

Слайд 1. Здравствуйте!

Слайд 2. Замещенные нитронилнитроксилы и *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 золотосодержащего комплекса нитронилнитроксила $[\text{AuPPh}_3\text{NN}]$.

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 $[\text{AuPPh}_3\text{NN}]$. 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 нитроксидов 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 S_N^H навело на мысль о возможности применения данного реагента в качестве С-нуклеофила для замещения атома фтора во фторированных ароматических соединениях. 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:

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 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.

Слайд 8. Литиевое производное нитронилнитроксида **Li–NN**, генерировали действием $LiN(SiMe_3)_2$ 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 HNN (~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 *para*-, *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 **A**), 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, *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.

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 *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). 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 $\text{C}_{\text{ONCNO}}\cdots\text{C}_{para}$ 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 $\text{C}_{\text{ONCNO}}\cdots\text{C}_{para}$ и ароматическим кольцом (63°). Следовательно, в TS_{para} связь $\text{C}_{\text{ONCNO}}\cdots\text{C}_{para}$ 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 **Li–NN** реализуется по согласованному одностадийному пути с ранним переходным состоянием, вероятно, в силу следующих причин:

1) в раннем TS_{para} связь $\text{C}_{\text{ONCNO}}\cdots\text{C}_{para}$ практически не нарушает ароматичность бензольной части;

2) уходу аниона фтора способствует ассоциация с Li^+ на ранней стадии, когда связь $\text{C}_{\text{ONCNO}}\cdots\text{C}_{para}$ только начинает формироваться.

Слайд 10. При взаимодействии литиевого производного нитронилнитроксила с тетрафторфталонитрилом образуются два продукта: продукт замещения атома фтор в положении *para*- **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 $\text{Si} - \text{N}$ 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 демонстрирует 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 CH_3 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 нитронилнитроксила **5-8** с выходом 5-57%. Строение полученных нитронилнитроксилов определено методом монокристаллической дифрактометрии¹. По данным РСА длины связей и углов между связями в этих нитронилнитроксилах

¹ Автор выражает благодарность Татьяне Валерьевне Рыбаловой за данные РСА.

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 ($\sim 10^{-4}$ М) 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 исследования² 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.

² Автор выражает благодарность Ирине Юрьевне Багрянской за данные РСА.

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*-бутиларилнитроксилов 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*-бутилперфторфенилнитроксилов содержащие чувствительные 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 аминоперфторировании перфтораренов действием *трет*-бутиламина и последующем окислении полученных *трет*-бутилариламинов, для получения перфторированных *трет*-бутиларилнитроксилов.

Слайд 21. В качестве субстратов были использованы 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 **13a** удалось

вырастить монокристаллы и определить его молекулярную и кристаллическую структуру с помощью рентгеноструктурного анализа.

Слайд 22. Парамагнитная природа обоих нитроксидов **13a** 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. Длина связи ONO–Cu составляет 2.41 Å для комплекса **14a**, 2.45 Å для комплекса **14b**. В обоих комплексах атомы кислорода *трет*-бутилариленнитроксила аксиально координированы с атомом меди.

Слайд 24. Такая координация благоприятствует ферромангитному внутримолекулярному обмену между парамагнитными центрами, что подтверждается магнитными измерениями. Параметр обменного взаимодействия составляет 53 см⁻¹ для комплекса с радикалом производным октафтортолуола **14a** 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 нитроксидов. 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 – нитроксиды **13c,d** в ходе множественных попыток их выделения разлагались. Однако, при взаимодействии Cu(hfac)₂ с нитроксидными **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 цепочно-полимерное строение с мотивом голова-хвост.

Комплексы **14d** и **15c,d** 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 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 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.

Слайд 27.

4. Установлено, что *трет*-бутилполифторарилнитроксиды, 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 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

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.