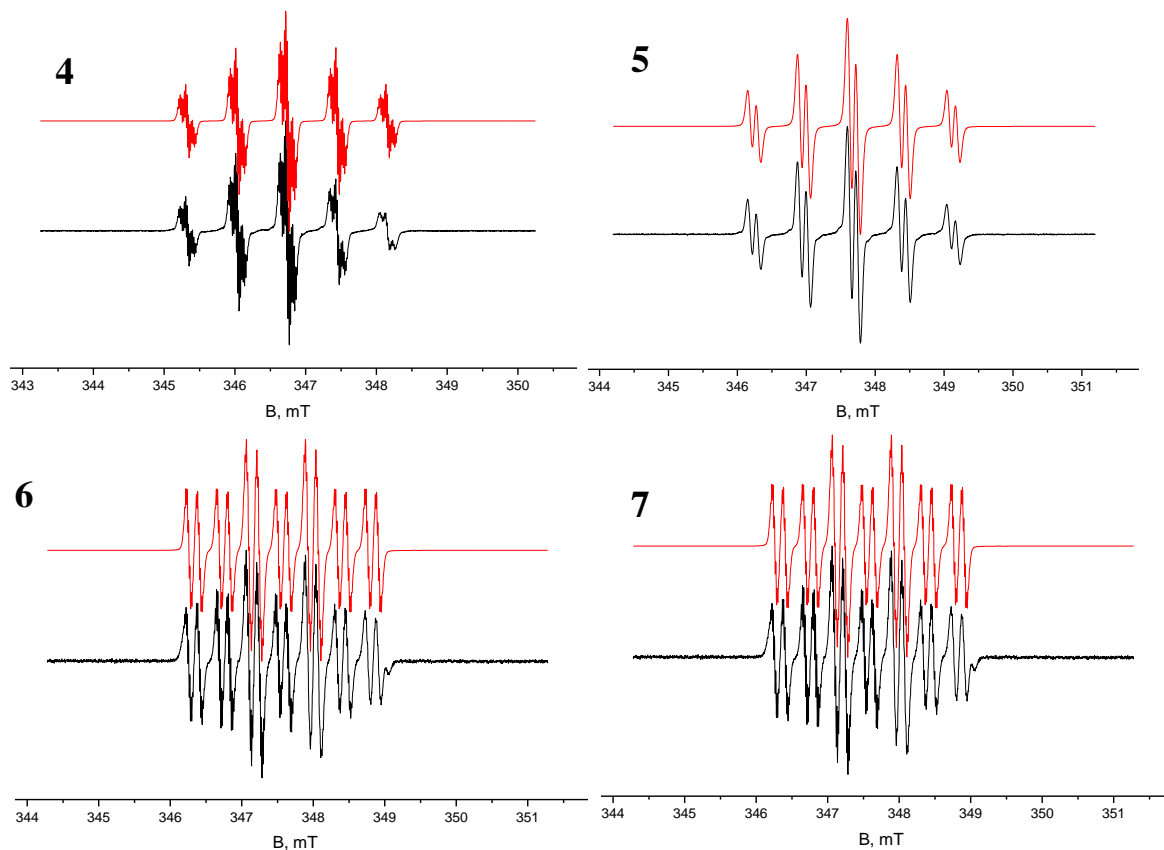


Рисунок 8. Экспериментальные ЭПР спектры радикалов 4÷7 (черные кривые, зарегистрированы при комнатной температуре в дегазированном толуольном растворе) и моделированные спектры этих радикалов (красные кривые, Winsim v. 0.96).

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 иминонитроксилов **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.

Магнитная восприимчивость микрокристаллических образцов новых радикалов **4÷7** исследовалась методом SQUID магнитометрии (измерения выполнены к.х.н. Марюниной К.Ю.). Магнитное поведение нитронилнитроксилов **4** и **5** характеризуется достаточно сильными магнитными обменными взаимодействиями (рисунок 9).

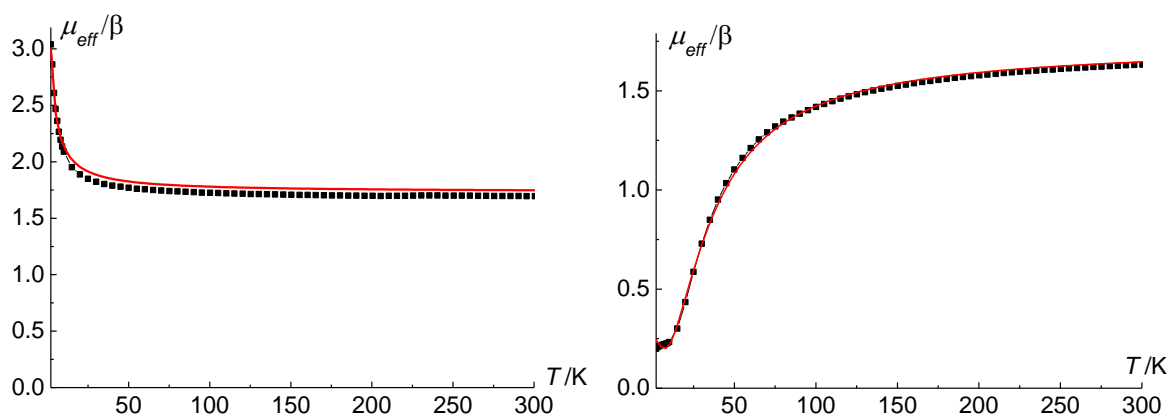


Рисунок 9. Температурные зависимости μ_{eff} нитронилнитроксильных радикалов **4** (слева) и **5** (справа).

Значение μ_{eff} радикала **4** составляет $1.70 \mu_B$ при 300 К, что близко к теоретическому значению спина $1.73 \mu_B$ 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 $3.04 \mu_B$ 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 \AA) 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, наилучшие параметры составили $C = 0.377 \text{ K} \cdot \text{cm}^3/\text{моль}$ ($g = 2.0065$, $S = 1/2$), $J = +2.79 \pm 0.10 \text{ K}$ (рисунок 9).

Значение μ_{eff} радикала **5** составляет $1.63 \mu_B$ при 300 К и постепенно уменьшается до $0.20 \mu_B$ при понижении температуры (рисунок 9), указывая на антиферромагнитные обменные взаимодействия. Анализ кристаллической упаковки **5** выявляет два типа коротких магнитно-значимых контактов: O1–O1 (3.272 \AA) и O2–O2 (3.190 \AA). Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ в этом случае подчиняется уравнению Хатфилда для чередующихся цепочек спинов со следующим набором параметров: $J = -96.1 \pm 0.6 \text{ K}$ и $\alpha J = -40.4 \pm 0.19 \text{ K}$ при фиксированном значении $g = 2.006$.

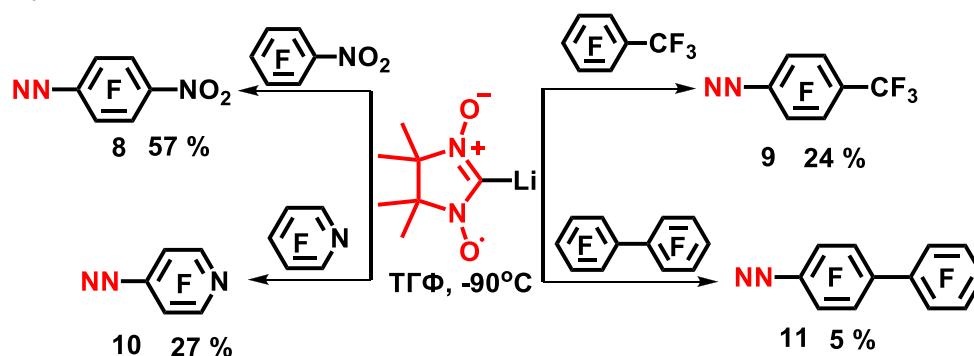
В отличие от описанных характеристик нитронилнитроксилов **4** и **5**, температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff})

иминонитроксидов **6** и **7** не выявили заметных обменных взаимодействий, что хорошо согласуется с отсутствием коротких контактов между группами NO в кристаллической структуре этих радикалов.

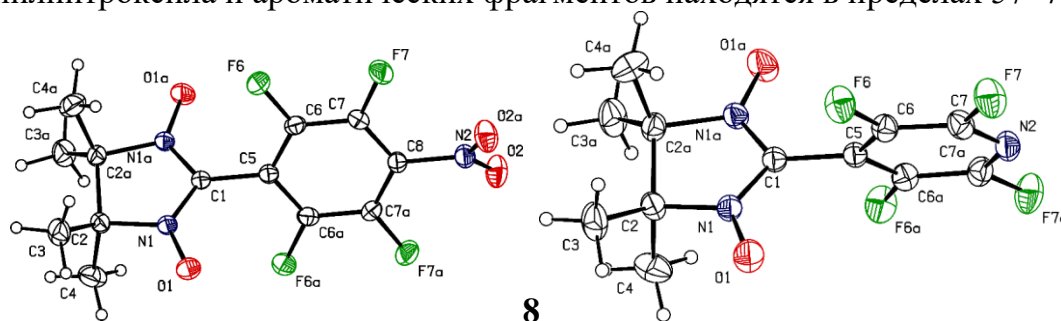
Развитие синтетического подхода, основанного на взаимодействии Li-NN с полифторированными электрооакцепторными аренами

Полученные результаты вдохновили нас на продолжение использования открытого подхода применительно к синтезу неизвестных ранее арилзамещенных нитронилнитроксидов. 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 7). 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%, при этом возвращались исходные перфтордифенил и нитронилнитроксид.

Схема 7



Строение нитронилнитроксидов **8**–**11** определено методом монокристаллической дифрактометрии (рисунок 10, данные получены Рыбаловой Т.В.). 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 также среднестатистические. Двугранные углы между плоскостями нитронилнитроксила и ароматических фрагментов находятся в пределах 57–70°.



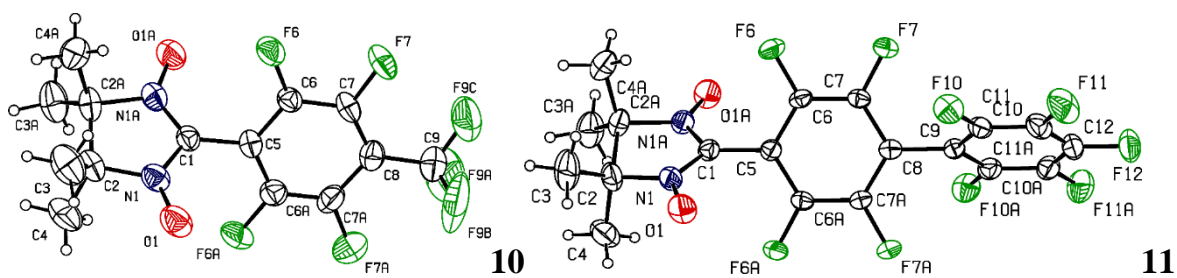


Рисунок 10. Молекулярные структуры (ORTEP диаграмма с 30% эллиптической вероятностью) и нумерация атомов нитронитроксильных радикалов **8÷11**.

Спектры ЭПР (измерения проведены к.х.н. Зайцевой Е.В.) разбавленных, не содержащих кислорода растворов веществ **8÷10** в хлороформе ($\sim 10^{-4}$ М) являются квинтетами триплетов, $g = 2.0060(1)$. Мы приписали квинтетное и триплетное расщепление соответственно двум эквивалентным атомам азота и двум эквивалентным атомам фтора, ближайшим к нитронитроксильному фрагменту. В случае нитроксила **11** в спектре ЭПР наблюдалась хорошо разрешенная подструктура линий квинтета; спектр хорошо воспроизводится, если в ходе симуляции также учитывать сверхтонкое расщепление на 12 протонах четырех метильных групп и двух парах удаленных атомов фтора (таблица 8).

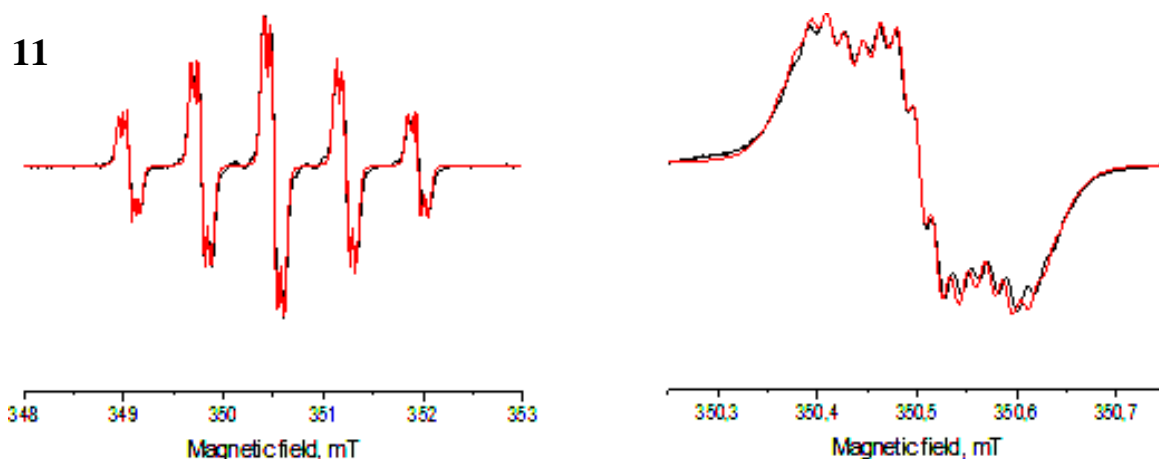


Рисунок 11. ЭПР-спектр радикала **11** в хлороформе (весь спектр и центральная компонента). Линии черного цвета – экспериментальные спектры; линии красного цвета – моделированные спектры.

Таблица 8. Параметры, использованные для моделирования ЭПР спектров.

Вещество	g_{iso}	$2A_N$, mT	$2A_{F_{ortho}}$, mT
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: $2A_N = 0.73$ mT; $2A_F = 0.07$ mT; $12A_H = 0.015$ mT; $2A_F = 0.02$; $2A_F = 0.015$ mT.

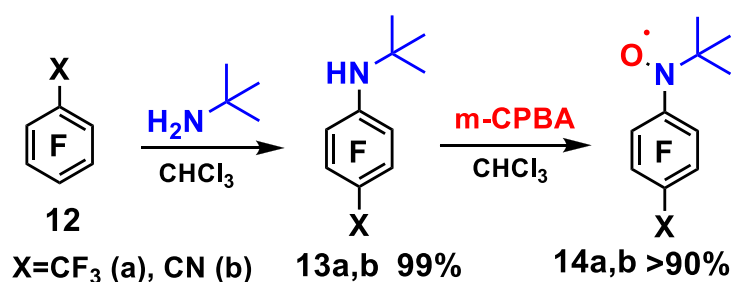
Обобщая приведенную выше совокупность экспериментальных результатов можно заключить, что продемонстрирована продуктивность использования литиевого

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.

Новый подход к полифторированным *трет*-бутиларилнитроксилам

Открытые успехом использования реакции **Li-NN** с перфтораренами для синтеза полифторарил(гетарил)-замещенных нитронилнитроксилов 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 8).

Схема 8



Взаимодействие субстратов **12a,b** с *трет*-бутиламином осуществили в хлороформе при комнатной температуре. В результате получили 4-(*трет*-бутиламино)гептафтортолуол (**13a**) и 4-(*трет*-бутиламино)тетрафторбензонитрил (**13b**) практически с количественным выходом (99% в каждом случае). Окисление анилинов **13a,b** проводили *мета*-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 ÷ –15°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 12, измерения проведены к.х.н. Зайцевой Е.В.). В случае нитроксила **14a**

наблюдалась тонкая подструктура компонентов триплета, которая удовлетворительно симулировалась при использовании следующего набора констант СТВ: $A_{9H} = 0.02$ мТл, $A_{2Fortho} = 0.12$ мТл, $A_{2Fmeta} = 0.06$ мТл.

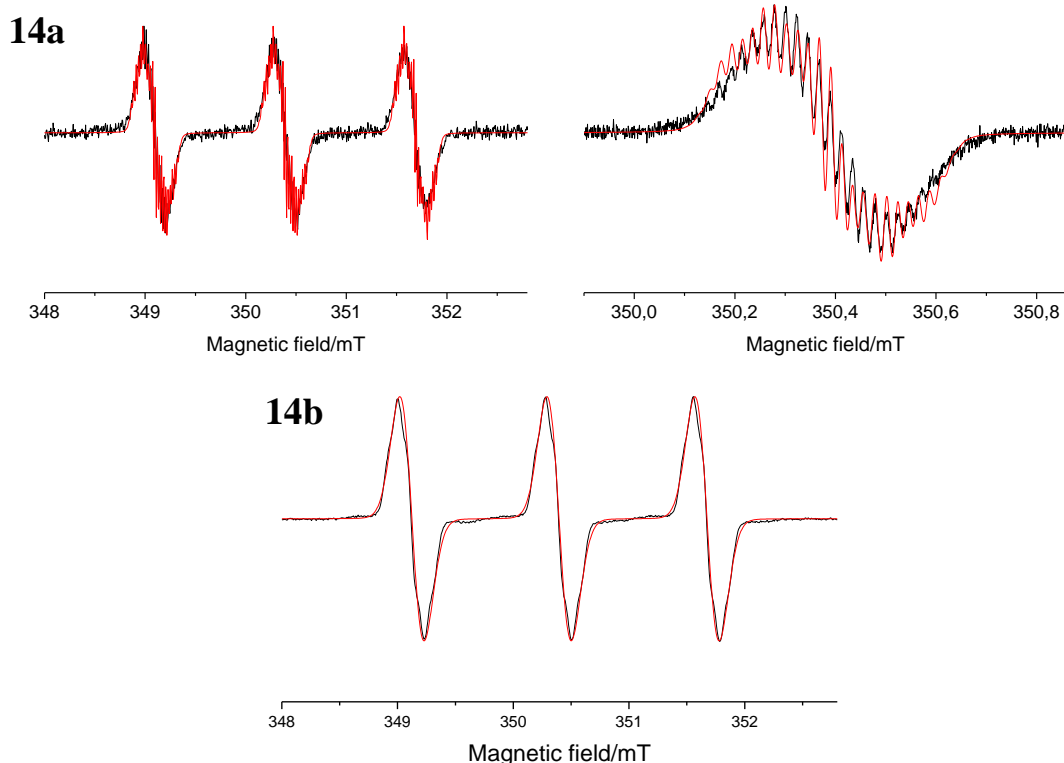


Рисунок 12. Экспериментальные (черная кривая) и рассчитанные (красная кривая) спектры ЭПР **14a** (весь спектр и центральная компонента) и **14b**.

Многочратной кристаллизацией из холодного гексанового раствора удалось получить монокристаллы радикала **14a** и определить его молекулярную и кристаллическую структуру с помощью РСА (рисунок 13, данные получены Рыбаловой Т.В.). Радикал **14a** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pbca$, 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.

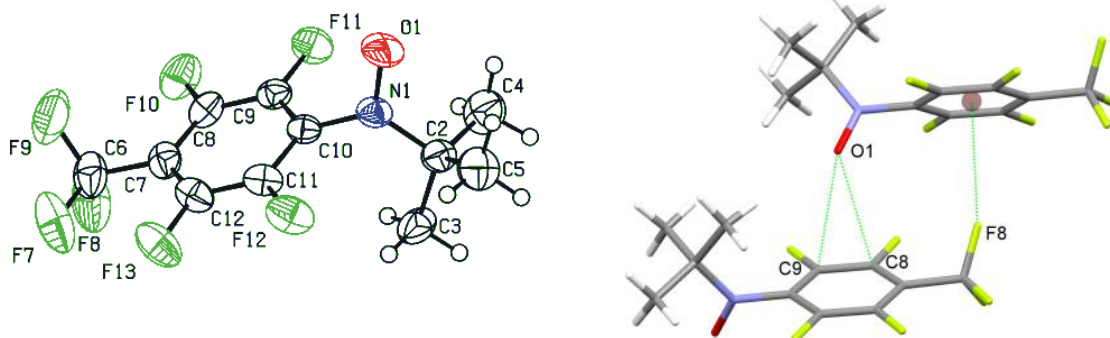


Рисунок 13. Молекулярное строение и фрагмент кристаллической структуры 4-(*N*-*трет*-бутил(оксил)амино)гептафтортолуола **14a** (термические эллипсоиды приведены с 50% вероятностью).

Анализ кристаллической упаковки нитроксила **14a** выявил взаимодействия C–F_{CF3}...л 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 13), 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).

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

Высокая кинетическая устойчивость фторированных нитроксилов типа **14** открывает возможность 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.

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 14).

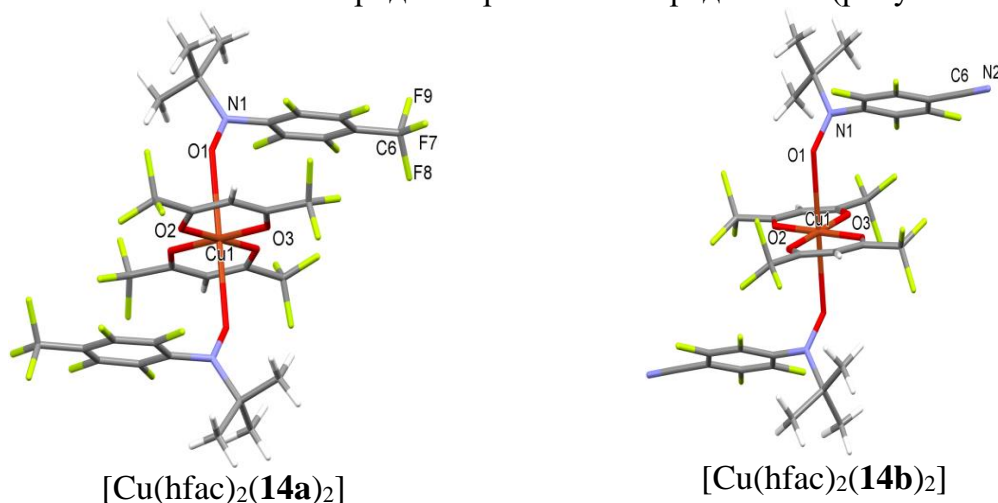


Рисунок 14. Строение гетероспиновых комплексов. Аксиальные расстояния Cu–O составляют 2.398(4), 2.411(5) Å для [Cu(hfac)₂(**14a**)₂]; 2.452(4) Å для [Cu(hfac)₂(**14b**)₂]. Экваториальные расстояния Cu–O_{hfac} в обоих комплексах не превышают 1.946(3) Å (данные получены Рыбаловой Т.В.).

Измерения температурных зависимостей эффективного магнитного момента комплексов [Cu(hfac)₂(**14a**)₂] и [Cu(hfac)₂(**14b**)₂] свидетельствуют о ферромагнитном внутримолекулярном обменном взаимодействии неспаренных электронов катиона металла и парамагнитных лигандов (J_{Cu-R} достигает 53 см⁻¹, рисунок 15). Это, в свою очередь, согласуется с данными РСА об аксиальной координации нитроксильных групп и иона Cu²⁺, которая обеспечивает ортогональную ориентацию спинов в обменном кластере (рисунок 15).

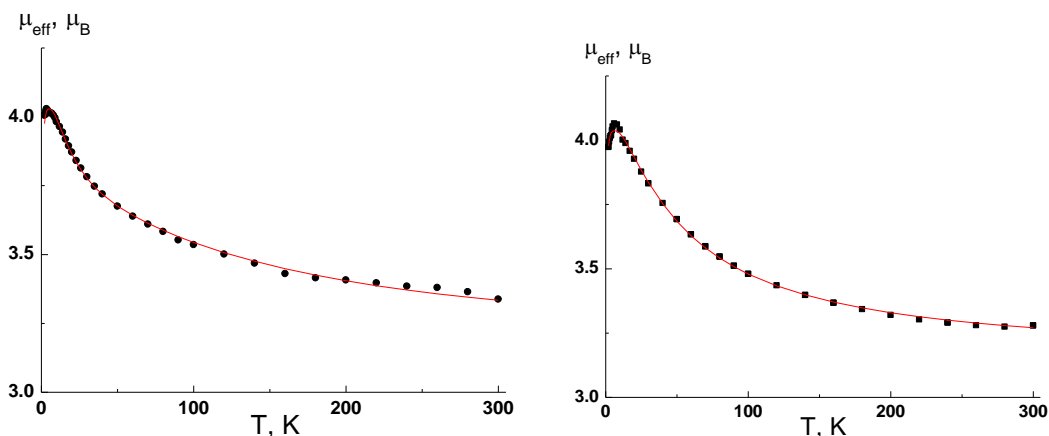


Рисунок 15. Экспериментальные и рассчитанные зависимости эффективного магнитного момента от температуры для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14a})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14b})_2]$ (данные получены к.х.н. Богомяковым А.С.)

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, приведённые на рисунке 16, свидетельствуют об их устойчивости 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.

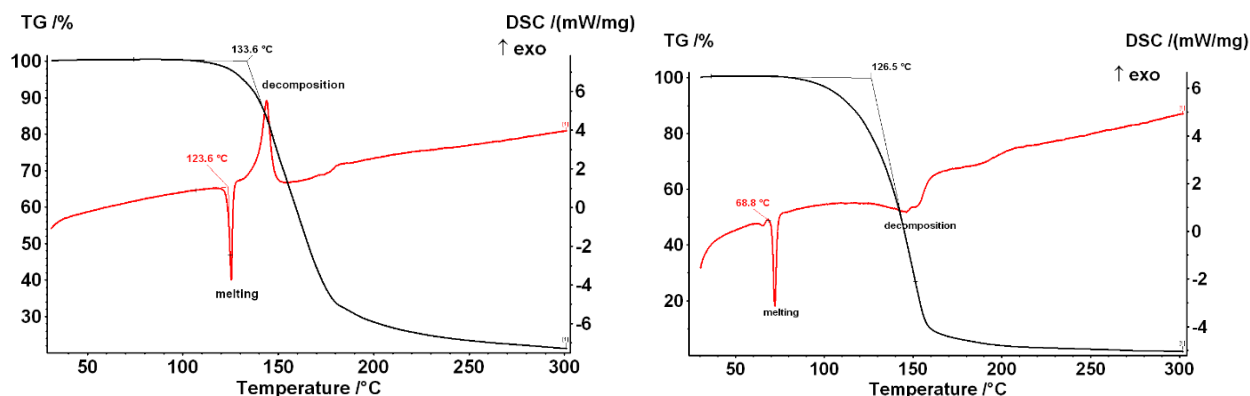
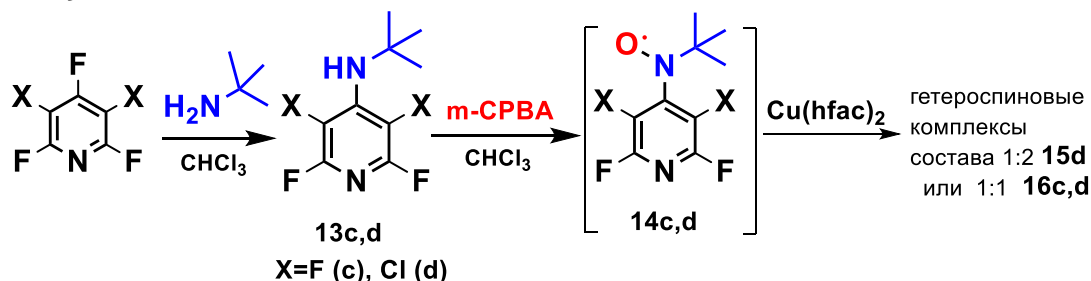


Рисунок 16. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14a})_2]$ (слева) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\mathbf{14b})_2]$ (справа) (данные получены к.х.н. Шундриной И.К.)

Схема 9



С целью распространения примененного подхода в область синтеза гетарил-замещенных нитроксидов в реакцию с *tert*-бутиламином с последующим окислением вводили полигалогенированные пиридины, а именно, перфторпиридин и 3,5-дихлор-2,4,6-трифторпиридин (Схема 9). Промежуточные амины **13c,d** были выделены и

полностью охарактеризованы. Продукты их окисления – нитроксилы **14c,d** в ходе множественных попыток выделения разлагались. Однако, при добавлении $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ к хроматографической фракции, содержащей **14c** или **14d**, образовались комплексы, имеющие молекулярное строение и состав 1:2 (**15d**) или цепочно-полимерное строение с мотивом голова-хвост (**16c,d**). Во всех комплексах 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**. Молекулярный комплекс **15d** количественно возгоняется с образованием кристаллов, структура которых по данным РСА идентична таковой до возгонки. В настоящее время все полученные гетероспиновые комплексы тщательно изучаются на предмет выявления характеристик процессов переноса комплексов через газовую фазу и определения присущих им магнитных свойств.

Таким образом, использование нуклеофильного замещения атома фтора в полифторированных акцепторных аренах под действием *трет*-бутиламина с последующим окислением образующихся *трет*-бутилполифторариламинов является самым короткими и удобным подходом, позволяющим синтезировать *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 предопределяют 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.

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*-бутилариленнитроксидов.
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*-бутилполифторарилнитроксилы, 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 нитроксилы. 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 цепочно-полимерное строение с мотивом голова-хвост. Во всех комплексах по данным рентгеноструктурного исследования реализуется аксиальная координация парамагнитного лиганда.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Tretyakov, E. V., Fedyushin, P. A., Panteleeva, E. V., Stass, D. V., Bagryanskaya, I. Yu., Beregovaya, I. V., Bogomyakov, A. S. Substitution of a Fluorine Atom in Perfluorobenzonitrile by a Lithiated Nitronyl Nitroxide // *Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82, Issue 8. – P. 4179–4185.
2. Fedyushin, P., Panteleeva, E., Bagryanskaya, I., Maryunina, K., Inoue, K., Stass, D., Tretyakov, E. An approach to fluorinated phthalonitriles containing a nitronyl nitroxide or iminonitroxide moiety // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2019. – Vol. 217. – P. 1–7.
3. Fedyushin, P., Gurskaya, L., Panteleeva, E., Koshcheev, B., Maksimov, A., Rybalova, T. V., Zaytseva, E., Tretyakov, E. Exploration of S_N^F -Approach toward Functionalized Nitronyl Nitroxides // *Fluorine Notes*. – 2019. – Vol. 132, Issue 2. – P. 7–8.
4. Tretyakov, E. V., Fedyushin, P. A., Panteleeva, E. V., Gurskaya, L. Yu., Rybalova, T. V., Bogomyakov, A. S., Zaytseva, E. V., Kazantsev, M. S., Shundrina, I. K., Ovcharenko, V. I. Aromatic S_N^F -Approach to Fluorinated Phenyl *tert*-Butyl Nitroxides // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Issue 24. – P. 4493–4507.
5. И. Ю. Багрянская, Е. В. Пантелеева, Е. В. Третьяков, П. А. Федюшин. Первый пример замещения атома фтора в цианарене под действием литиированного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила. *Кластер конференций по органической химии “ОргХим-2016”*, Санкт-Петербург (пос. Репино), 27 июня – 1 июля 2016 г., стр. 53.
6. P. Fedushin, E. Tretyakov, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, D. Stass, A. Bogomyakov. Synthesis of Cyanoperfluorophenylated Nitronyl and Iminonitroxides on the Basis of Fluorine Atom Substitution in Perfluorocycloarenes by a Lithiated Nitronyl Nitroxide. *VII International conference “High-spin molecules and molecular magnets”*, Novosibirsk, Russia, 19–23 September 2016, p. 117 (P-27).
7. Е.В. Третьяков, Л.В. Политанская, Г.А. Селиванова, А.Д. Сколяпова, Л.Ю. Гурская, Е.В. Пантелеева, П.А. Федюшин, С.И. Живетьева, А.С. Кондратьев. Функционализация полифторированных ароматических соединений и хинонов. *Школа-конференция молодых учёных с международным участием “V Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского”*, Иркутск, 20–24 февраля 2017 г., стр. 20.
8. Е. Третьяков, Е. Пантелеева, П. Федюшин, И. Береговая, И. Багрянская, О. Чупахин, И. Утепова, М. Вараксин, В. Овчаренко, Г. Романенко, А. Богомяков. Реакции ароматического нуклеофильного замещения в синтетической химии нитронилнитроксидов. *Всероссийская научная конференция “Современные проблемы органической химии”*, Новосибирск, 5–9 июня 2017 г., стр. 48.
9. P. Fedyushin, B. Koshcheev, A. Maksimov, E. Tretyakov, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, T. Rybalova, E. Zaytseva, E. Bagryanskaya. A New Approach to Polyfunctional Nitronyl

- Nitroxides. *III International conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology"*, Novosibirsk, September 10–15, **2018**, p. 91.
10. P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Zaytseva, E. Bagryanskaya, E. Tretyakov. Exploring of Aminodefluorination Reaction as a Synthetic Approach toward Polyfunctional Nitroxides. *III International conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology,"* Novosibirsk, September 10–15, **2018**, p. 90.
11. P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Zaitseva, E. Bagryanskaya, E. Tretyakov. Development of a New Approach to the Synthesis of Polyfluoroarylnitroxides Based on the Aminodefluorination of Pentafluorobenzonitrile. *The XII Russian-Japanese Workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices»*, Astrakhan, Russia, 17–21 September, **2018**.
12. Е. В. Третьяков, Н. М. Трошкова, Ю. А. Тен, Л. Ю. Гурская, С. И. Живетьева, И. А. Заякин, Е. В. Пантелеева, П. А. Федюшин. Высокоспиновые органические молекулы. *XX Международная научно-практическая конференция "Химия и химическая технология в XXI веке"*, Томск, 20–23 мая **2019** г., стр. 139.
13. P. A. Fedyushin, L. Yu. Gurskaya, E. V. Panteleeva, T. V. Rybalova, E. V. Zaytseva, E. V. Tretyakov. Exploration of S_N^F -approach toward functionalized nitroxides and nitronyl nitroxides. *XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"*, Saint Petersburg, Russia, September 9–13 **2019**, p. 243.
14. П. А. Федюшин, Е. В. Зайцева, Т. В. Рыбалова, Е. В. Третьяков. Новый подход к синтезу трет-бутилариленитроксидов. *Научная конференция Марковниковские чтения "Органическая химия: от Марковникова до наших дней"*, Красновидово, Московская обл., 17–20 января **2020** г., стр. 93.

Подписано в печать 28.04.2020.

Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16. Усл. печ. 1л.

Тираж 120 экз.

Отпечатано в типографии «АЛЕКСПРЕСС»

ИП Малыгин Алексей Михайлович

630090, Новосибирск, пр-т. Академика Лаврентьева, 6/1, оф. 104

Тел. (383) 217-43-46, 8-913-922-19-07