Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ПЕТУНИН ПАВЕЛ ВАСИЛЬЕВИЧ

Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов: синтез, структура и свойства

Специальность: 02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Трусова Марина Евгеньевна

Томск 2019

Оглавление

Общая характеристика работы ... 3

Глава 1. Литературный обзор ... 7

Синтез стабильных радикалов и мультиспиновых систем на их основе ... 7

1.1. Методы получения наиболее распространенных стабильных радикалов ... 7

Углерод-центрированные радикалы ... 8

Нитроксильные радикалы ... 11

Азот-центрированные радикалы ... 13

1.2 Методы синтеза соединений, имеющих несколько неспаренных электронов ... 17

Линейный подход ... 17

Конвергентный метод ... 24

Глава 2. Синтез и исследование новых вердазильных радикалов – строительных блоков в синтезе мультиспиновых систем ... 29

2.1 Арендиазоний тозилаты в синтезе 3-нитроформазанов, как модельной реакции для получения 1,3,5-замещенных формазанов ... 30

2.2 Анализ изомерии полученных 3-нитроформазанов ... 33

2.3 Анализ электронных спектров формазанов ... 36

2.4 Синтез 2,3,4,6-замещенных вердазильных радикалов – спин-содержащих строительных блоков ... 40

2.5 Изучение взаимодействия вердазильных радикалов различных типов с комплексами палладия ... 45

Экспериментальная часть ... 54

Глава 3. Исследование путей функционализации стабильных вердазильных радикалов ... 76

3.1. Исследование реакции Соногашира галоген-содержащих вердазильных радикалов с терминальными ацетиленами ... 76

3.2. Исследование вердазильных радикалов в реакции амидирования ... 81

3.3 Исследование ароматичности как критерия стабильности вердазильных радикалов с точки зрения теории магнитно-индуцированного тока ... 85

Экспериментальная часть. ... 89

Выводы ... 96

Список используемых сокращений ... 97

Список литературы ... 98

Приложение А. ... 114

Приложение Б. ... 118

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Стабильные органические радикалы – относительно молодая область органической химии, так как ее развитие сдерживалось отсутствием необходимых методов исследования. Открытие явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в 1944 году послужило отправной точкой интенсивных исследований в данной области химии.

Первоначально исследователей интересовал больше сам феномен стабильности радикалов, нежели поиск возможных областей применения таких соединений. В течение 30 лет удалось открыть около десятка различных гетеро- и карбоциклических каркасов, способствующих стабилизации неспаренного электрона, что позволило определить два аспекта стабилизации: эффекты сопряжения и распределения электронной плотности и эффект объемного экранирования радикального центра. Первый аспект подразумевает термодинамическую стабильность – нахождение молекулы радикала в локальном минимуме на поверхности потенциальной энергии, второй – кинетическую стабильность, то есть затрудненность атаки реагентами. Но до сих пор не существует единой теории стабилизации и, тем более, количественных показателей, позволяющих выстроить радикалы в ряд по стабильности. Эта проблема остается нерешенной и до сих пор.

По мере развития химии стабильных радикалов происходило смещение интересов исследователей от изучения индивидуальных моно-радикалов к получению более сложных систем: радикалов, иммобилизованных на поверхностях или макромолекулах; мультиспиновых систем, имеющих два или более неспаренных электрона. Также оказалось, что сложные системы, имеющих две или более невырожденные орбитали с неспаренными электронами, проявляют новые полезные свойства (например, магнитные свойства, сходные с металлами). Достижение заданных характеристик материала возможно только тонким подбором структуры веществ, что требует развитой методологии синтеза. Как оказалось, что большинство методов, применяемых в тонком органическом синтезе, оказались малопригодными для реализации на стабильных радикалах как субстратах. В связи с этим, исследователям приходится заново разрабатывать методы органического синтеза в случае соединений с неспаренными электронами, искать возможные новые реакции и детально исследовать влияние спина на механизмы реакции.

Таким образом, изучение реакционной способности стабильных радикалов является малоизученной и востребованной областью органической химии. Решение синтетических проблем позволит перейти от фундаментальных изысканий к практическому применению таких неординарных соединений как стабильные органические радикалы.

Цель работы: разработка методов синтеза мультиспиновых систем на основе 3-арил и 3-оксовердазильных радикалов и изучение их структуры, свойств.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать синтетический метод получения ценных 3-нитроформазанов с использованием АДТ.
2. Разработать метод синтеза галоген-содержащих 3-фенил и 3-оксовердазильных радикалов – спин-содержащих строительных блоков.
3. Провести исследование механизма протекания реакции Соногашира для вердазильных радикалов, синтез ключевых интермедиатов и изучить их свойства.
4. Разработать метод синтеза этинильных производных 3-фенилвердазильных радикалов по реакции Соногашира.
5. Разработать метод синтеза вердазил-нитроксильных гетеро-бирадикалов по реакции амидирования и исследовать их свойства.
6. Разработать метод оценки стабильности вердазильных радикалов с помощью вычисления магнитно-индуцированного тока.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ 12-03-31594 мол_а, РФФИ 14-03-00743 А, РФФИ 17-33-50040 мол_нр, Государственного задания «Наука» №4.5924.2017/БЧ.

Научная новизна.

1. Показана высокая реакционная способность арендиазоний тозилатов как электрофильных реагентов в реакции получения формазанов – полупродуктов в синтезе вердазильных радикалов, и продемонстрировано влияние электронного эффекта заместителей в соли диазония на изомерию 3-нитроформазанов.
2. Проведено сравнение реакционной способности вердазильных радикалов различных типов в реакции Соногашира, которое показало, что окислительное присоединение вердазильных радикалов является лимитирующей стадией каталитического цикла, в отличие от ароматических галогенидов с «закрытой оболочкой».
3. Синтезирован ряд вердазил-нитроксильных гетеро-бирадикалов по реакции амидирования и обнаружен факт аномально-быстрой релаксации неспаренного электрона вердазила в сравнении с нитроксильным неспаренным электроном в ЭПР-спектроскопии.
4. Впервые было проведено исследование стабильности вердазильных радикалов методом вычисления магнитно-индуцированного тока и показана корреляция между ароматичностью и стабильностью вердазильных радикалов.
5. Получены и охарактеризованы порядка 55 новых соединений (3-нитроформазаны, 1,3,5-замещенные формазаны, вердазильные радикалы и их производные)

Практическая значимость

1. Разработан универсальный и эффективный *one-pot* метод синтеза 3-нитроформазанов с использованием АДТ.
2. Разработан эффективный метод синтеза галоген-содержащих синтетических блоков на основе 3-фенилвердазильных и 3-оксовердазильных радикалов.
3. Разработан метод функционализации 3-фенилвердазильных радикалов по реакции Соногашира, позволяющий получать широкий ряд этинильных производных с сохранением неспаренного электрона.
4. Разработан простой и эффективный метод получения 3-фенилвердазил-нитроксильных гетеро-бирадикалов по реакции амидирования.
5. Разработан теоретический подход к оценке стабильности вердазильных радикалов методом вычисления магнитно-индуцированного тока, что позволило предсказать большую стабильность оксовердазильных радикалов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Синтетический метод получения ценных 3-нитроформазанов с использованием АДТ. Установление пространственной структуры полученных соединений с использованием экспериментальных и теоретических методов.
2. Метод синтеза галоген-содержащих 3-фенил и 3-оксовердазильных радикалов – спин-содержащих строительных блоков.
3. Исследование механизма протекания реакции Соногашира для вердазильных радикалов, синтез ключевых интермедиатов и изучение их свойств.
4. Метод синтеза этинильных производных 3-фенилвердазильных радикалов по реакции Соногашира.
5. Синтез вердазил-нитроксильных гетеро-бирадикалов по реакции амидирования и исследование их свойств.
6. Разработка метода оценки стабильности вердазильных радикалов с помощью вычисления магнитно-индуцированного тока.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск 2016), 3-rd International Conference of Organic Chemistry (Тбилиси, Грузия 2014), Школе-конференции молодых ученых "Дизайн магнитоактивных соединений" (Новосибирск 2016, Иркутск 2017), Всероссийской молодежной научной школе-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (пос. Шерегеш, Россия, 2018), V Всероссийской конференции с международным участием по органической химии ROCC-V (Владикавказ 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, 8 материалов докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Работа изложена на 119 страницах, содержит 37 схем, 17 рисунков и 16 таблиц. Состоит из 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Глава 1 представляет литературный обзор, демонстрирующий существующие методы получения наиболее распространенных классов радикалов и мультиспиновых систем на их основе. В последующих главах представляются и обсуждаются результаты собственных исследований. Диссертация завершается выводами, списком литературы из 182 наименований и приложениями, в которых представлены данные РСА и расчетные данные.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Трусовой М.Е. (ИШХБМТ ТПУ), соруководителю к.х.н. Постникову П.С. (ИШХБМТ ТПУ), а также д.х.н. Юсубову М.С. (ИШХБМТ ТПУ) за всестороннюю помощь в подготовке и написании диссертации. Автор также благодарит к.х.н. Казанцева М.С. (НИОХ СО РАН) за помощь в выполнение электрохимических исследований, к.ф.-м.н. Уварова М.Н. (ИХКГ СО РАН) за помощь в экспериментах ЭПР, к.х.н. Мостовича Е.А. (НГУ) за плодотворное обсуждение результатов исследований, д.х.н. Третьякова Е.В. (НИОХ СО РАН) за помощь в выполнении экспериментов и интерпретации данных, к.ф.-м.н. Валиева Р.Р. (ТГУ) за выполнение квантово-химических расчетов и помощь в интерпретации данных.

Глава 1. Литературный обзор

Синтез стабильных радикалов и мультиспиновых систем на их основе

Долгое время существование радикалов подвергалось сомнению по причине скудных знаний о механизмах реакций, строении веществ и ограниченностью инструментальных методов, применяемых в органической химии и синтезе. Первоначальный интерес к органическим радикалам был исключительно фундаментальным, но к настоящему времени все больше исследований направлены на поиски их практического применения. Основными направлениями развития являются: спиновые метки [1-4], применяемые для *in vivo* определения параметров биологических систем; магнитные материалы для создания ячеек памяти электронных устройств [5]; полимерные радикалы как перспективные катодные материалы в перезаряжаемых батареях с высоким сроком службы [6, 7]; также на основе радикалов возможно построение логических элементов квантового компьютера [8-10].

Расширение горизонтов применения соединений, содержащих неспаренные электроны, ставит новые задачи в синтезе более сложных систем с заданными свойствами, однако исследования в данной области до сих пор находятся на начальном этапе. Вероятно, главной причиной этого является низкая толерантность данных соединений к большому числу реагентов, применяемых в известных и хорошо отработанных реакциях органического синтеза. Так, большинство известных стабильных радикалов диспропорционирует, если в реакции происходит образование свободного протона (по аналогии с радикальными интермедиатами); это ограничивает нижний порог значений pH реакционной смеси на уровне 7. В связи с тем, что радикалы – редокс-активные соединения, применение восстановителей или окислителей ограничено или вообще невозможно в связи с протеканием процессов окисления и восстановления радикала.

Данный обзор преследует две цели: описание подходов, используемых для формирования стабильного неспаренного электрона; и примеры трансформаций, которые успешно использовались для создания более сложных систем.

1.1. Методы получения наиболее распространенных стабильных радикалов

Для понимания синтетических ограничений, связанных с синтезом мультиспиновых систем, необходимо рассмотреть методы получения радикалов разных типов. Существует множество типов стабильных радикалов, поэтому охватить все разнообразие не представляется возможным. В обзоре мы рассмотрим подходы к синтезу тех классов соединений, которые представляют для нас наибольший интерес. В зависимости от того на каком атоме сосредоточена основная спиновая плотность различают углерод-, азот-, кислород-

центрированные радикалы; нитроксильные радикалы выделяются из этого ряда так как неспаренный электрон делокализован по связи азот – кислород.

Углерод-центрированные радикалы

Первый стабильный органический радикал – трифенилметил **1.2** был получен по реакции трифенил-хлорметана **1.1** с металлическим серебром в 1900 году (схема 1.1) [11].

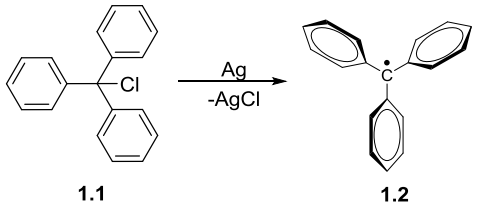


Схема 1.1 – Метод синтеза трифенилметила **1.2**

Однако стоит отметить, что по современной классификации он является «стабилизированным», то есть может существовать лишь ограниченное время. Тем не менее, трифенилметил положил начало целому классу органических соединений – трифенилметильных радикалов (тритильных радикалов или тритилов). Особенностью тритилов (в отличие от большинства других типов радикалов) является стерическая, а не термодинамическая стабилизация неспаренного электрона: три фенильных заместителя ограничивают доступ для атаки по радикальному центру, поэтому, чем более объемный заместители находятся при метильном атоме, тем радикал стабильнее.

Наибольшее распространение среди тритильных радикалов получили перхлортрифенилметильные **1.6, 1.8,** (тетраоксотриарил)метильные **1.15** и (тетратиотриарил)метильные радикалы **1.16**, которые имеют очень высокую стабильность не только в индивидуальном виде, но и в биологических системах [12].

Синтез незамещенного перхлортриарильного радикала **1.6** включает две стадии (схема 1.2): 1) реакция Фриделя-Крафтса между пентахлорбензолом **1.3** и хлороформом с образованием триарилметана (соединение **1.4)**; 2) образование карбаниона **1.5** под действием мягкого основания (например, $Bu_4N^+OH^-$) с последующим *in situ* окислением карбаниона в радикал **1.6** под действием мягких окислителей, среди которых наиболее часто используется 2,3,5,6-тетрахлоро-1,4-бензохинон (п-хлоранил) [13].

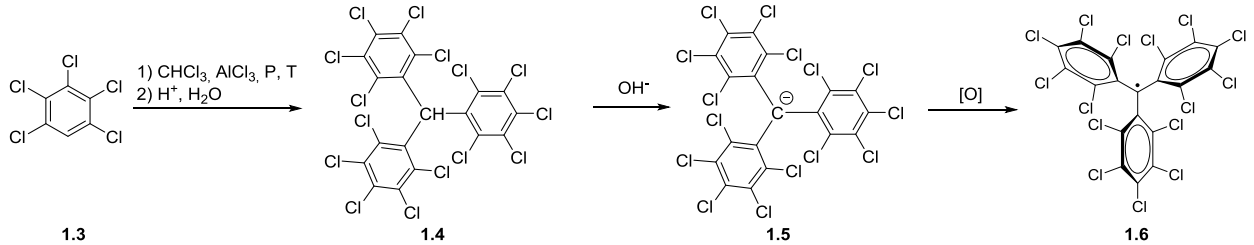


Схема 1.2. Синтез перхлортриарильного радикала **1.6**.

С целью повышения возможностей использования перхлортриарильных радикалов в пара-положения одного или нескольких фенильных заместителей вводят функциональные группировки. В этом случае принцип образования радикала несколько изменяется (схема 1.3): функциональные группы R- вводятся после реакции Фриделя-Крафтса, а затем полученный трифенилметан **1.7** окисляют в целевой радикал с помощью вышеописанного метода [14, 15]. Выход на стадии окисления в радикал сильно колеблется от заместителя к заместителю и может варьироваться от 50 до 98%.

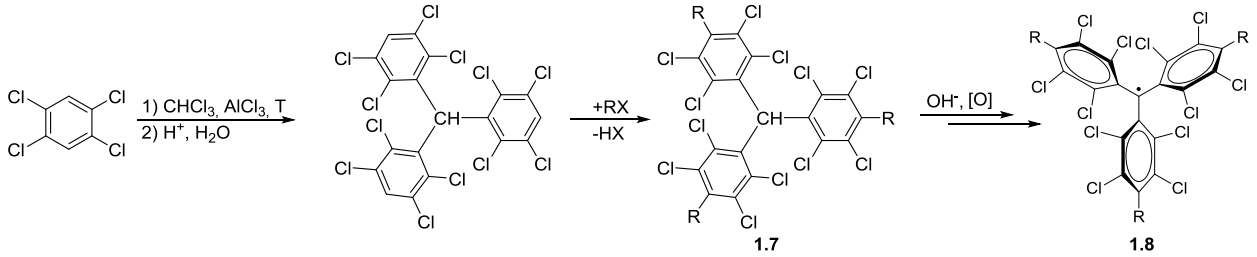


Схема 1.3. Метод синтеза функционализированных перхлортриарильных радикалов **1.8**

Еще большую стабильность показали (тетраоксотриарил)метильные **1.15** и (тетратиотриарил)метильные радикалы **1.16**, нашедшие свое применение как спиновые метки при *in vivo* визуализации методом ЭПР [12, 16]. Для придания еще большей гидрофильности в структуру радикалов входит три карбоксильные группы. Ключевыми строительными блоками в синтезе таких радикалов являются соединения **1.9** и **1.12** соответственно. Оптимальный путь получения таких соединений был предложен группой Viresh Rawal (схема 1.4 а, б) [12].

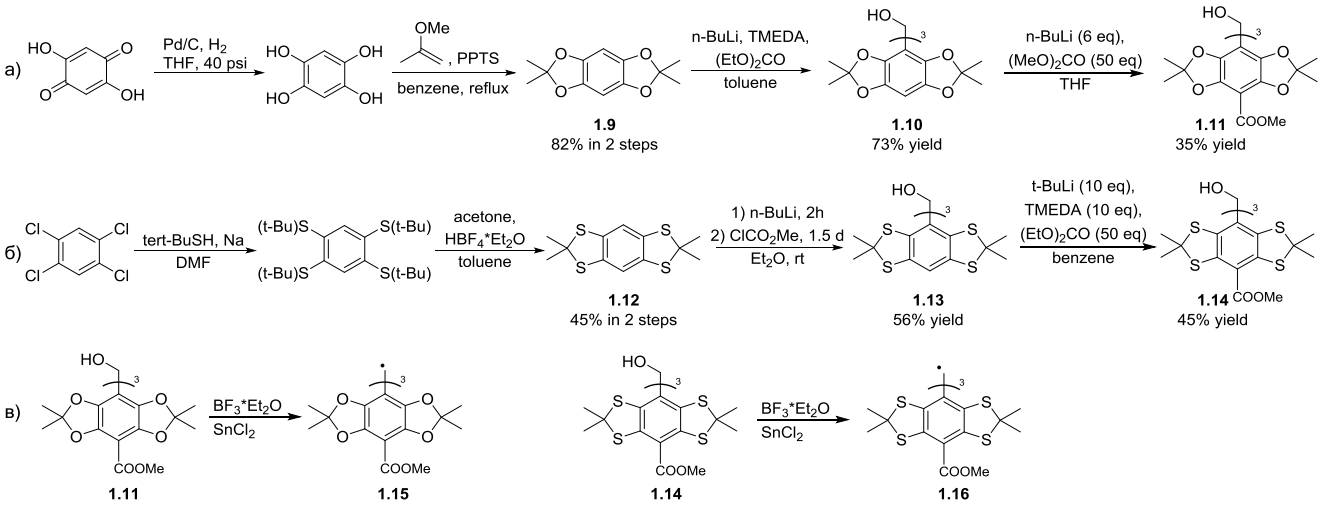
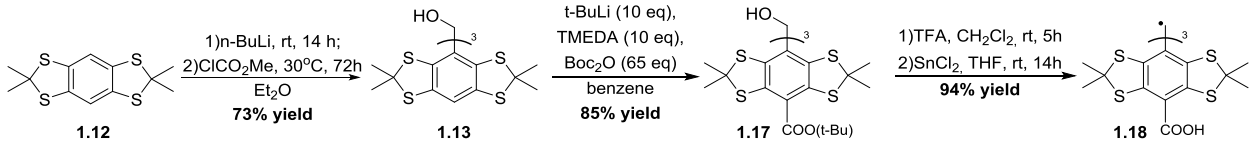


Схема 1.4. Получение биосовместимых тритильных радикалов **1.15** и **1.16**

Далее соединения **1.11** и **1.14** восстанавливают с помощью системы $BF_3{\cdot}Et_2O$ – $SnCl_2$ с образованием соответствующих радикалов **1.15** и **1.16**, сложноэфирную группу превращают в карбоксильную с использованием щелочного гидролиза [12].

Радикал **1.16** оказался более подходящим с точки зрения стабильности и гидрофильности, нежели его кислород-содержащий аналог **1.15**, но суммарный выход синтеза был невелик. Позднее методика получения была усовершенствована, что позволило избегать низких выходов на финальных стадиях [16, 17]. Радикал **1.18** также имеет название Finland Trityl:



Помимо классических триарилметильных радикалов существует большой класс делокализованных углерод-центрированных радикалов, основанных на флуорене. Синтез такого радикала был осуществлен C. F. Koelsch в 1931-1932 годах, но работа была опубликована только в 1957 году [18], когда появилась возможность экспериментального подтверждения наличия неспаренного электрона в молекуле методом ЭПР. Koelsch радикалы **1.23** сочетают в себе стабилизацию за счет объемного экранирования и делокализации неспаренного электрона по двум флуореновым фрагментам. В общем виде метод получения представлен на схеме 1.5.

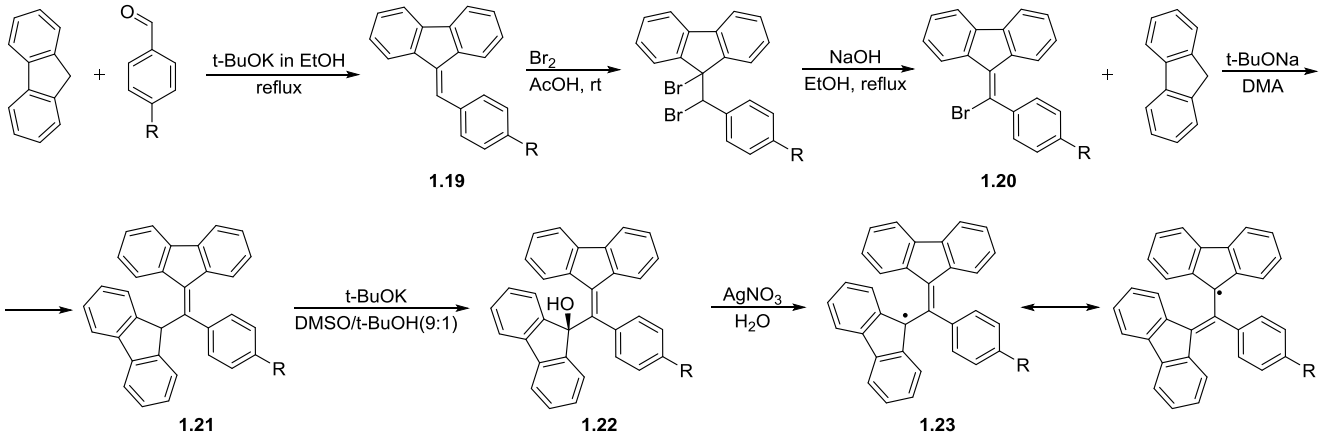


Схема 1.5. Синтез делокализованных тритильных радикалов **1.23**

На первой стадии флуорен и замещенный бензальдегид в присутствии основания дают продукт **1.19**, последовательно бромируемым и дегидробромируемым в соединение **1.20**, которое снова в основных условиях конденсируется с еще одной молекулой флуорена в промежуточный продукт **1.21**. Последний является аналогом соединения **1.4**, что обуславливает сходный подход к превращению в радикал: получение гидрокси-производного **1.22** под действием основания и его окисление соединениями серебра (I) ($AgNO_3$, Ag_2O) [19, 20]. Используя данную стратегию синтеза также возможно получение не только замещенных моно-радикалов, но и дирадикалов [19, 20].

Нитроксильные радикалы

Нитроксильные радикалы является, пожалуй, самым распространенным и изученным классом стабильных органических радикалов. Это связано в первую очередь с возможностью их выделения в индивидуальном виде и хранения без разложения в течение длительного времени, а также синтетической доступностью и возможностью полупромышленного синтеза. Высокая стабильность обусловлена энергетической выгодностью трехэлектронной связи N–O в сочетании с экранированием неспаренного электрона за счет дополнительных группировок.

Развитие нитроксилов началось благодаря синтезу 4-оксо-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксида (4-оксо-ТЕМПО) **1.24** [21]. Его уникальной особенностью стало объединение термодинамической стабильности трехэлектронной связи азот-кислород и стерического затруднения, создаваемого четырьмя метильными группами.

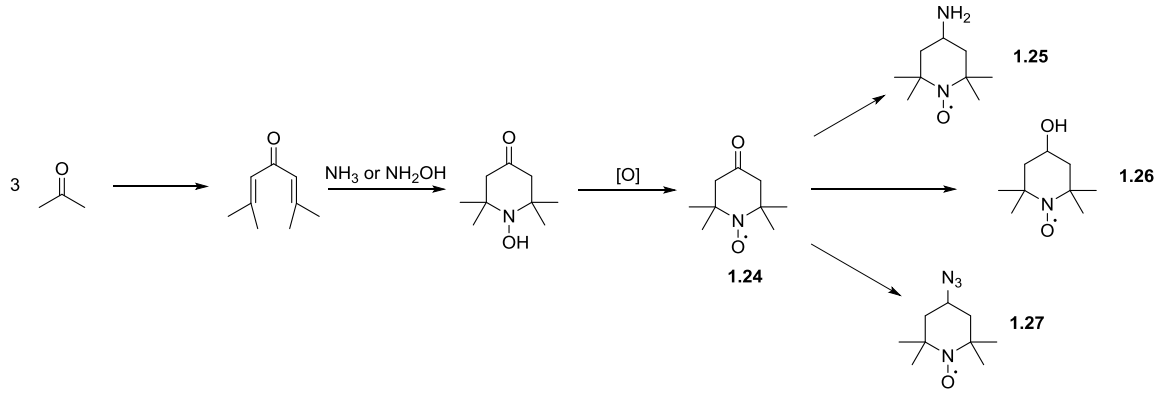
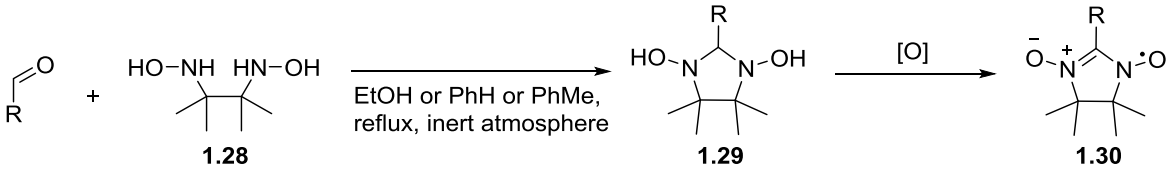


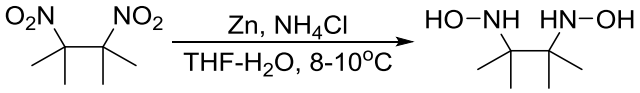
Схема 1.6. Синтез основных производных ТЕМПО

Для получения функциональных производных ТЕМПО, помимо 4-оксо-производного **1.24**, были синтезированы 4-амино-ТЕМПО **1.25** [22], 4-гидрокси-ТЕМПО **1.26** [23] и 4-азидо-ТЕМПО **1.27** [24]. Подходы для создания полирадикальных систем на основе соединений **1.24** – **1.27** будут рассмотрены в следующей главе.

Другим типом нитроксильных радикалов являются 2-замещенные-4,4,5,5-тетаметилимидазолин-1-окси-3-оксиды **1.30**, полученные E. Ullman et.al. в 1972 году [25]. Современный метод синтеза радикалов проходит в две стадии: 1) конденсация альдегидов с 2,3-диметил-2,3-бис(гидроксиламино)бутаном **1.28** в этаноле [26, 27], бензоле [28, 29] или толуоле [30] с образованием промежуточного 2-замещенного-1,3-дигидрокси-4,4,5,5,-тетраметилимидазолина **1.29**; 2) окисление имидазолина в соответствующий нитронил-нитроксильный радикал **1.30**:



Ключевым соединением для получения данного типа радикалов является 2,3-диметил-2,3-бис(гидроксиламино)бутан **1.28**. Его синтез является трудной задачей из-за необходимости остановить восстановление на стадии дигидроксиламино-производного, и на текущий момент лучшая методика синтеза заключается в восстановлении цинком при пониженной температуре:

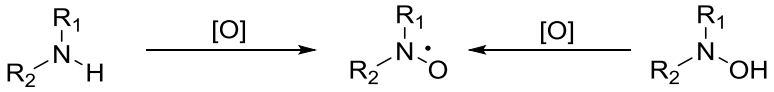


1.31 **1.28**

Исходный 2,3-диметил-2,3-динитробутан **1.31** является коммерчески доступным реагентом, а также может быть получен по известной методике [31]. Мягкое восстановление цинком в системе водный хлорид аммония – тетрагидрофуран дает бис-гидроксиламинобутан **1.28** в форме дигидрохлорида, который переводится в основную форму под действием карбоната калия и выделяется с помощью аппарата Сокслета с получением чистого продукта **1.28** [32]. В случае синтеза соединений **1.29** с использованием неочищенного бис-гидроксиламинобутан дигидрохлорида или сульфата, выход продукта снижается на 25 – 30% из-за наличия большого количества примесей.

Окислителями на стадии окисления имидазолина **1.29** в радикал **1.30** являются периодат натрия [33–37], используемый в двухфазной системе хлороформ-вода, и диоксид свинца в метаноле [26, 38–40]. Для каждого из радикалов подбор условий происходит фактически индивидуально, что осложняет синтез мультиспиновых систем на основе нитронил-нитроксилов. В тоже время, важным преимуществом этих радикалов является высокая кристалличность, что позволяет устанавливать структуру соединений методом РСА, что необходимо для выполнения магнитометрических измерений, подтверждения точности структуры и установления связей «структура – свойство».

Помимо циклических представителей нитроксильных радикалов на основе пяти- [33–40] и шестичленных [22–24] циклов, существует большое разнообразие алициклических нитроксильных радикалов **1.33**, получаемых из вторичных аминов **1.32** или гидроксиламинов **1.34** по реакции окисления:



1.32 **1.33** **1.34**

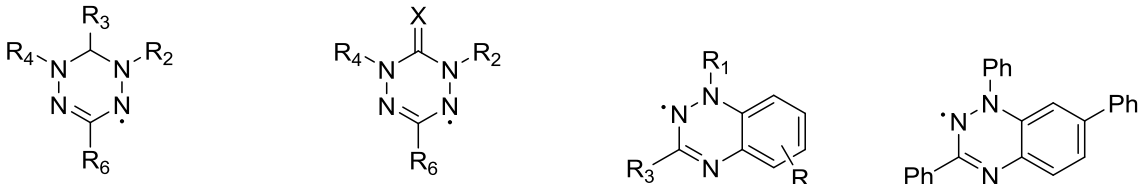
Для стабилизации радикала и ингибирования процессов димеризации и диспропорционирования в качестве заместителей R_1, R_2 обычно используют комбинацию объемных заместителей: замещенные ароматические системы и трет-бутильную группу. В качестве окислителей вторичных аминов используются надуксусная и мета-хлорпербензойная кислоты [41, 42], диметилдиоксиран [43–45], oxone® [46] и перекись водорода [47]. Вторичные

гидроксиламины окисляются более мягкими окислителями: оксид серебра (I) [48], оксид свинца (IV) [49, 50], перйодат натрия [51] и гексацианоферрат (III) калия [52]. Использование гидроксиламинов **1.34** в качестве исходных соединений позволяет получать большие выходы по сравнению с аминами **1.32**, но их синтез обычно несколько сложнее, поэтому стратегия синтеза в каждом случае подбирается индивидуально.

Азот-центрированные радикалы

Азотсодержащие гетероциклы также нашли свое применение в качестве каркасов для создания стабильных органических радикалов. Отличительной чертой гетероциклических радикалов является их стабилизация посредством распределения спиновой плотности по нескольким атомам, что приводит к делокализации неспаренного электрона и снижению его реакционной способности. Сочетание сопряженной системы и дополнительных объемных заместителей, обеспечивает их хранение в индивидуальном виде в течение нескольких лет.

Среди всех азот-центрированных радикалов выделяют два наиболее изученных и распространенных класса: вердазильные радикалы **1.35, 1.36** и бензо-1,2,4-триазинильные радикалы **1.37**. 3-алкил/арил-вердазилы **1.35** синтезировали Kuhn и Trischmann в 1963 году [53], они получили название «Kuhn»-вердазилы, затем были открыты бензотриазинильные радикалы **1.37** в 1968 [54], а радикал **1.38** стал называться впоследствии «Blatter's radical». 3-оксо/тиоксо-вердазилы **1.36** были получены в 1980 году [55].



1.35 **1.36** **1.37** **1.38**

Синтез «Kuhn»-вердазилов **1.35** начинается с получения 1,3,5-замещенных формазанов 1.40 (схема 1.7). Синтез включает в себя получение гидразонов **1.39** по реакции ароматических альдегидов с монозамещенными гидразинами, далее гидразоны вступают в реакцию с ароматическими диазониевыми солями в основных условиях, давая 1,3,5-замещенные формазаны **1.40**.

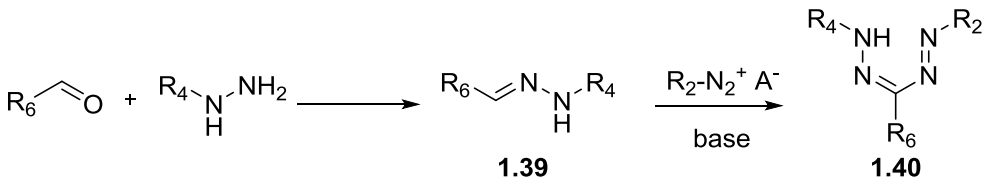
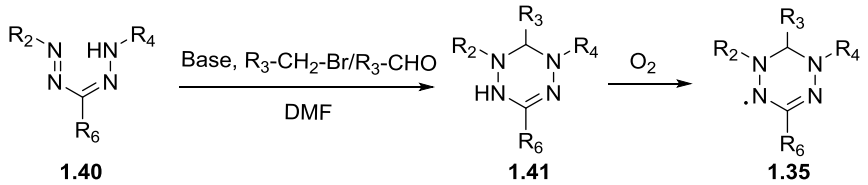
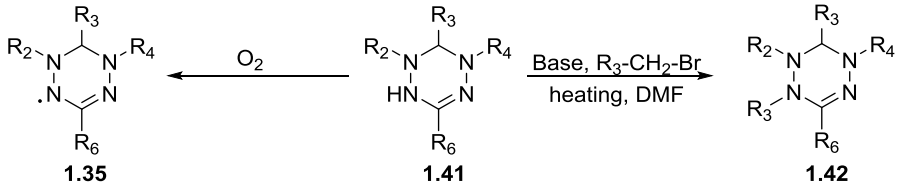


Схема 1.7. Получение 1,3,5-замещенных формазанов **1.40** исходя из гидразинов, альдегидов и ароматических диазониевых солей

Для замыкания цикла в формазане используют два типа реагентов: а) альдегиды (только с короткой алифатической цепью) [56] с водным раствором NaOH в качестве основания; б) алкилгалогениды, а в качестве основания – смесь гидроксида и оксида бария в диметилформамиде. Второй метод является наиболее универсальным, так как позволяет вводить в молекулу практически любой заместитель R_3 [56]:



Выход радикалов в данном превращении обычно составляет около 80%. По мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителей в формазане выход вердазилов уменьшается. Это связано с наличием конкурирующих реакций: окисление лейковердазила **1.41** в радикал **1.35** и побочной реакции N-алкилирования **1.41** избытком алкилгалогенида с получением 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразина **1.42** [57, 58]:



Стратегия синтеза 3-оксо/тиоксо-вердазилов **1.36** значительно отличается от метода синтеза «Kuhn»-вердазилов. Синтез метил/бензил-замещенных 3-оксо-вердазилов **51** включает первоначальное получение симметричного бис-гидразида **49** по реакции метил/бензилгидразина с фосгеном или тиофосгеном, катализируемой пиридином. Последующая конденсация бис-гидразида **49** с альдегидом образует 2,4,6-замещенный-1,2,4,5-тетразинан-3-он(тион) **50**. На последней стадии происходит окисление в 3-оксо/тиоксо-вердазильный радикал **51** [59]. Стоит отметить, что разница между серой и кислородом минимальна, и в подавляющем большинстве случаев применяются 3-оксо-вердазильные радикалы.

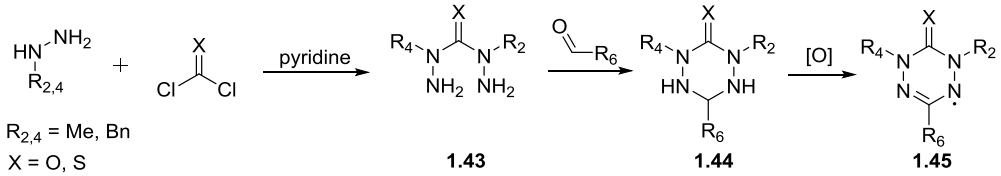


Схема 1.8. Метод получения метил/бензил-замещенных (ти)оксовердазилов **1.45**

Данный тип вердазилов нашел широкое применение благодаря простоте синтеза и доступности реагентов, но получаемые радикалы имеют меньшее время жизни, в сравнении с 3-арил/алкилвердазилами **1.35** из-за малого объема заместителей, а также положительного

индуктивного эффекта от метильных/бензильных групп, что приводит к увеличению электронной плотности на гетероциклическом ядре, а значит к дестабилизации радикала.

Разработка синтеза 2,4-диизопропил-3-оксо-вердазилов **1.51** (схема 1.9) [60] позволила устранить проблему короткого времени жизни оксовердазильных радикалов с сохранением высокой кристалличности в индивидуальном виде. Использование стерически-затрудненного изопропильного заместителя потребовало изменить методику синтеза бис-гидразида **1.50** (аналог соединения **1.43**): изначальный Boc-$NHNH_2$ **1.46** конденсируется с ацетоном с последующим восстановлением в 1-изопропил-2-(трет-бутоксикарбонил)гидразид **1.48**. Защищенный изопропил-гидразин **1.48** реагирует с фосгеном, давая продукт **1.49.** Трет-бутоксикарбонильная защита снимается соляной кислотой в спирте с получением диизопропил-замещенного симметричного гидразида **1.50**, который циклизуют с альдегидом и окисляют по аналогии с вышеописанным синтезом.

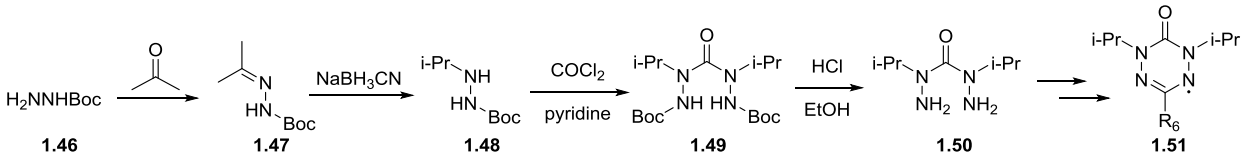


Схема 1.9. Метод синтеза 2,4-изопропил-замещенных оксовердазилов **1.51**

Основным недостатком 2,4-диизопропил-3-оксо-вердазилов является сложность получения 2,4-диизопропилкарбоногидразида **1.50** и низкий суммарный выход его получения (около 10%).

Еще одним типом оксо-вердазильных радикалов являются 2,4,6-арил-3-оксовердазилы **1.54**. Эти радикалы имеют высокую стабильностью благодаря эффективной делокализации неспаренного электрона как по гетероциклическому ядру, так и по заместителям в положениях 2 и 4, в сочетании с объемным экранированием двух фенильных групп.

Для синтеза 2,4,6-арил-3-оксовердазилов Neugebauer и Milcent предложили хлоркарбамоилировать исходный гидразон **1.39** фосгеном или трифосгеном в присутствии пиридина, затем формировать цикл за счет второй молекулы гидразина, а получаемый тетразинан-3-он **1.53** окислять в вердазильный радикал **1.54** (Схема 1.10) [61, 62]. Еще одним важным достоинством 2,4-арил-3-оксо-вердазилов является малое количество стадий, и их высокая эффективность (суммарный выход по трем стадиям достигает 60%).

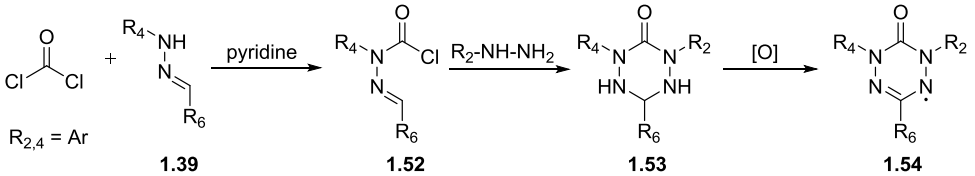


Схема 1.10. Метод синтеза 2,4-диарилзамещенных-3-оксовердазильных радикалов **1.54**

Как и в случае с другими типами стабильных радикалов, одним из наиболее трудных этапов синтеза – окисление промежуточных тетразанан-3-онов **1.44, 1.53** в конечный радикал. В случае 3-алкил/арил-вердазилов **1.35** промежуточный лейковердазил **1.41** легко окисляется кислородом воздуха без образования побочных продуктов, а тетразинан-3-оны при превращении в радикалы требуют отдельной стадии окисления и подбора условий. Применяемые для этих целей окислители: гексацианоферрат (III) калия – Na_2CO_3 в двухфазной системе вода – метилен хлористый [63–66], оксид свинца (IV) в системе CH_2Cl_2 – AcOH [61, 62, 67], периодат натрия в двухфазной системе вода – метилен хлористый [68 – 71] и бензохинон в толуоле при кипячении [72 – 75]. В каждом отдельном случае наиболее подходящий окислитель подбирается экспериментально, но в большинстве случаев лучшие результаты синтеза достигаются при использовании гексацианоферрата (III) калия.

Получение бензотриазенильных радикалов неоднократно совершенствовалось, и итоговая стратегия синтеза представлена на схеме 1.11. Ключевым соединением является диариламидразон **1.55**, который в результате процессов циклизации и окисления дает бензо-1,2,4-триазинильный радикал **1.57**. Синтез этого типа радикалов близок по типу применяемых превращений к вердазильным радикалам.

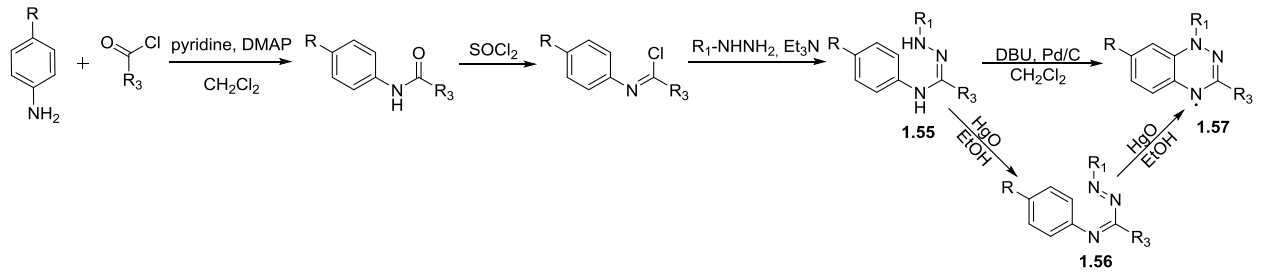


Схема 1.11. Метод получения бензотриазинильных радикалов **1.57**

Как и в остальных случаях синтеза радикалов, выбор реагентов для окисления является ключевым для обеспечения хорошего результата. Изначально для реализации стадии окисления использовался оксид ртути (II), являющийся высокотоксичным, а выходы в реакции были от низких до средних [76]; или оксид серебра (I) [77], являющийся дорогостоящим соединением. Увеличить эффективность синтеза позволило использование системы палладий на активированном угле/1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) в дихлорметане [78], что позволило получать различные радикалы с высокими выходами и каталитическими количествами палладия и ДБУ.

1.2 Методы синтеза соединений, имеющих несколько неспаренных электронов

Соединения, имеющие только один неспаренный электрон, в настоящий момент достаточно хорошо изучены. И сейчас основной акцент сделан на изучении аспектов взаимодействия двух или более неспаренных электронов в одной молекуле. По этой причине одной из самых важных синтетических проблем тонкого органического синтеза является формирование двух независимых радикальных центров в одной молекуле. Еще сложнее получать системы с неэквивалентными неспаренными электронами (то есть электронами с различными величинами g-тензора). К настоящему моменту сформированы две основные синтетические стратегии:

1) Последовательное формирование радикальных центров и окисление в радикал на конечной стадии. Этот подход мы условно назовем «линейным» так как образование неспаренного электрона происходит на последнем шаге.
2) Параллельное формирование двух или более неспаренных электронов в составе нескольких «строительных блоков», с последующей реакцией объединения, не затрагивающей радикальный центр.

Линейный подход

Стратегия синтеза мультиспиновых систем с помощью постадийного формирования радикальных центров, которую в дальнейшем мы будем называть «линейной», является самой простой и самой распространенной в настоящее время [59, 79]. В случае получения соединений, где все неспаренные электроны изотропны, такая стратегия оказывается наиболее успешной и простой. Во всех случаях за основу берется некоторый углеродный каркас, подвергающийся модификации с использованием прекурсоров радикалов, и стадия окисления является финальной в таком методе синтеза.

Так, например, 1,4-фенилендикарбальдегид или 1,3-фенилендикарбальдегид являются удобными каркасами для формирования как ди-нитронил-нитроксильных **1.58** [25, 80] так и дивердазильных **1.59** [65] радикалов. Кроме того, аналогичная стратегия позволяет получить три- [81, 82] и даже тетра-радикалы [83]. Фактически, методика проведения таких синтезов отличается лишь соотношением реагентов от стратегии синтеза монорадикалов, которые были описаны в предыдущем разделе.

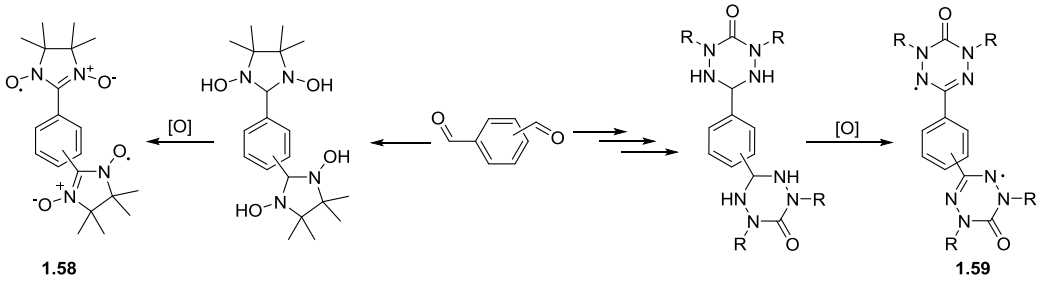
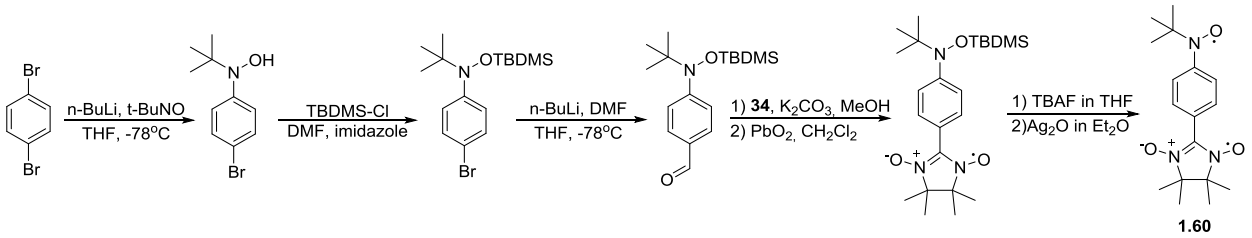


Схема 1.12. Пример синтеза дирадикалов по реакции модификации углеродного каркаса

Если потребность объединить в одной молекуле радикалы разной природы (например, нитроксильные и вердазильные), то такие соединения называются гетеро-бирадикалы, и в таком случае каждый из радикальных центров формируется отдельно, так как методы синтеза каждого из гетероциклов сильно отличаются и не могут быть реализованы синхронно.

Одним из первых примеров синтеза такой молекулы – нитроксил-нитронил-нитроксильный радикал **1.60**. Исходным соединением был выбран 1,4-дибромбензол, который в 7 стадий последовательно был превращен сначала нитронил-нитроксильный радикал, а затем в N-трет-бутил-N-фенильный нитроксильный радикал:



К сожалению, авторы не приводят в своей работе выходы промежуточных и конечных соединений, уделяя основное внимание свойствам полученного продукта, а не синтетической процедуре, поэтому нельзя сделать вывода об эффективности или неэффективности предложенного метода [84]. Сделать приблизительную оценку эффективности такой синтетической стратегии позволяет другой пример получения нитроксил-нитронил-нитроксильного гетеро-бирадикала **1.61** [85]. Как и в предыдущем случае для формирования трет-бутил-фенил-нитроксильного радикала была использована реакция литирования ароматического бромида и взаимодействия с 2-метил-2-нитрозо-пропаном с последующим окислением. В результате образуется гетеро-бирадикал **1.61** с суммарным выходом 16.5% по двум ключевым стадиям, и 4.34% по всем стадиям, что говорит о малой эффективности предложенного метода синтеза (Схема 1.13).

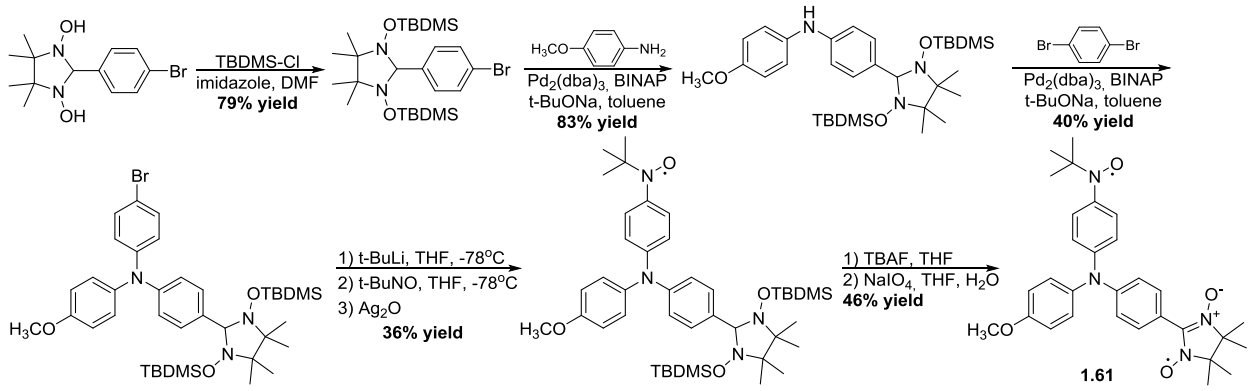


Схема 1.13. Линейный подход к синтезу гетеро-бирадикала **1.61**

При использовании 4-азидобензальдегида в качестве стартового соединения были получены соответствующие нитронил-нитроксильный **1.64** и вердазильный **1.65** радикалы. Последующий фотолиз азидной группы в замороженном растворе 2-метил-тетрагидрофурана генерирует нитрен-нитронил-нитроксильный **1.62** и нитрен-вердазильный **1.63** радикалы соответственно (Схема 1.14). Низкая стабильность нитренов не позволяет бирадикалам **1.62** и **1.63** существовать при температурах выше 77 К вне матрицы из растворителя и в присутствии кислорода, что является их существенным недостатком [86, 87].

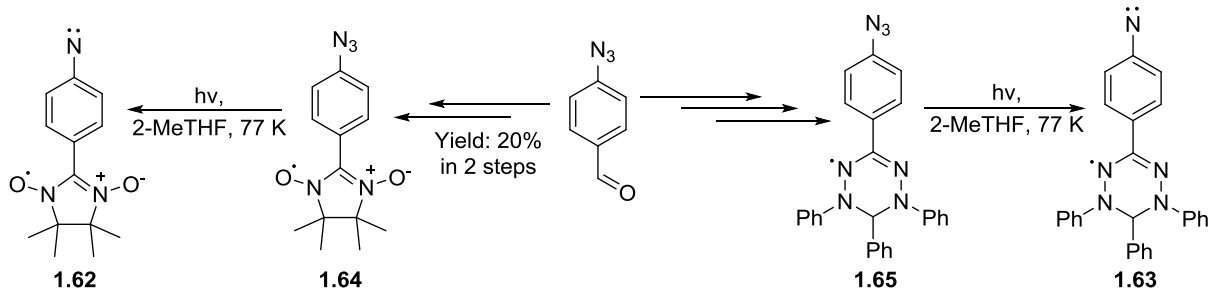


Схема 1.14. Фотолиз азидо-содержащих радикалов с образованием нитрен-содержащих бирадикалов **1.62** и **1.63**

Некоторые аннелированные гетероциклы способны к образованию стабильных радикалов в форме ионной пары. Так, например, на основе 5,10-дифенил-5,10-дигидрофеназин-2-карбальдегида **1.66** были получен нитронил-нитроксил-5,10-дифенил-5,10-дигидрофеназин радикал-катион-радикал перхлорат **1.70** [88], и вердазил-5,10-дифенил-5,10-дигидрофеназин радикал-катион-радикал тетрахлорид железа (III) **1.68** и тетрахлорид галлия (III) **1.69** [89]. Данный пример представляет пример успешной реализации «линейного» подхода в синтезе бирадикалов с суммарным выходом более 50%. Помимо высокого суммарного выхода полученные соединения **1.68 – 1.70** оказались достаточно стабильными для установления структуры методом рентгеноструктурного анализа и выполнения магнитного взвешивания.

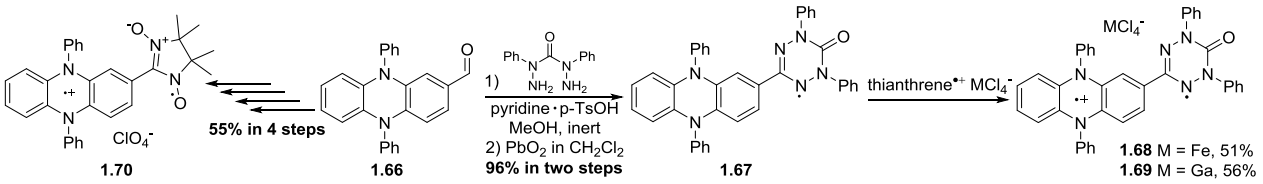


Схема 1.15. Синтез бирадикалов на основе 5,10-дигидрофеназина

Как было описано в первой части данного обзора 1,2,4-бензотриазинильные радикалы показывают высокую стабильность по отношению к факторам внешней среды, что послужило поводом для их использования в качестве гетероциклического каркаса для синтеза гетеро-бирадикалов. Изначально, авторами был получен 4-циано-фенил-замещенный радикал **1.71** в 4 стадии в соответствии со стандартным синтетическим протоколом, затем циано-группа была превращена в альдегидную группу **1.72**, которая послужила стартовым фрагментом для синтеза нитронил-нитроксильного радикала в бензотриазинил-нитронил-нитроксиле **1.73**. Последний может быть преобразован в 1,2,4-бензотриазинил-имино-нитроксил **1.74** через восстановительное элиминирование атома кислорода нитрона с последующим окислением (Схема 1.16) [90]. Если оценить суммарный выход гетеро-радикала **1.73**, то он составляет около 2.5% на 9 стадий, что существенно снижает его потенциальную применимость.

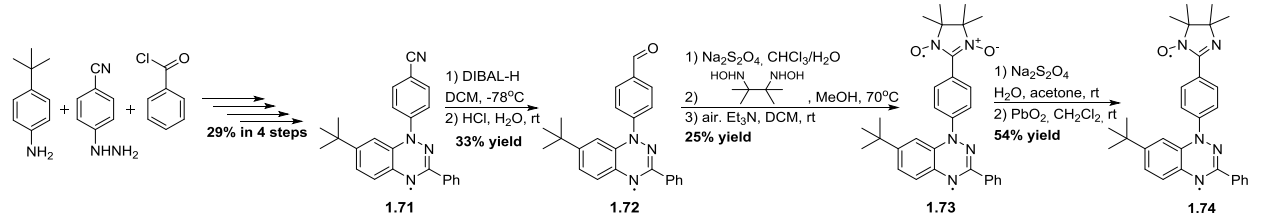
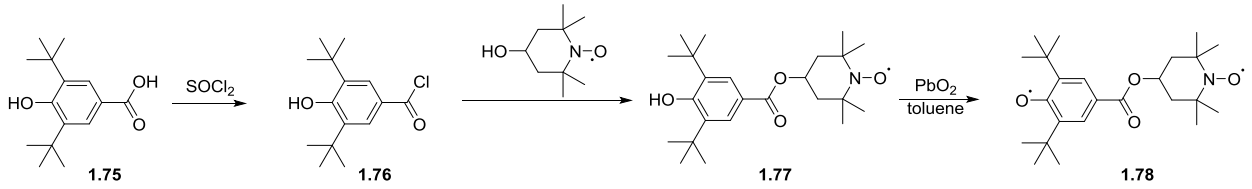


Схема 1.16. Схема синтеза бензотриазинил-нитронил-нитроксильного радикала **1.73**

Как уже было отмечено, использовать постадийное формирование каждого из радикальных центров в большинстве случаев оказывается малоэффективным процессом. Таким образом, можно сделать вывод, что применение концепции «строительных блоков» окажется более удачной. Промежуточное положение между этими двумя подходами занимает идея использования «про-радикалов» – соединений, имеющих полностью сформированный гетероцикл, и для превращения в радикал необходимо только реализовать стадию окисления.

Данная концепция была использована при синтезе феноксил-нитроксильного радикала **1.78** [91]. Исходная 3,5-дитретбутил-4-гидроксибензойная кислота **1.75,** являющаяся прорадикальной формой феноксильного радикала, под действием хлористого тионила дает соответствующий хлорангидрид **1.76**, который при взаимодействии с 4-гидрокси-ТЕМПО дает эфир **1.77**. Окисление фенольной группы оксидом свинца (IV) в толуоле завершает формирование гетеро-бирадикала **1.78:**



Другим примером применения сложноэфирной группы для объединения двух различных радикалов стала этерификация 4-(1-фенил-2-(4-замещенного-2,6-динитрофенил)гидразинил)фенола **1.79**. В отличие от предыдущего примера в данной работе была применена этерификация по Стеглиху, что обеспечило высокую селективность реакции. В результате этерификации и последующего окисления промежуточных соединений **1.80** и **1.82** были получены дирадикал **1.81** на основе 1,1-дифенил-2-пикрил гидразила (ДФПГ) и сложный эфир 4-карбокси-ТЕМПО с 1-фенил-1-(4-гидроксифенил)-2-пикрил гидразилом **1.83** [92].

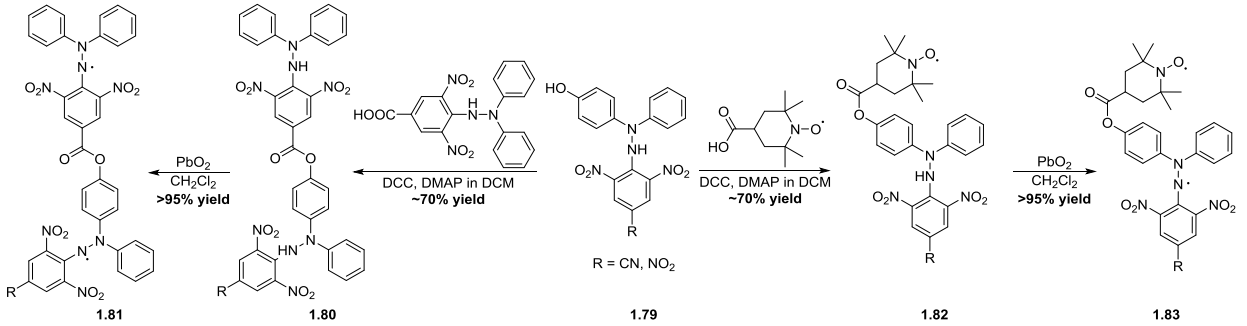
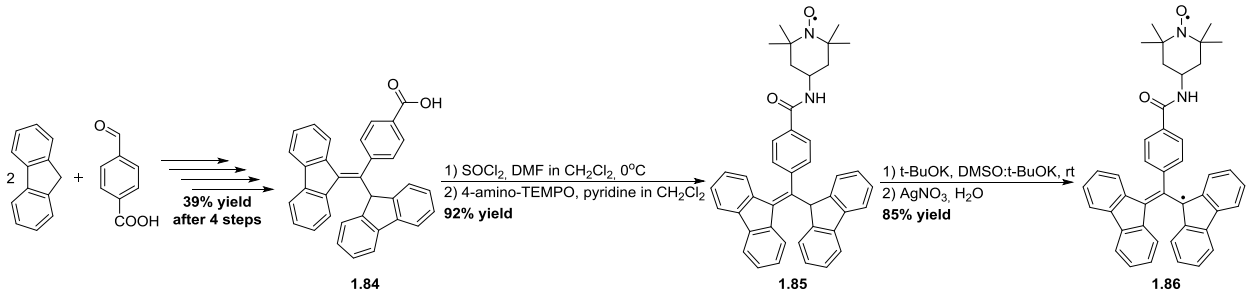


Схема 1.17. Получение ДФПГ-бирадикала **1.81** и ДФПГ-ТЕМПО бирадикала **1.83**

Амидная связь имеет сходный с этерификацией метод формирования, что послужило основой сочетания 1,3-бис(дифенилен)-2-(4-карбоксифенил)-аллила **1.84** с 4-амино-ТЕМПО. На первой стадии под действием хлористого тионила формируется хлорангидрид кислоты, который *in situ* реагирует с амино-группой, давая промежуточный амид **1.85**, окисляемый по известному двустадийному протоколу в тритильно-нитроксильный гетеро-бирадикал **1.86** [93]:



Высокая стабильность (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМПО) позволяет эффективно использовать его в качестве радикал-содержащего «строительного блока», что продемонстрировано в трех вышеописанных работах. Некоторым ограничением повсеместного использования ТЕМПО в синтезе гетеро-радикальных систем является малая величина внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия.

Оригинальный подход, отличающийся простотой и эффективностью, был разработан группой K. Okada. Он основан на C-H кислотности нитронил-нитроксильного радикала **1.87** и его способности образовывать достаточно стабильную соль с литием. Литий-нитронил-нитроксил реагирует с 2-метил-2-нитрозопропаном и без выделения окисляется в мягких условиях в нитроксил-нитронил-нитроксильный гетеро-бирадикал **1.88**. При необходимости воздействием азотистой кислотой можно получить нитроксил-имино-нитроксильный радикал **1.89** (схема 1.18) [94].

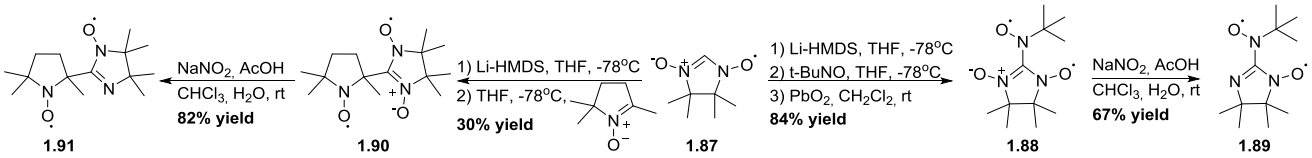


Схема 1.18. Получение нитроксильных бирадикалов **1.89** и **1.91** по реакциям замещения

Этот подход был позже повторен уже для синтеза пирролидиноксил-нитронил-нитроксильного **1.90** и пирролидиноксил-иминоксильного **1.91** гетеробирадикалов, только в качестве нуклеофильного реагента был использован дигидропиррол-1-оксид [95] (схема 1.18). Данное превращение оказалось менее эффективным, и выход составил 30%, что, вероятно, связано со стерическими факторами нуклеофильного реагента.

Помимо химических реагентов, применяемых для реакции окисления промежуточных продуктов до соединений с неспареннным электроном, возможно также применение электрохимических методов. Так, например, 2,6-дитретбутил-фенол-содержащий вердазильный радикал **1.92** может быть окислен до соответствующего феноксил-вердазильного радикала **1.93** в электрохимической ячейке с использованием потенциостата (Схема 1.19). К сожалению, стабильность такого радикала оказывается небольшой и в индивидуальном виде он не выделяется. [96].

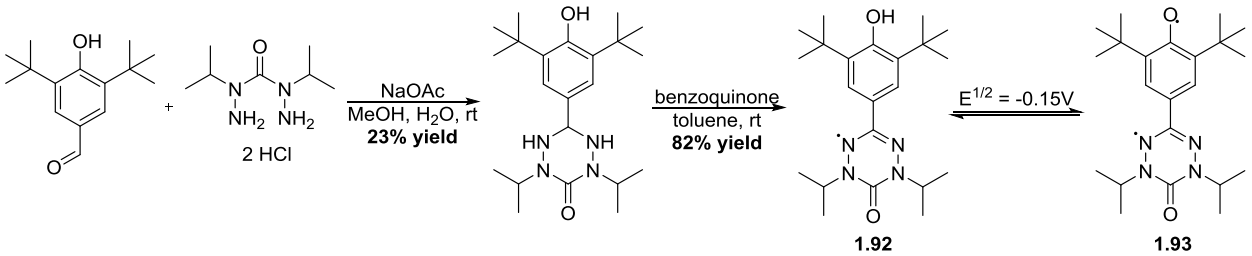
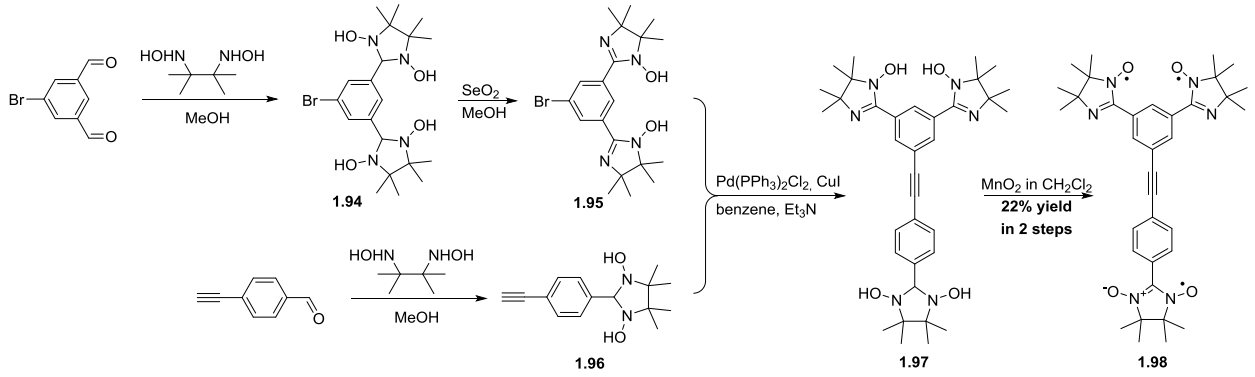


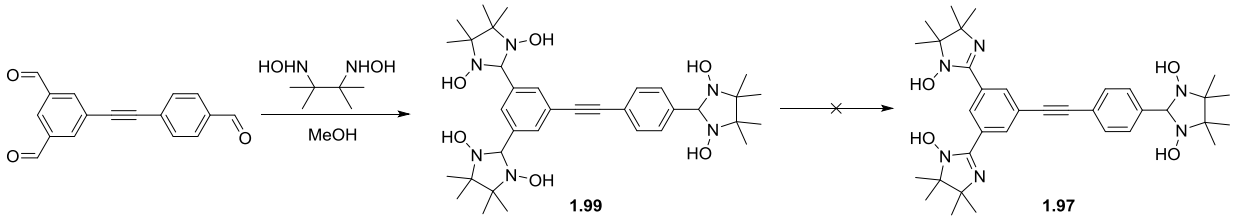
Схема 1.19. Электроокисление фенолов до феноксильного радикала в составе вердазила

Как было сказано ранее, амидная или сложноэфирная связи не обеспечивают высокие величины внутримолекулярного спин-спинового обмена, в то время как сопряженные системы на основе толана, бифенила, битиофена и др. отвечают данным требованиям. Палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания показали себя как наиболее оптимальный метод получения таких линкеров.

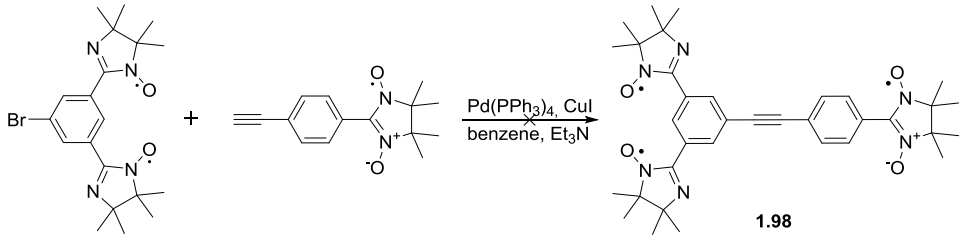
Первый пример использования палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания между про-радикальными строительными блоками для сборки мультиспиновых систем был описан L. Catala et al при синтезе трирадикала **1.98**, содержащего один нитронил-нитроксильный и два имино-нитроксильных фрагмента [97]:



Ключевой реакцией в синтезе радикала **1.98** является реакция Соногашира между прорадикалами **1.95** и **1.96.** Если рассмотреть линейную синтетическую последовательность, то дегидратация соединения **1.99** не является селективной и приведет минимум к трем возможным продуктам в смеси:



Оказалась неуспешной и стратегия применения готовых радикал-содержащих строительных блоков. В результате реакции происходило взаимодействие субстратов с каталитической системой, приводящее к неразделимой смеси неизвестных соединений:



Другим примером использования реакции Соногашира стал синтез олиго-фенилен-этинил-динитронил-нитроксильных радикалов **1.103** (схема 1.20) [98]. Для предотвращения побочных реакций исходный 2-(4-йодфенил)-1,3-дигидрокси-4,4,5,5-тетраметилимидазолин был превращен в бис(триметилсилильное)производное **1.101**. Реакция Соногашира между **1.101** и диацетиленом **1.100** дала продукт **1.102**. Последующее снятие защиты и одновременное окисление кислородом воздуха позволило получить серию дирадикалов **1.103**.

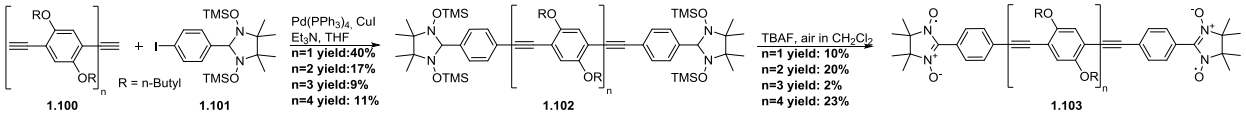


Схема 1.20. Синтез олиго(фенилен-этинил)бирадикалов **1.103**

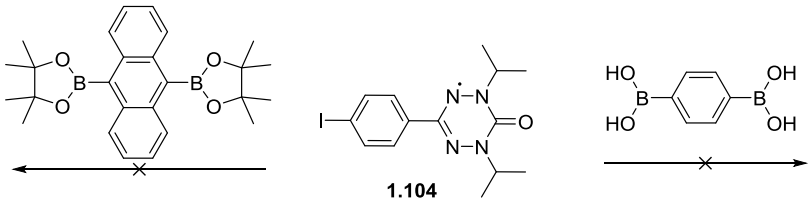
Анализ результатов синтеза соединений **1.102** и **1.103** показывает, что усложнение структуры целевых соединений приводит к снижению выходов как в реакции Соногашира, так и в реакции окисления, что уменьшает применимость приведенной стратегии синтеза. Также стоит отметить, что в случае нитронил-нитроксильных радикалов использование радикал-содержащих строительных блоков оказалось безуспешным, что говорит о негативном влиянии неспаренного электрона на каталитический цикл.

Конвергентный метод

Анализ вышеописанных методов показывает наличие двух существенных недостатков: высокая стадийность и затрудненность реализации стадии окисления прорадикалов в конечные соединения. Сразу обе проблемы решает применение готовых радикал-содержащих строительных блоков для формирования продуктов в одну стадию. Во-первых, синтез моно-радикалов значительно проще, чем олиго-производных. Во-вторых, отсутствие стадии окисления дает большую возможность для введения лабильных групп.

Палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания привлекали внимание исследователей как эффективный метод создания связей между готовыми «радикал-содержащими строительными блоками». Были получены результаты по модификации готовых радикалов по реакциям Соногашира [99 – 103], Сузуки-Мияура [104 – 107] и Стилле [106], что показывает синтетический потенциал данных реакций. Но в случае реакций уже между двумя радикалами возникает большое количество трудностей.

Так, например, попытки получить дивердазильные радикалы по реакции Сузуки-Миюара [107] исходя из йод-содержащего вердазила **1.104** и диборных кислот и эфиров, не увенчались успехом, что свидетельствует о фундаментальных препятствиях для протекания такой реакции:



Ранее было показано, что при неоптимизированных условиях реакции происходит деградация радикалов до неизвестных диамагнитных соединений. Так реакция Соногашира была применена для олигомеризации нитроксильного радикала **1.105** с 3,5-дийод(трет-

бутил)бензолом **1.106**, приводившая к смеси линейных продуктов **1.107** с числом звеньев от 6 до 9 (Схема 1.21) [99]. Анализ полученного олигомера методом ЭПР-спектроскопии показал, что концентрация неспаренных электронов равна лишь 43% от теоретической, если в качестве основания был использован чистый триэтиламин. Это было связано с тем, что триэтиламин вызывает деградацию исходного радикала **1.105**, и, вероятно, нитроксильного фрагмента уже в олигомерном продукте. Было найдено, что пиридин не оказывает такого негативного эффекта и соотношение триэтиламина:пиридин = 1:4 является оптимальным и позволяет сохранить около 86% спинов в олигомере. Во всех случаях массовый выход полимера составлял 100%.

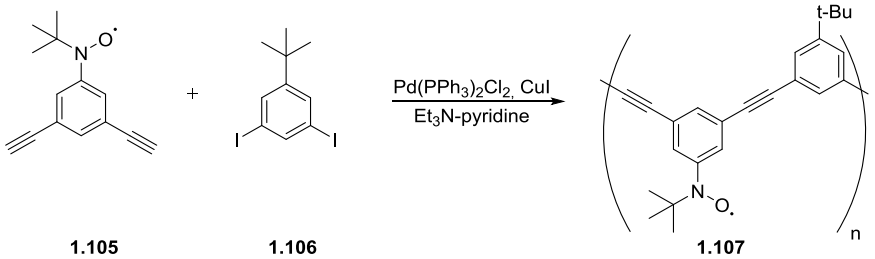


Схема 1.21. Со-олигомеризация нитроксила **1.105** по реакции Соногашира

В отличие от реакций полимеризации радикал-содержащих мономеров под действием инициаторов [108 – 116], где содержание звеньев с сохраненным радикальным центром составляло до 68%, полимеризация по реакции Соногашира достигла лучших результатов.

Несколько позднее, аналогичные условия были применены для формирования олиго-(гетеро-бирадикальной) системы: нитроксильный радикал **1.105** реагировал с нитронил-нитроксильным радикалом **1.108** с получением продукта **1.109** (схема 1.22). Выход олигомера составил 83%, число звеньев по данным гель-проникающей хроматографии варьируется от 5.5 до 7 и концентрация неспаренных электронов составляет 82% от теоретической [117]. Эти результаты демонстрируют высокий потенциал палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания для получения соединений с несколькими неспаренными электронами.

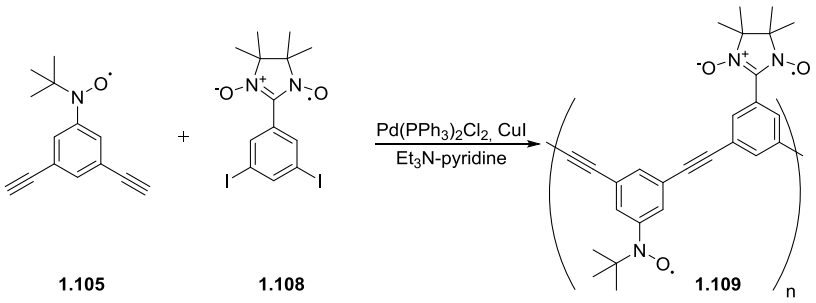


Схема 1.22. Со-олигомеризация по реакции Соногашира нитроксильного **1.105** и нитронил-нитроксильного **1.108** радикалов

Серьезного успеха также удалось добиться в синтезе нитронил-нитроксильного гомо-дирадикала **1.112** по реакции Соногашира между бром- и ацетилен-содержащими блоками **1.110**

и **1.111** соответственно (Схема 1.23). Было предположено, что именно использование катализаторов на основе палладий (0), а не палладий (II) позволило избежать побочных окислительно-восстановительных процессов и добиться 84% выхода продукта [101].

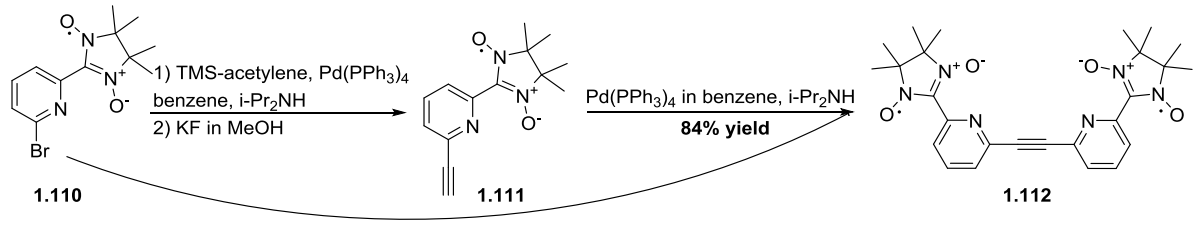


Схема 1.23. Получение бирадикала **1.112** по реакции Соногашира

Нестандартный метод использования палладий-катализируемого кросс-сочетания был найден группой K. Okada. Ими был получен стабильный комплекс золота (I) с нитронил-нитроксильным радикалом и трифенилфосфином в качестве лиганда **1.113**, с использованием C-H кислотности протона при C-2. Было обнаружено, что данный комплекс способен эффективно взаимодействовать в качестве нуклеофильного компонента с различными ди- и три-иодидами в условиях палладиевого катализа, давая дирадикалы **1.115** и трирадикал **1.114** соответственно [118]. К достоинствам предложенной процедуры можно отнести высокие выходы продуктов и возможность прямого синтеза сложных соединений. Важно также отметить, что трирадикал **1.114** невозможно получить, используя классическую процедуру, так как исходный триальдегид нестабилен и не может быть получен.

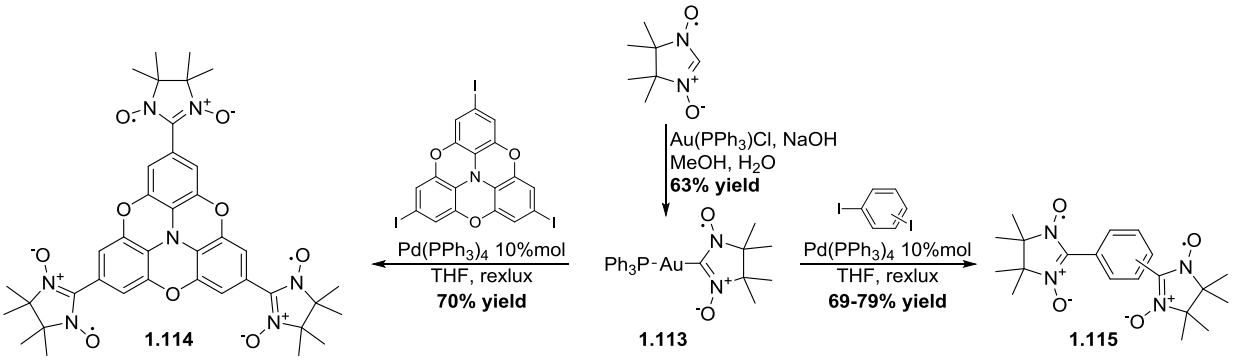
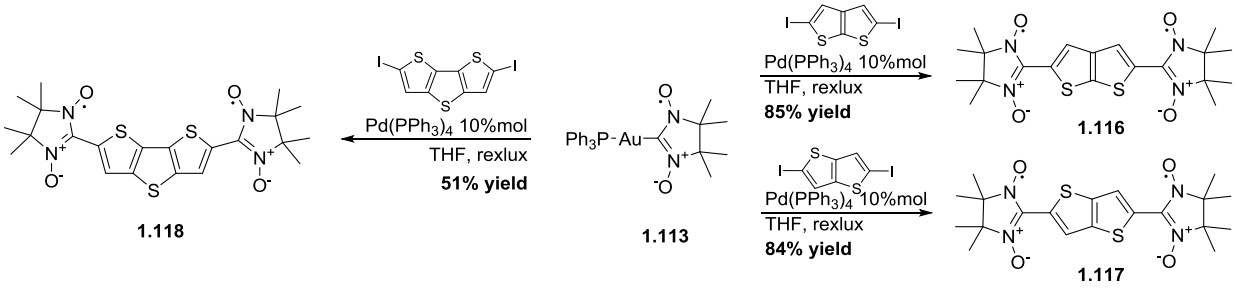


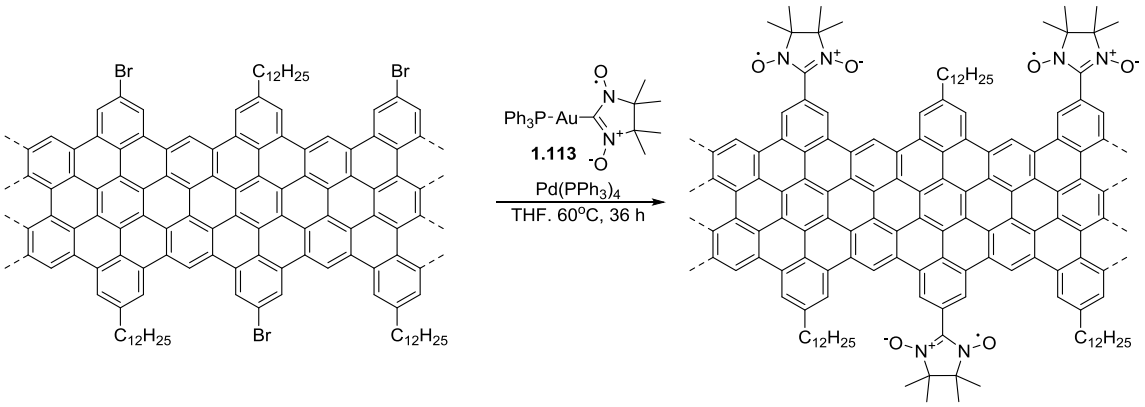
Схема 1.24. Синтез золотого комплекса нитронил-нитроксильного радикала **1.113** и его применение в синтезе мультиспиновых систем

Перспективность золотого комплекса **1.113** как реагента для синтеза мультиспиноых систем была подтверждена получением дирадикалов, имеющих аннелированные дитиофеновый (соединения **1.116, 1.117**) и тритиофеновый линкеры (соединение **1.118**) [119]:



Важно, что встречный синтез соединения **1.116**, осуществленный по линейной методике из диальдегида, показал выход продукта значительно меньший, что демонстрирует важность разработок новых подходов к созданию связей радикал-радикал.

Большого успеха удалось также добиться в функционализации макромолекулярных структур, таких как графен, когда удалось не только добиться введения нескольких радикальных центров в сопряженную систему, но и оперировать при этом состоянием спинов [120]:



Ограничением метода является его повышенная стоимость за счет использования золота, которая компенсируется возможностью его выделения в виде $Au(PPh_3)Hal$ и повторного использования, а также низкой стабильностью самого комплекса **1.113**. Данных недостатков лишен подход, основанный на генерации цинкового комплекса нитронил-нитроксильного радикала, с последующей *in situ* палладий-катализируемой реакцией (схема 1.25) [121]. К преимуществам предложенного метода стоит отнести меньшую стоимость реагентов в сравнении с соединениями золота и приемлемый выход продуктов реакции.

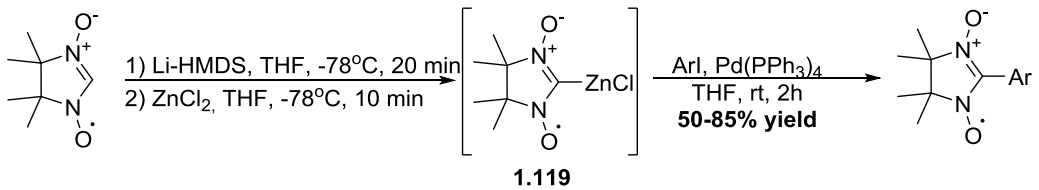
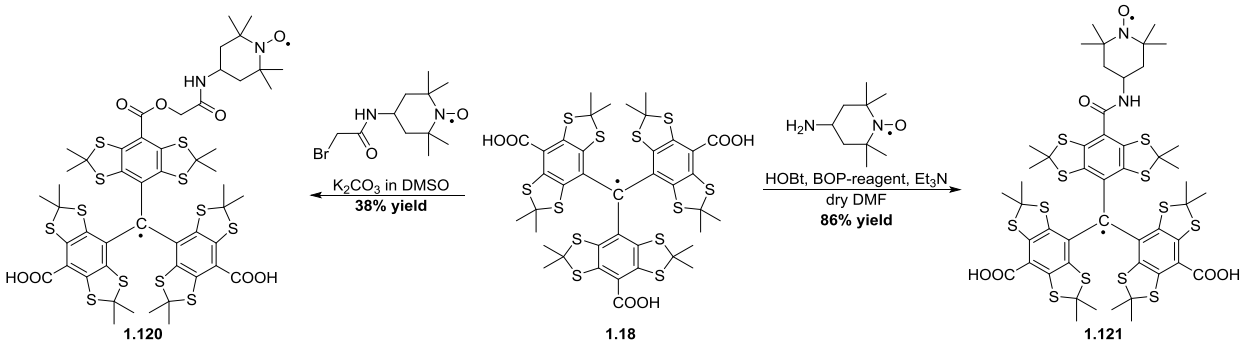


Схема 1.25. Применение цинкового аналога **1.119** комплекса **1.113** и его использование для функционализации нитронил-нитроксилов

Амидная и сложноэфирная группы также нашли свое применение в качестве линкеров при создании гетеро-бирадикалов **1.120**, **1.121** на основе тритильного и нитроксильного радикалов. Исходный радикал **1.18**, синтез которого описан в разделе 1.1 [122], реагировал с 4-амино-ТЕМПО в условиях активации карбоксильной группы системой BOP-HOBt с получением радикала **1.121**, а для образования сложноэфирной группы применялось алкилирование амидом 4-амино-ТЕМПО и моно-бромуксусной кислоты с образованием радикала **1.120** [123]:



Комбинация реакции Соногашира и этерификации была использована в синтезе другого тритил-нитроксильного гетеро-бирадикала **1.124** [124] (схема 1.26). Умеренные выходы на каждой стадии не уменьшают синтетической ценности предложенного метода, так как линейная стратегия синтеза данного соединения привела бы к уменьшению суммарного выхода как минимум в 10 раз.

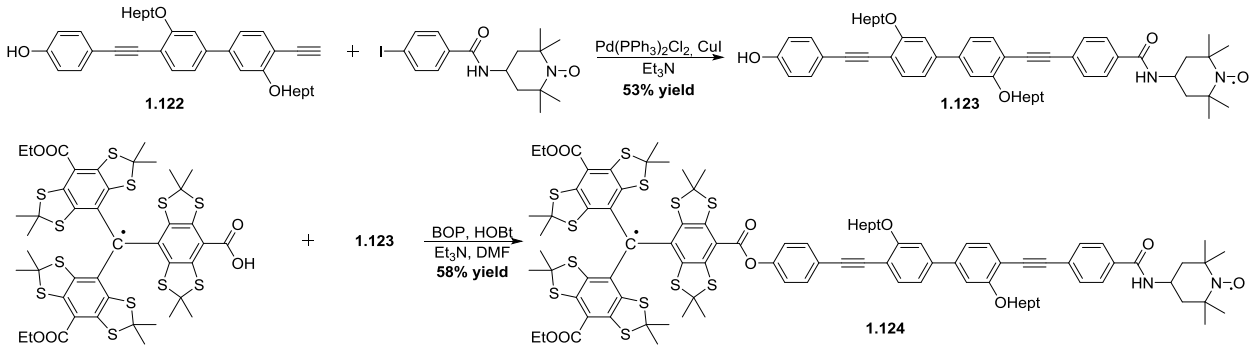
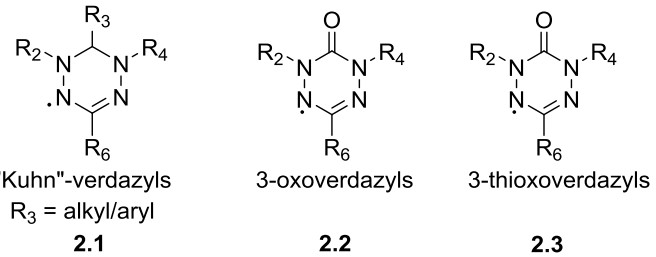


Схема 1.26. Применение реакций Соногашира и амидирования для синтеза бирадикала **1.124**

Как видно, конвергентный синтез бирадикалов является важным и перспективным направлением, позволяющим получать достаточно сложные молекулярные системы. В настоящий момент количество работ посвященных использованию готовых радикал-содержащих строительных блоков увеличивается, что свидетельствует о возрастающем интересе мировой науки к данному направлению. Тем не менее, остается некоторое количество нерешенных проблем, которые существенно замедляют исследования, чему и посвящена данная работа.

Глава 2. Синтез и исследование новых вердазильных радикалов – строительных блоков в синтезе мультиспиновых систем

Как видно из литературного обзора исследование реакционной способности стабильных радикалов является актуальной задачей как с точки зрения химии материалов, так и с точки зрения органической химии. В нашей работе основное внимание было уделено изучению N-центрированных вердазильных радикалов (тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-1-(2H)-илов) **2.1**, **2.2** и **2.3**. Выбор объекта исследования обусловлен их инертностью по отношению к кислороду и влаге, отсутствием димеризации и диспропорционирования как в растворах, так и в индивидуальном виде, что позволяет получать такие соединения с высокой степенью чистоты. Кроме того, вердазилы могут использоваться в качестве магнитно- [125 – 128] и редокс-активных материалов [129], а также молекулярных переключателей [96, 130].



Но, несмотря на большое количество работ, посвященных изучению материалов на основе вердазильных радикалов, аспекты их реакционной способности изучены крайне скудно. В литературном обзоре мы отметили, что конвергентный подход к синтезу мультиспиновых систем более универсален, но требует разработки как подходов к синтезу фукнционализированных радикалов, так методов объединения таких блоков в единую систему. Реакции Соногашира и амидирования были выбраны нами как наиболее результативные и универсальные, среди других превращений. И первоочередной задачей становится синтез ряда строительных блоков на основе вердазильных радикалов, имеющих реакционноспособные функциональные группы такие как -COOH, -Br и -I.

Вердазилы типа **2.1** были выбраны в качестве первоначальных объектов из-за доступности их синтеза. Ключевым предшественником вердазилов **2.1** являются 1,3,5-замещенные формазаны **2.7**, а те в свою очередь образуются в результате конденсации гидразонов **2.6** с солями диазония в основных условиях (схема 2.1).

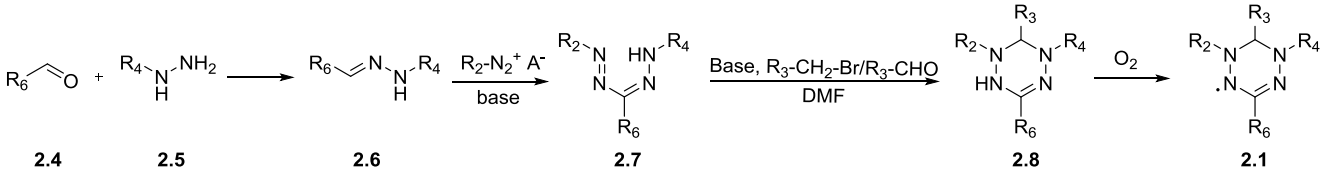


Схема 2.1. Подход к получению 3-арилвердазильных радикалов **2.1**

2.1 Арендиазоний тозилаты в синтезе 3-нитроформазанов, как модельной реакции для получения 1,3,5-замещенных формазанов

Формазаны **2.7** являются ключевыми полупродуктами для получения вердазильных радикалов **2.1**. В классических синтезах формазанов используются малостабильные и взрывоопасные арендиазоний хлориды, что обусловливает ограниченность их применения. Новый класс стабильных диазониевых солей – арендиазоний тозилаты (АДТ) [131] могут стать высокоэффективной заменой диазоний хлоридов в данном типе превращений.

Для проверки реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакциях получения 1,3,5-замещеных формазанов **2.7** нами были проведены синтезы 1,5-замещенных-3-нитроформазанов **2.10** – не только модельных соединений, но также высокоактивных лигандов в комплексных соединениях [132]. Обычно 3-нитроформазаны получают взаимодействием диазониевых солей **2.9** (диазоний хлоридов и тетрафторборатов) с нитрометаном в присутствии оснований (Схема 2.2). Простота синтеза 3-нитроформазанов позволяет использовать его для сопоставления свойств АДТ с другими типами солей.

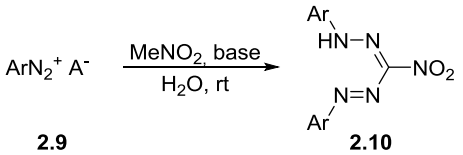


Схема 2.2. Общая схема получения 3-нитроформазанов

Первоначально для получения 3-нитроформазанов **2.10а–2.10и** нами были использованы выделенные в индивидуальном виде арендиазоний тозилаты (АДТ), которые были вовлечены в реакцию с нитрометаном в соответствии со схемой 2.2. Результаты синтеза представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Результаты синтеза 3-нитроформазанов с использованием чистых АДТ

Ar	Основание	Эквивалент $MeNO_2$	Выход **2.10**, %	Выход $^{макс.\ лит}$, %
C_6H_5	NaOH NaOAc	1 6	60 (**2.10а**) 64 (**2.10а**)	50 [133]
4-MeC_6H_4	NaOH NaOAc	1 6	84 (**2.10б**) 67 (**2.10б**)	88 [134]
4-n-BuC_6H_4	NaOH	1 2	50 (**2.10в**) 81 (**2.10в**)	76 [135]
4-$MeOC_6H_4$	NaOH NaOH NaOAc	1 2 8	49[a] (**2.10г**) 79[a] (**2.10г**) 60[a] (**2.10г**)	59 [134]
4-BrC_6H_4	NaOH NaOAc	1 4	52 (**2.10д**) 80 (**2.10д**)	-
4-NCC_6H_4	NaOAc	4	75 (**2.10е**)	-
4-$O_2NC_6H_4$	NaOAc	4	65 (**2.10ж**)	-
4-$MeO_2CC_6H_4$	NaOAc	4	78 (**2.10и**)	-
[a] Общий выход двух изомеров				

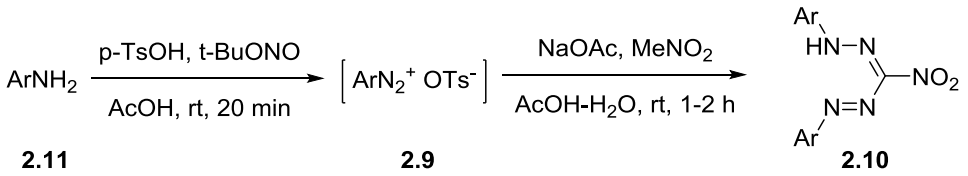
Как показали проведенные эксперименты, использование сильного нуклеофильного основания, такого как NaOH, обеспечивает быстрое и эффективное превращение АДТ и нитрометана в целевое соединение только в тех случаях, где в структуре АДТ находятся электронодонорные заместители. В случае электроно-акцепторов выход либо существенно снижается, либо продукт образовывается только в следовых количествах. В этом случае ацетат натрия выступает более эффективным основанием за счет меньшей основности, что замедляет протекание реакции и увеличивает ее селективность. Некоторым недостатком использования NaOAc является избыток нитрометана (до 8 эквивалентов), который берется для смещения равновесия в сторону образования продукта реакции и полной конверсии исходной соли диазония.

Во всех экспериментах целевые соединения образовывались в виде осадков, выделяемых простым фильтрованием, промыванием и сушкой, в индивидуальном виде (согласно данным ЯМР и элементного анализа). Таким образом, можно сделать вывод, что арендиазоний тозилаты являются одновременно стабильным (высокая чистота продуктов) и реакционноспособными (высокие выходы продуктов) субстратами в синтезе 3-нитроформазанов.

Не всегда возникает необходимость в выделении диазониевых солей в индивидуальном виде, а в некоторых случаях это может оказаться также экономически невыгодно. Поэтому нами было найдено, что использование уксуснокислых растворов АДТ, получающихся при диазотировании t-BuONO ароматических аминов, в комбинации с водным раствором NaOAc обеспечивает высокий уровень селективности образования 3-нитроформазанов (Таблица 2.2). При этом АДТ использовались на второй стадии синтеза без выделения в индивидуальном виде, что упростило процедуру синтеза.

Стоит отметить, что нитрометан берется в достаточно большом избытке, при этом избыток нитрометана по отношению к исходному амину индивидуален для каждого заместителя: для акцепторных заместителей соотношение S : R равно 1:5 – 1:10, а для донорных – 1:10 – 1:15. Это связано с активностью диазониевого катиона, которая определяется природой заместителя: для донорных – положительный заряд скомпенсирован, следовательно, активность диазониевого катиона, как электрофила падает, для акцепторных – наоборот. Как и в случае чистых АДТ, в процессе образования формазан сразу выпадал из реакционной массы и выделялся простым фильтрованием и промывкой водой, что максимально упрощает процедуру синтеза. Для очистки соединений **2.10г, 2.10д, 2.10л–2.10н** потребовалось дополнительное переосаждение из 1,4-диоксана водой. Во всех остальных случаях формирующийся продукт уже обладал достаточной чистотой исходя из данных ЯМР и элементного анализа.

Таблица 2.2. Синтез 3-нитро-формазанов в системе AcOH – AcONa



Ar	Эквивалент $MeNO_2$	Выход **2.10**, %	Выход[лит], % [б]
C_6H_5	5	89 (**2.10а**)	50,1[133]
4-MeC_6H_4	8	89 (**2.10б**)	88 [134]
4-n-BuC_6H_4	14	81 (**2.10в**)	76 [135]
4-$MeOC_6H_4$	9	82[а] (**2.10г**)	59 [134]
4-BrC_6H_4	8	80 (**2.10д**)	-
4-NCC_6H_4	6	87 (**2.10е**)	-
4-$O_2NC_6H_4$	4	85 (**2.10ж**)	-
4-$MeO_2CC_6H_4$	8	77 (**2.10и**)	-
2-MeC_6H_4	15	72 (**2.10к**)	75 [134]
4-IC_6H_4	15	91 (**2.10л**)	-
4-PhC_6H_4	12	96 (**2.10м**)	-
4-(C_6H_5-N=N)C_6H_4	11	58 (**2.10н**)	-

[а] Общий выход двух изомеров; [б] максимальный литературный выход

Таким образом, нами был разработан новый метод синтеза 3-нитроформазанов. Предложенный метод позволяет получать формазаны как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями, а выходы продуктов в большинстве случаев значительно превосходят известные данные. Синтезировано и охарактеризовано 11 различных 3-нитроформазанов, 3 из них ранее не описаны в литературе.

2.2 Анализ изомерии полученных 3-нитроформазанов[1]

Известно, что для формазанов характерно наличие геометрической изомерии, которая определяет, в некоторых случаях, их координационные свойства. Поэтому на основании полученных спектральных данных мы проанализировали полученные 3-нитроформазаны на предмет геометрической изомерии. При сравнительном анализе ^{1}H ЯМР спектров 3-нитро-1,5-дифенилформазана **(2.10а)** полученных с использованием АДТ, и по известной методике [133], было установлено, что полученный нами формазан находится в идентичной конформации – TSSC (*trans-syn, s-cis*). Аналогичный результат был получен для других формазанов синтезированного ряда. Анализ электронных спектров формазанов также подтверждает существование синтезированных 3-нитроформазанов в *trans-syn, s-cis* конформации (λ_{max} = 310 – 365 нм, что идентично формазанам, синтезированными группой R.G. Hicks [133]). Таким образом, все полученные 3-нитроформазаны имеют TSSC (*trans-syn, s-cis*) форму как в растворах CH_2Cl_2, так и в растворах $CHCl_3$. Исключением являлся формазан **2.10г**, полученный из 4-анизидина. Он характеризовался наличием двух геометрических изомеров, что было установлено с использованием спектроскопии ^{1}H ЯМР по наличию двух сигналов в области 10 – 16 м.д., соответствующих протонам NH группы (рисунок 2.1), а также с использованием ВЭЖХ.

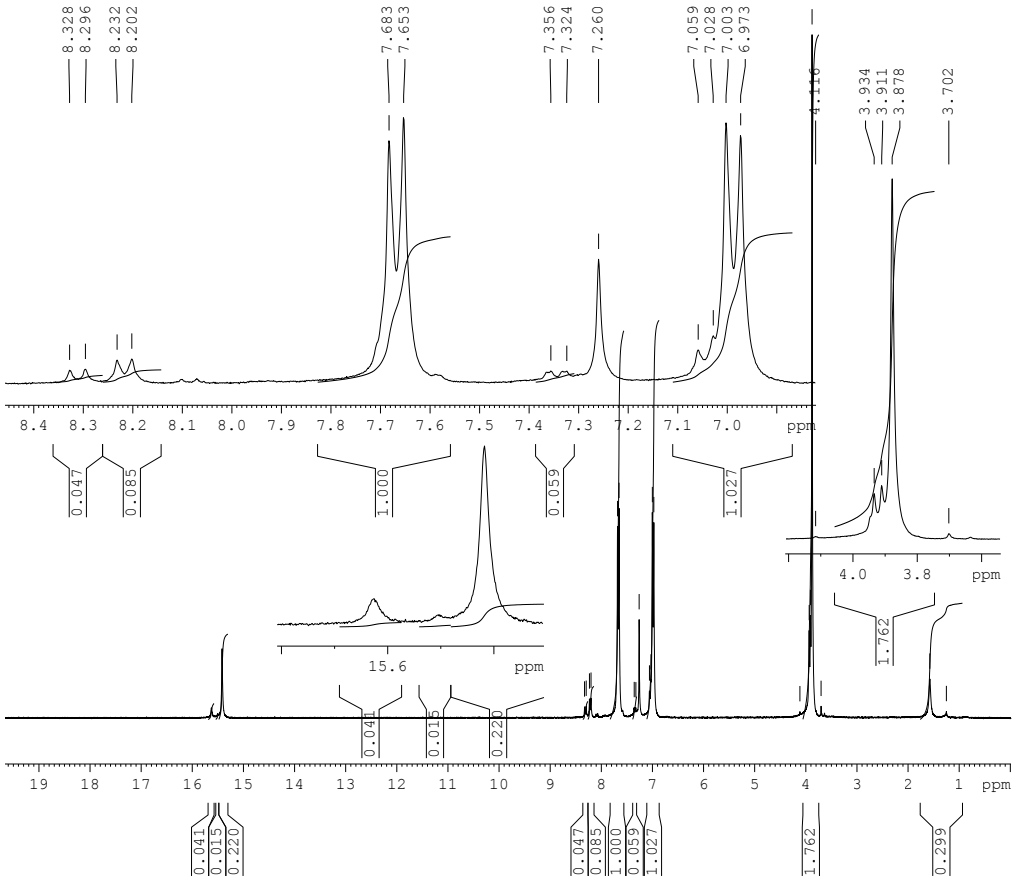


Рисунок 2.1 Спектр смеси изомеров 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана **2.10г**

[1] Работа выполнялась совместно с к.ф.-м.н. Валиевым Рашидом Ринатовичем (ТГУ)

Смесь изомеров была разделена с использованием колоночной хроматографии (элюент: гексан + 1% AcOH). Соотношение изомеров составило 84% и 16%. Изучение индивидуальных спектров ^{1}H ЯМР разделенных изомеров показывает, что основной изомер наиболее вероятно следует отнести к TSSC (*trans-syn, s-cis*) конформации, аналогично остальным соединениям. Спектр минорного изомера представлен двойным набором синглетов метоксигруппы и дублетов бензольного кольца, но одним синглетом от NH группы, что свидетельствует о неэквивалентности заместителей при N_1 и N_5 положении формазанового скелета.

Анализ спектров поглощения двух изомеров (рисунок 2.2) не позволил идентифицировать конформационные изомеры, основываясь на положении максимума поглощения. Спектры поглощения двух изомеров обнаруживают сходную структуру, за исключением соотношения коэффициентов экстинкции, которое составляет примерно 20:1.

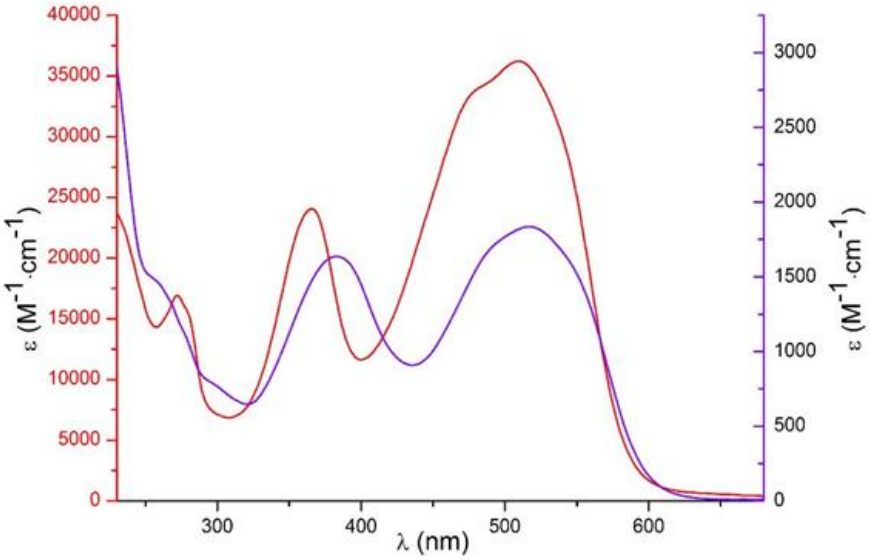


Рисунок 2.2. Абсорбционные спектры **2.10г**:
основного изомера (красный) и минорного (фиолетовый)

Так как наличие конформаций, отличных от *trans-syn, s-cis* не было описано для 3-нитроформазанов, нами были проведены квантово-химические расчеты с целью установления теоретической возможности существования иных конформации.

Для обоснования возможности существования того или иного изомера мы использовали теорию функционала плотности (DFT). Выбор метода был обусловлен хорошей сходимостью предсказанных и экспериментальных значений для многих интенсивно-окрашенных соединений с использованием DFT [136 – 139]. Оптимизация пространственной структуры изомеров формазана **2.10г** была осуществлена в газовой фазе на DFT уровне теории с использованием B3LYP функционала [140, 141] и def2-TZVP [142] базисного набора.

Как и в случае остальных 3-нитроформазанов, наибольшей термодинамической стабильностью и обладал TSSC-конформер, а менее вероятным и стабильным стал *trans-anti, s-cis* (TASC) конформер с относительной энергией 2.08 ккал/моль (рисунок 2.3). Все остальные конформеры имели большие относительные энергии, и их образование было маловероятным.

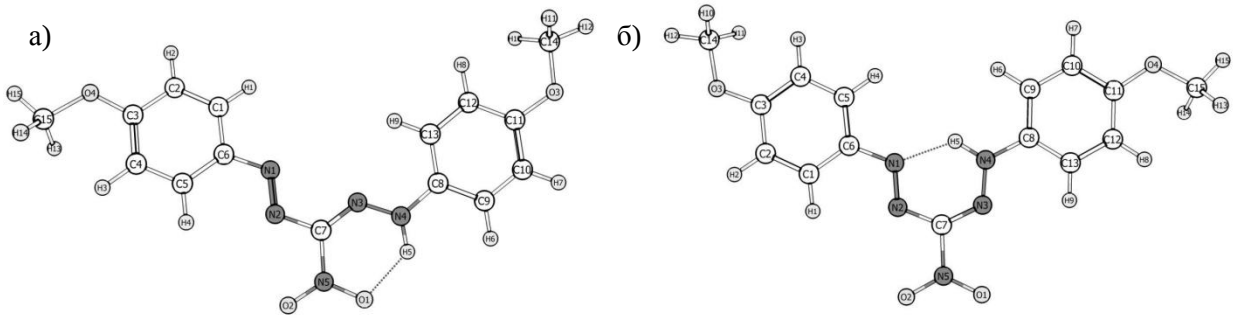


Рисунок 2.3. а) TASC *(trans-anti, s-cis)* конформер **2.10г** (относит. энергия 2.08 ккал/моль); б) TSSC *(trans-syn, s-cis)* конформер **2.10г** (относит. энергия 0 ккал/моль).

Согласно распределению Больцмана при таком соотношении энергий между конформерами соотношение продуктов реакции должно было быть 96.7% и 3.3% между основным и минорным изомерами соответственно. В наших экспериментах наблюдалась несколько большее количество второго изомера (16%), что объясняется некоторой погрешностью расчетных методов, но не уменьшает их значимость, так как общая картина протекания реакции для 1,5-бис-(4-метокифенил)-3-нитроформазана описывается весьма точно. Следует также отметить, что вычисление свободной энергии в рамках COSMO-модели [143] показывает незначительное влияние растворителя на величину энергии (отклонение около 5%), что является дополнительным подтверждением корректности вычислений.

В дополнение к расчетам свободной энергии, нами были выполнены расчеты химических сдвигов протонов с корректировкой относительно теоретического значения химического сдвига тетраметилсилана (TMS) и расчеты вертикальных полос поглощения и их силы осцилляторов с использованием TDDFT/B3LYP/def2-TZVP метода. Сопоставление расчетных и экспериментальных величин показывает высокую сходимость для обоих изомеров, что подтверждает наше предположение о существовании основного *trans-syn, s-cis* конформера и *trans-anti, s-cis* минорного конформера.

2.3 Анализ электронных спектров формазанов[2]

В связи с тем, что 3-нитроформазаны находят свое применение в качестве лигандов для получения красителей [144 – 146], то их спектральные характеристики играют не менее значимую роль, чем их пространственная изомерия. Анализ спектров поглощения демонстрирует, что тип заместителя в бензольном кольце 3-нитроформазанов **2.10а – 2.10н** значительно влияет на положение максимумов и коэффициентов экстинкции – ключевых характеристик красителей. В связи с этим, становится актуальным вопрос о связи между структурой формазана и его электронным строением, поиск закономерностей и численных инкрементов. Однако в настоящее время исследования связи структуры и электронной природы 3-нитроформазанов в научной литературе не представлены. Для решения таких задач эффективными оказываются квантово-химические методы, так как они не требуют проведения сложных экспериментальных измерений, а их точность позволяет довольно корректно изучать электронные состояния и моделировать спектры молекул [136 – 139].

Для вычисления энергий вертикальных электронных переходов и сил осцилляторов был использован метод временно зависимой теории функционала плотности (TDDFT) [147]. Он был выбран для решения данной задачи, так как требует меньших затрат вычислительных мощностей при сохранении точности вычислений в сравнении с *ab initio* методами. Тем не менее, для сравнения двух методов и уменьшения вероятности ошибки при вычислениях нами также был применен метод *ab initio*: метод объединенных кластеров в приближении теории возмущений первого и второго порядков (RI-CC2) [148, 149]. Анализ проводился на полученных нами 3-нитроформазанах **2.10а – 2.10и, 2.10м**.

Для оценки точности оптимизированной TDDFT модели нами было проведено сравнение длин связей и валентных углов азотного скелета формазана **2.10б**, полученных из расчетной модели и методом РСА [133] (таблица 2.3). Как видно из сравнения мы наблюдаем хорошую сходимость экспериментальных и расчетных результатов.

Таблица 2.3. Сравнение параметров (длин связей и валентных углов) азотного скелета 1,5-(4-метилфенил)-3-нитроформазана **2.10б**, полученных методами DFT и РСА

Угол	Величина, градусы		Связь	Величина, Å	
	РСА	DFT		РСА	DFT
C8-N4-N3	120.8	121.1	H5-N4	0.88	1.02
N4-N3-C7	117.23	120.3	C8-N4	1.4	1.4
N3-C7-N2	134.2	132.9	N4-N3	1.3	1.3
C7-N2-N1	114.6	115.9	N3-C7	1.32	1.3
N2-N1-C6	115.2	115.1	C7-N2	1.36	1.36
N2-N1-H1	119.6	117.4	N2-N1	1.29	1.27
–	–	–	N1-C6	1.41	1.41
–	–	–	H5-N1	1.94	1.89

[2] Работа выполнялась совместно с к.ф.-м.н. Валиевым Рашидом Ринатовичем (ТГУ)

Далее нами было проведено моделирование электронных спектров для ряда полученных соединений. Вычисленные длины волн электронных переходов и силы осцилляторов для первых двух электронных переходов приведены в таблице 2.4, а модельный (TDDFT) и экспериментальный электронные спектры поглощения для 1,5-дифенил-3-нитроформазана **2.10а** приведены на рисунке 2.4.

Таблица 2.4. Вычисленные энергии и силы осцилляторов первого ($S_0 \rightarrow S_1$) и второго ($S_0 \rightarrow S_2$) электронных переходов методами TDDFT и RI-CC2

Электронный переход	$S_0 \rightarrow S_1$				$S_0 \rightarrow S_2$				
Метод/	TDDFT		RI-CC2		УФ[a]	TDDFT		RI-CC2	
заместитель	ν, см$^{-1}$	f	ν, см$^{-1}$	f	ν, см$^{-1}$	ν, см$^{-1}$	f	ν, см$^{-1}$	f
2.10г (-OCH_3)	17477	0,0091	20394	0,004	19400	17810	0,0265	21655	0,08
2.10в (-C_4H_9)	18817	0,0015	21302	0,004	21200	22500	0,8969	24299	1,03
2.10б (-CH_3)	18816	0,0017	21282	0,004	21500	22742	0,7918	24560	0,92
2.10а (-H)	18650	0,0012	20301	0,003	21700	22512	0,6884	24050	0,78
2.10м (-Ph)	18564	0,0053	21015	0,011	20808	20624	1,1099	23140	1,31
2.10д (-Br)	18583	0,0022	21055	0,005	21500	22081	0,8550	24271	1,02
2.10и(-$COOCH_3$)	17988	0,0020	20526	0,004	21690	22472	0,9230	24304	1,05
2.10е (-CN)	17899	0,0019	20494	0,004	21900	22328	0,8907	24365	1,02
2.10ж (-NO_2)	17600	0,0019	20397	0,004	22000	22540	0,8668	24600	0,97
[a]Положение максимума первой полосы экспериментального спектра поглощения									

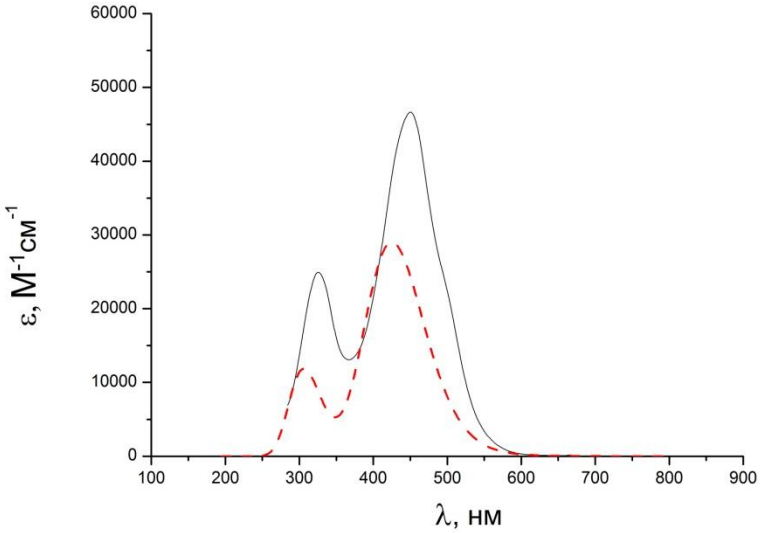


Рисунок 2.4. Электронные спектры поглощения 1,5-дифенил-3-нитроформазана **2.10а**. Сплошной линией показан экспериментальный, а пунктирной – лоренцевый теоретический (TDDFT) с полушириной 2685 см$^{-1}$ спектры поглощения

Несмотря на некоторое расхождение экспериментальных и теоретических спектров (рисунок 2.4), видно, что форма полос и положение модельных и экспериментальных спектров хорошо согласуется друг с другом (отклонение не превышает 800 см$^{-1}$). Для остальных 3-нитроформазанов спектры также близки, и отклонение не превышает 1000 см$^{-1}$. Таким образом, теоретические и экспериментальные результаты хорошо согласуются друг с другом. Сопоставление двух расчетных методов TDDFT и RI-CC2 по длинам волн и силам осцилляторов показывает высокую сходимость друг с другом и с результатами эксперимента. Тем не менее, теория функционала плотности в целом дает более точные значения и требует меньших затрат на вычисления.

Необходимо отметить, что первый электронный переход слабо разрешен. Его запрещенность обуславливается орбитальной природой, так как формируется в основном (на 70%) переходом электрона с σ-МО (HOMO-1) на π-МО (LUMO) для всех формазанов. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_2$ хорошо разрешен так как является $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом, и формирует первую полосу электронных спектров поглощения исследуемых молекул. Переход $S_0 \rightarrow S_2$ формируется в основном (на 70%) переходом электрона с π-МО (HOMO) на π-МО (LUMO) для всех формазанов. Схематическое описание рассмотренных МО приведено на рисунке 2.5 для 1,5-дифенил-3-нитроформазана **2.10a**. Для всех исследуемых формазанов HOMO-1 в основном сосредоточена на азотном скелете. Вакантная LUMO для электронодонорных заместителей полностью также сосредоточена на азотном скелете (как и σ-орбиталь), а для электроноакцепторных распределяется как по заместителям, так и по формазановому скелету.

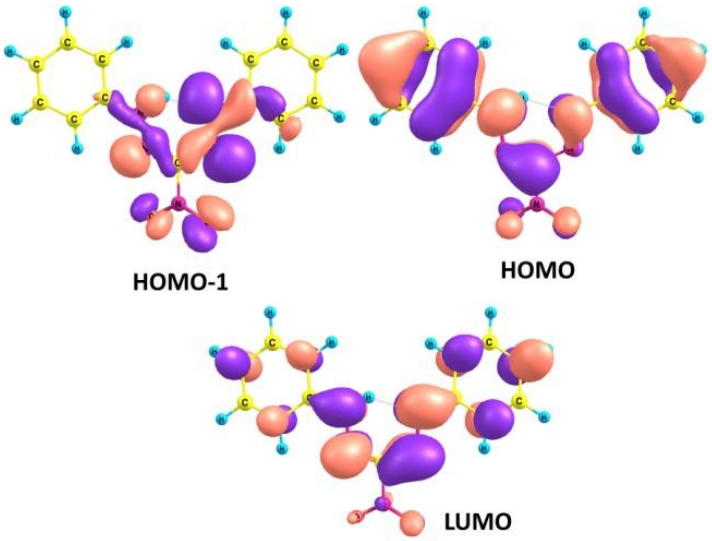


Рисунок 2.5. Изображение МО для 1,5-дифенил-3-нитроформазана **2.10a**

Так как форма LUMO меняется, а HOMO – практически не меняется, то площадь контакта (перекрывание) меняется в зависимости от типа заместителя. Небольшое изменение

волновых чисел электронных уровней, главным образом σ→π электронного перехода (Таблица 2.4), обусловлено этим перекрыванием.

Для более детального изучения влияния природы заместителей было проведено исследование корреляции между волновыми числами первого запрещенного по орбитальной природе перехода ($S_0 \rightarrow S_1$) и эмпирическими константами Гаммета и Брауна. Результаты анализа приведены на рисунке 2.6.

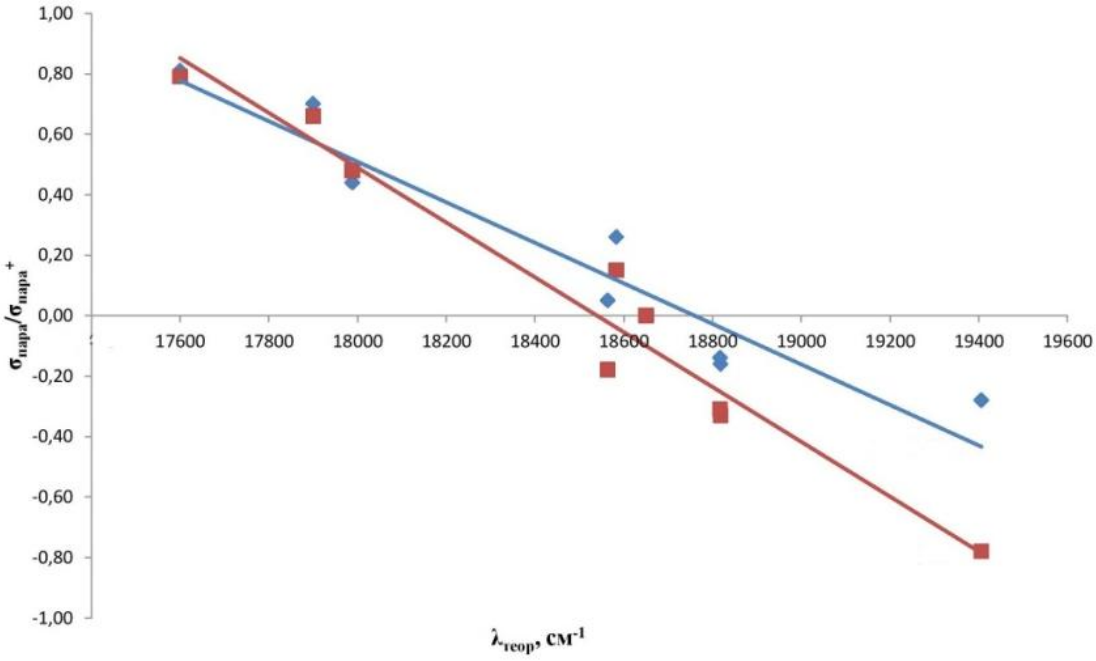


Рисунок 2.6. Корреляция между константами Брауна (квадраты) и Гаммета (ромбы) и волновыми числами $S_0 \rightarrow S_1$ электронного перехода

Как видно из рисунка 2.6, волновые числа связаны с константами Гаммета ($\sigma_{пара}$) и Брауна ($\sigma_{пара}^{+}$) линейной зависимостью. Электронодонорные группы $-OCH_3$, $-C_4H_9$, $-CH_3$ приводят к увеличению величины волнового числа, а электроноакцепторные (-Br, $-COOCH_3$, -CN, $-NO_2$) заместители – его уменьшают в сравнении с волновыми числами 1,5-дифенил-3-нитроформазана **2.10а**. При этом, константы Брауна лучше описывают взаимодействие, в сравнении с константами Гаммета. Вероятно, это обусловлено тем, что в константах Брауна более детально учитывается эффекты сопряжения и резонанса.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность моделирования адсорбционных характеристик соединений на основе формазанов, что может применяться в разработках красителей и лигандов, в тех случаях, когда оптические свойства являются наиболее важными.

2.4 Синтез 2,3,4,6-замещенных вердазильных радикалов – спин-содержащих строительных блоков

Так как арендиазоний тозилаты показали себя удобными и эффективными реагентами в синтезе 3-нитроформазанов, то далее мы приступили к исследованию их реакционной способности уже в реакциях образования 1,3,5-арил-формазанов. Последние являются продуктами взаимодействия ароматических гидразонов с солями диазония в основных условиях. Так как гидразоны являются липофильными веществами, а АДС – гидрофильными, то существует два варианта реализации процесса взаимодействия диазокатиона и гидразона:

Метод 1. Проведение реакции в системе метанол-вода в присутствии водорастворимых оснований, таких как смесь гидроксида и ацетата натрия [150] или в воде с пиридином в качестве основания [151]. Такие реакции характеризуются гетерогенностью, что затрудняет их проведение и увеличивает время конверсии.

Метод 2. Проведение синтеза в двухфазной системе вода – дихлорметан с использованием катализатора межфазного переноса, например, тетрабутиламмоний бромида [72; 152]. Этот метод более универсальный, но обеспечивает относительно невысокие выходы (не более 60%).

В начале главы мы поставили перед собой задачу синтеза галоген- и карбоксил-содержащих вердазильных радикалов. В связи с этим мы приступили к разработке метода получения –Hal и –COOH содержащих 1,3,5-замещенных формазанов. Также в структуру формазанов нами были введены бифенильные заместители, так как мы предположили, что это увеличит стабильность получающихся вердазильных радикалов.

Изначально, нами были получены гидразоны **2.6** по стандартному методу: кипячение смеси альдегида и гидразина в этиловом спирте. Оптимизацию метода синтеза формазанов мы проводили с участием гидразона **2.6а** и АДТ **2.9м**. Первоначально нами были опробованы литературные методики [150, 151] по получению формазанов, использующие системы метанол-вода или вода-пиридин и аналогичные, так как они обеспечивают большие выходы в сравнение со второй группой методов, однако, бис-1,5-бифенил-3-(4-бромфенил)формазан **2.7а** не образовывался даже в следовых количествах (схема 2.3). Стоит отметить, что в качестве электрофилов были апробированы не только диазоний тозилаты, но и хлориды и тетрафторобораты, и во всех случаях мы не наблюдали образование формазана **2.7а**.

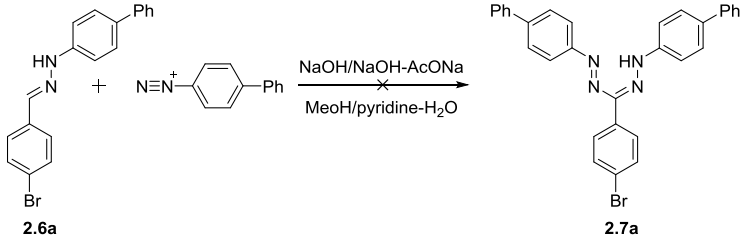
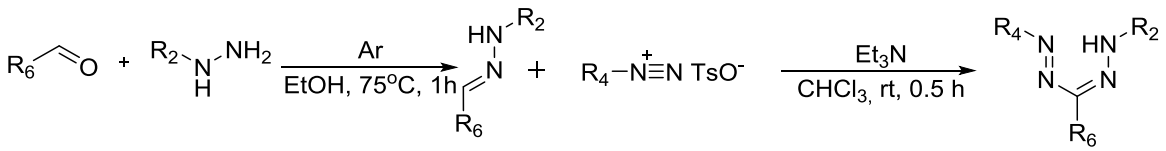


Схема 2.3. Синтез формазана **2.7а** с использованием первого типа методов

Использование второй группы методов позволило решить эту проблему. Большая растворимость арендиазоний тозилатов в органических растворителях позволила нам также предельно упростить процедуру очистки целевых формазанов (Таблица 2.5) в сравнение с использованием арендиазоний хлоридов.

Таблица 2.5. Синтез 1,3,5-замещенных формазанов с использованием АДТ



№	R_2	R_6	R_4	Выход **2.6**, %	Выход **2.7**, %
1		Br		80 (**2.6а**)	64 (**2.7а**)
2		I		81 (**2.6б**)	57 (**2.7б**)
3		I		81 (**2.6в**)	62 (**2.7в**)
4			I	79 (**2.6г**)	65 (**2.7г**)
5		I		83 (**2.6д**)	68 (**2.7д**)
6		I		80 (**2.6е**)	70 (**2.7е**)
7			I	85 (**2.6ж**)	66 (**2.7ж**)
8			COOH	85 (**2.6ж**)	75 (**2.7и**)

После дробного добавления АДТ в сухом виде к основному раствору гидразонов **2.6** в хлороформе образовывался целевой формазан **2.7**, после растворитель отгоняли до минимального объема, добавляли охлажденный этанол (-20°C) и выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодным этанолом (-20°C). Согласно данным ЯМР и элементного анализа в результате синтеза получались чистые вещества, не требующие дальнейшей очистки, что показывает практическую значимость разработанного метода.

Вердазильные радикалы синтезируются из формазанов двумя путями: через взаимодействие с альдегидами алифатического ряда, либо через алкилирование с последующей циклизацией. Второй метод обеспечивает широкий диапазон возможных реагентов и обычно большие выходы [56], в связи с этим он был выбран как основной.

Изучение литературных данных показало, что один и тот же набор реагентов в приблизительно идентичных соотношениях дают разные времена реакции и разные выходы целевых соединений [56, 87]. A.R. Katritzky предположил следующий механизм синтеза 3-арил-

вердазилов, проходящий через алкилирование с последующей циклизацией и окислением кислородом воздуха [56]. Мы предположили, что на стадии N-алкилирования формазанов алкилгалогенидами основную роль играет процесс образования формазаната бария **2.11** (схема 2.4, стадия 1), который вступает в реакцию алкилирования с большей скоростью, нежели исходный формазан **2.7**.

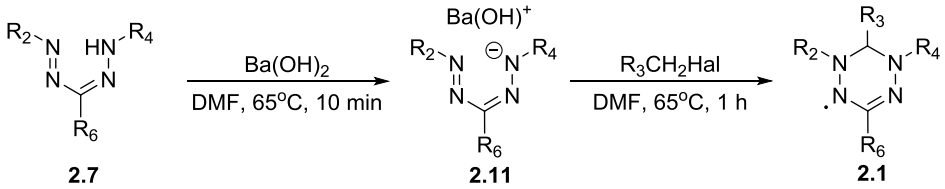


Схема 2.4. Механизм реакции формазанов **2.7** с алкилгалогенидами через промежуточное образование формазанат-аниона **2.11**

Действительно, при нагревании формазанов в растворе ДМФА в присутствии $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ наблюдается изменение цвета раствора с красно-фиолетового на черно-фиолетовый, после охлаждения раствора до комнатной температуры цвет сохраняется, а значит, данный процесс не является проявлением термохромизма, а свидетельствует об образовании соли бария и формазана. Нами было предложено назвать эту стадию – стадией активации формазана. При добавлении к активированному раствору формазана 1.1 эквивалента бромистого бензила при нагревании, то за 50 минут цвет раствора менялся сначала быстро на оранжевый, что свидетельствует об алкилировании формазана, а затем на зеленый – цвет вердазильных радикалов типа **2.1** (схема 2.4). Результаты синтеза вердазильных радикалов представлены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6. Результаты синтеза 2,3,4,6-замещенных вердазильных радикалов **2.1**

R_2	R_6	R_4	R_3	Выход **2.1**, %
	Br			91 **(2.1а)**
	I			89 **(2.1б)**
	I			90 **(2.1в)**
		I		88 **(2.1г)**
	I			92 **(2.1д)**
	I			89 **(2.1е)**
		I		90 **(2.1ж)**
		COOH		92 **(2.1и)**

Стоит отметить, что если в качестве алкилирующего агента использовался MeI, то это также приводило к успешному формированию вердазильных радикалов с высокими выходами, в которых R_3 = H, но данные соединения обладали меньшей стабильностью в сравнении с соединениями с R_3 = Ph. Вероятно, это связано с объемным экранированием вердазильного кольца за счет фенильного кольца R_3, который располагается практически перпендикулярно плоскости и блокирует атаку по неспаренному электрону сверху (рисунок 2.7), поэтому работы по дальнейшему использованию метил иодида нами было решено не проводить.

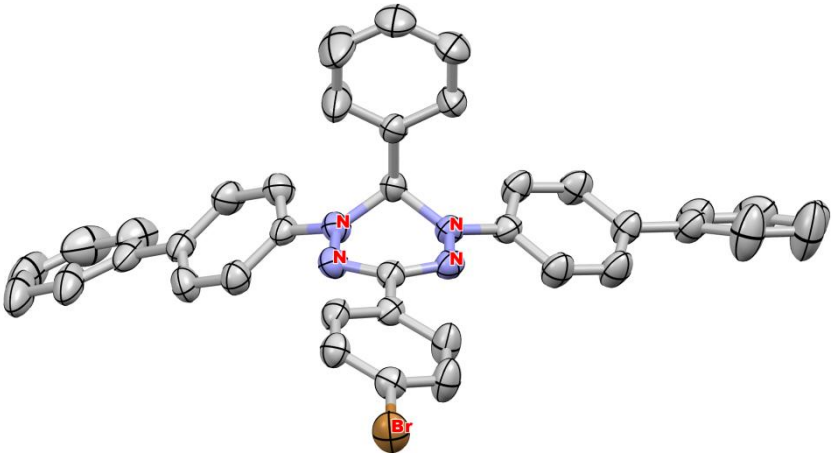


Рисунок 2.7.Кристаллическая структура **2.1а**

Полученные соединения **2.1** были подвергнуты физико-химическим исследованиям методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Характеристики сверхтонкого расщепления неспаренного электрона на гетероциклическом ядре были близки для всех полученных соединений **2.1**. Мы наблюдали эквивалентность (в пределах экспериментальной погрешности) всех 4 атомов азота с константами расщепления около 5.4 Гс и g-фактором 2.0003 (рисунок 2.8), что соответствует данным, приведенным в литературе [59].

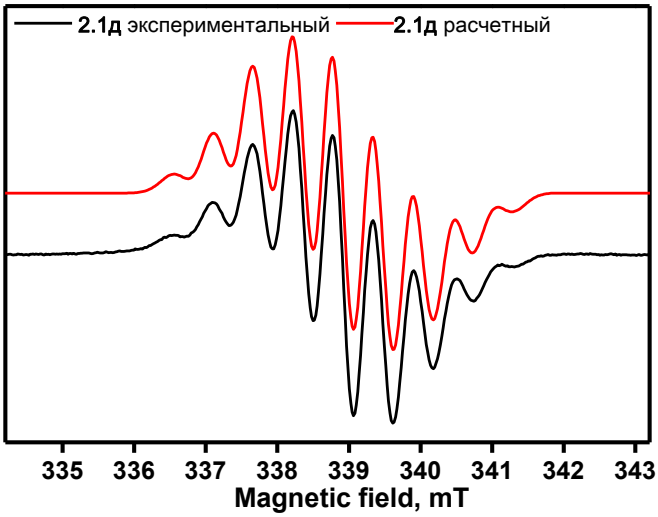


Рисунок 2.8. ЭПР-спектры (экспериментальный и теоретический) вердазильных радикалов **2.1** (на примере **2.1д**), полученные в обескислороженном толуоле в X-band диапазоне.

Электрохимические исследования радикалов **2.1** с использованием потенциостата в сочетании с трехэлектродной ячейкой в растворах безводного хлористого метилена демонстрировали два окислительно-восстановительных процесса, характерных для вердазильных радикалов [72]. Диапазоны Red-Ox процессов соответствовали ожидаемым, а отсутствие побочных процессов являлось дополнительным доказательством чистоты получаемых радикалов (рисунок 2.9). Спектральные характеристики (ЭПР и ЦВА) приведены в следующем разделе, графические данные размещены в экспериментальной части.

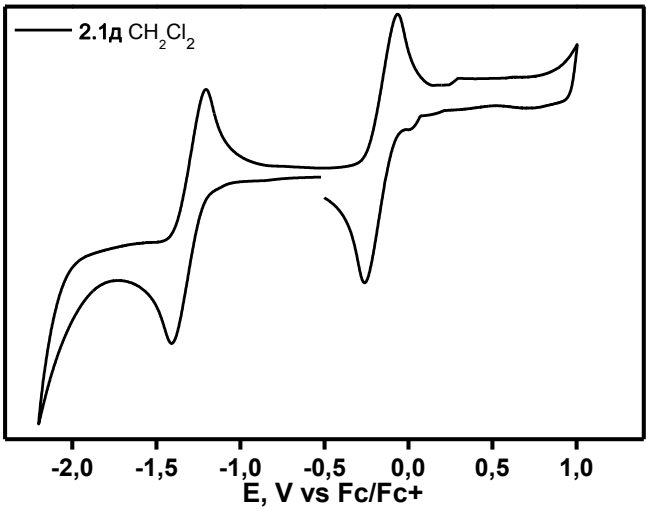


Рисунок 2.9. Циклическая вольтамперограмма радикала **2.1д** в растворе 0.1 М Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 в качестве электролита (скорость развертки 100 мВ/с)

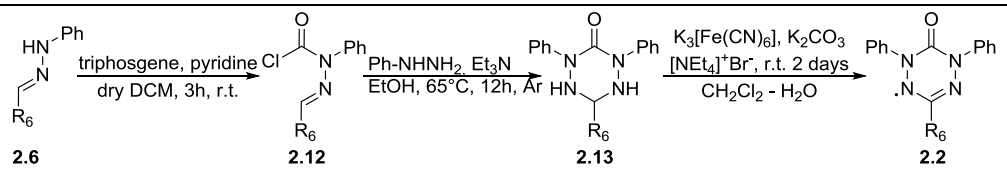
Таким образом, нам удалось получить серию вердазильных радикалов, содержащих бром-, йод-, и карбоксильные заместители в бензольных кольцах с высокими выходами и высокой чистотой, что подтверждалось методами элементного анализа, ЭПР и циклической вольтамперометрией. Важным преимуществом разработанного метода является высокий выход, достигаемый при использовании лишь 10% избытка алкилирующего агента (обычно используют 2-3 кратный избыток) и небольшого количество соединений бария (загрузка уменьшается в 2-6 раз по сравнению с опубликованными работами) с сохранением короткого времени реакции.

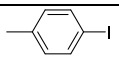
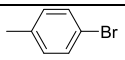
2.5 Изучение взаимодействия вердазильных радикалов различных типов с комплексами палладия[3]

Цель нашего исследования – осуществление модификации вердазильных радикалов по реакциям кросс-сочетания уже затрагивалась в литературе: группа P. Kaszyński осуществляла эксперименты по вовлечению 3-оксовердазилов в реакции Сузуки и Негиши, но их эксперименты оказались неудачными и в результате образовывались или неразделимые смеси продуктов неизвестного строения, или наблюдалось полное отсутствие реакции [153]. И только лишь недавно группа D. Brook осуществила функционализацию галоген-содержащих 3-оксовердазилов по реакции Сузуки [107]. Авторы последней работы отмечали, что существует вероятность негативного влияния локализации орбитали неспаренного электрона на реакционном центре на протекание реакции, что и объясняет неудачи первых экспериментов. Также было сделано предположение, что высокая электрохимическая активность радикалов в сочетании с комплексообразующими свойствами затрудняют или полностью блокируют каталитически цикл в определенных случаях. Несмотря на логичность предположения, никаких убедительных доказательств не было представлено. В связи с этим нами было решено подвергнуть детальному анализу механизм реакций кросс-сочетания с участием вердазильных радикалов: рассмотреть каждую из стадий кросс-сочетания индивидуально, выделить в индивидуальном виде ключевые интермедиаты, оценить скорости протекания каждой из стадий.

Полученный ряд вердазильных радикалов **2.1** был недостаточен для полноты исследования, поэтому нами было решено дополнить круг исследуемых соединений 3-оксовердазилами **2.2** также содержащими галогенарены в качестве заместителей. Синтез вердазильных радикалов **2.2** был осуществлен на основе известной литературной методики [154] с использованием гидразонов, полученных при синтезе 3-фенилфердазилов (Таблица 2.7).

Таблица 2.7. Получение йод- и бром-содержащих 3-оксовердазильных радикалов **2.2**



№	R_6	Выход **2.12**, %	Выход **2.13**, %	Выход **2.2**, %
1		83 (**2.12а**)	86 (**2.13а**)	85 (**2.2а**)
2		80 (**2.12б**)	82 (**2.13б**)	90 (**2.2б**)
3		80 (**2.12в**)	78 (**2.13в**)	90 (**2.2в**)

[3] Работа выполняясь совместно с к.х.н. Мостовичем Евгением Алексеевичем (НГУ)

Как и в случае 3-фенил-вердазилов **2.1** исходными соединениями для получения 3-оксо-вердазилов являются гидразоны **2.6**. Формирование цикла происходит через первоначальное хлоркарбамоилирование с использованием трифосгена в основных условиях, в результате чего нами были получены α-хлоркарбамоил-гидразоны **2.12**. Последующая циклизация с фенилгидразином приводит к образованию 2,4,6-замещенных-1,2,4,5-тетразинан-3-онов **2.13**.

На последней стадии синтеза проводили реакцию окисления полученных тетразинан-3-онов **2.13а–2.13в** в вердазильные радикалы **2.2а–2.2в**. Это наиболее проблематичная стадия, так как для каждого типа радикалов существуют свои методы окисления. Поэтому нами был проведен подбор наиболее эффективной системы окисления. В качестве субстрата использовали 2,4-дифенил-6-(3-иодофенил)-1,2,4,5-тетразинан-3-он **2.13а.**

В первом случае в качестве окислителя был использован тетраацетат свинца (IV) [107]. К суспензии исходного тетразинан-3-она в хлористом метилене в течение 15 минут добавляли окислитель (1 экв.). Целевой продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент гексан-CH_2Cl_2 1:1). Выход продукта **2.2а** составлял 50%, что на наш взгляд является недостаточным.

Вторая система подразумевала использование в качестве окислителя периодат натрия. К тетразинан-3-ону в хлористом метилене добавляли растворенный в воде периодат натрия (1.1 экв.), дополнительно в качестве катализатора межфазного переноса использовали $Et_4NBr{\cdot}H_2O$ [153]. Через 12 часов после начала реакции образования целевого продукта не наблюдалось.

В третьей системе в качестве окислителя выступал гексацианоферрат (III) калия. К раствору тетразинан-3-она в хлористом метилене в присутствии катализатора межфазного переноса $Et_4NBr{\cdot}H_2O$ добавляли $K_3[Fe(CN)_6]$ (6 экв.) в водном растворе карбоната калия [65]. Реакционная масса интенсивно перемешивалась для эффективного межфазного обмена в течение двух дней. После окончания реакции целевой продукт выделяли экстракцией с последующей колоночной хроматографией (элюент гексан-CH_2Cl_2 = 1:1). Выход радикала **2.2а** оказался высоким (90%), следовательно, данная система может считаться оптимальной для данного типа вердазилов. Идентичная процедура была применена и для остальных тетразенан-3-онов **2.13б** и **2.13в**, и в результате мы получили серию 3-оксо-вердазильных радикалов **2.2а-2.2в**, имеющих галоген-содержащие заместители.

Первой стадией любого кросс-сочетания является окислительное присоединение галогенаренов к ноль-валентному палладию. И этот процесс, в частности, для присоединения арил-иодидов к тетракис(трифенилфосфин)палладий (0) известно и изучено достаточно подробно [155, 156]. Литературные данные указывают на то, что присоединение арил-иодидов происходит достаточно быстро и при комнатной температуре с количественным образованием

аддукта. Так как существуют различия между типами вердазильных радикалов **2.1** и **2.2**, мы поставили перед собой задачу сравнить между собой реакционную способность 3-арилвердазилов на примере радикала **2.1е** и 3-оксовердазилов на примере радикала **2.2б**. При комнатной температуре полная конверсия радикала **2.1е** была достигнута за 4 часа, в то время как 3-оксовердазил **2.2б** прореагировал за 2 часа, и в обоих случаях нами были получены соответствующие аддукты **2.14б** и **2.14д** с практически количественными выходами (Таблица 2.8, Опыт 2, 6). Важно отметить, что «классические» арил-иодиды реагируют на порядок быстрее (от 5 до 30 минут) [155, 156]. Это свидетельствует о том, что вердазильные радикалы значительно уступают «классическим» арил-иодидам в реакционной способности в реакциях кросс-сочетания. С целью ускорения реакции мы увеличили температуру до 65°C, что привело к снижению времени конверсии до 1 часа для 3-фенилвердазилов **2.1д**, **2.1е** (Таблица 2.8, Опыты 1, 3) и 30 минут для 3-оксовердазилов **2.2а, 2.2б** (Таблица 2.8, Опыты 5,7).

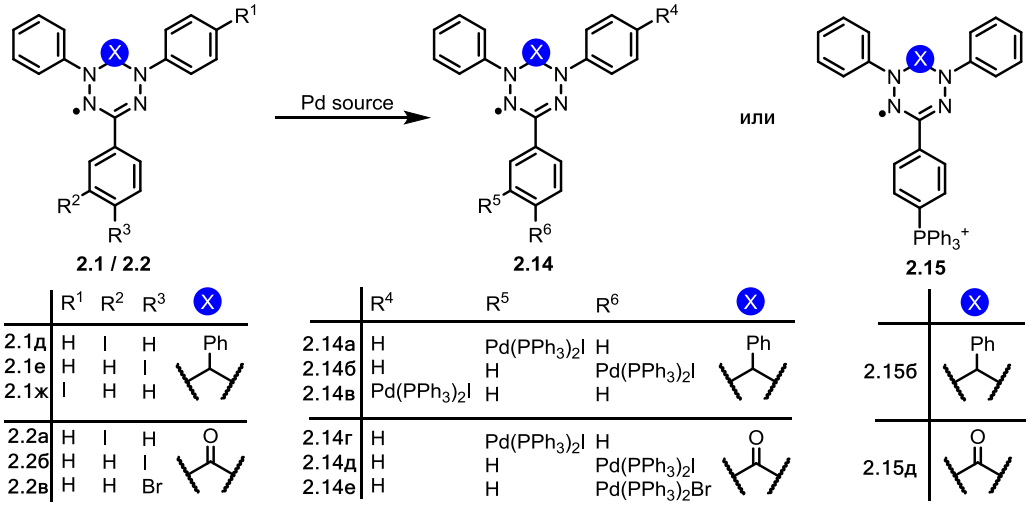


Схема 2.5. Взаимодействие галоген-содержащих вердазильных радикалов **2.1** и **2.2** с соединениями палладия

Промежуточное время реакции было зафиксировано для 3-фенилвердазила **2.1ж**, который оказался активнее других 3-фенилвердазилов. Для него аддукт **2.14в** образовался за 40 минут. Уменьшение времени окислительного присоединения в случае радикала **2.1ж** нами было объяснено влиянием SOMO, локализующейся на реакционном центре и ускоряющей процесс присоединения. Этот результат противоречит выводам, сделанным в предыдущих работах, где указывалось на негативное влияние SOMO на реакции кросс-сочетания [107, 153]. Что же касается бром-содержащего 3-оксо-вердазила **2.2в**, то в аналогичных условиях он реагирует намного медленнее и с меньшей конверсией исходного радикала, величина которой не превышает 59%, а выход палладиевого аддукта не превышал 39% после 24 часов (Таблица 2.8, Опыты 8 – 10). Стоит также отметить, что добавление основания, такого как триэтиламин, приводит к деструкции палладий-вердазилов (Таблица 2.8, Опыт 11).

Если в качестве исходного палладиевого комплекса был использован бис-(трифенилфосфин) палладий (II) дихлорид, то во всех случаях наблюдалось протекание побочной реакции, в результате которой радикал не разрушался, но и не образовывался продукт окислительного присоединения (Таблица 2.8, Опыты 12, 13). Строение продукта однозначно не удалось установить, но согласно данным масс-спектрометрии высокого разрешения это соединение следует отнести к продукту нуклеофильного замещения галогена на трифенилфосфин с образованием фосфониевой соли **2.15**. Косвенно это подтверждается тем, что контрольный эксперимент в отсутствие соединений палладия и добавкой K_2CO_3 привел к аналогичным соединениям, но за большее время (Таблица 2.8, Опыты 14,15).

Проведенные эксперименты демонстрируют, что все йод-содержащие вердазильные радикалы способны осуществлять первую стадию кросс-сочетания – окислительное присоединение, при этом образование аддуктов идет фактически с количественным выходом. Бром-содержащий вердазильный радикал оказался малореакционноспособным, что частично находит подтверждение в работе, посвященной реакции Сузуки [107].

Для палладий-вердазильных соединений **2.14г-2.14е** нам удалось установить кристаллическую структуру с использованием метода рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.10). С точки зрения твердофазной упаковки полученные нами вещества не отличаются от других палладий-ароматических соединений [157, 158] по конфигурации палладиевого фрагмента: длинны связей и валентные углы отличаются на незначительные величины. Идентичной является также транс-конфигурация палладиевого фрагмента.

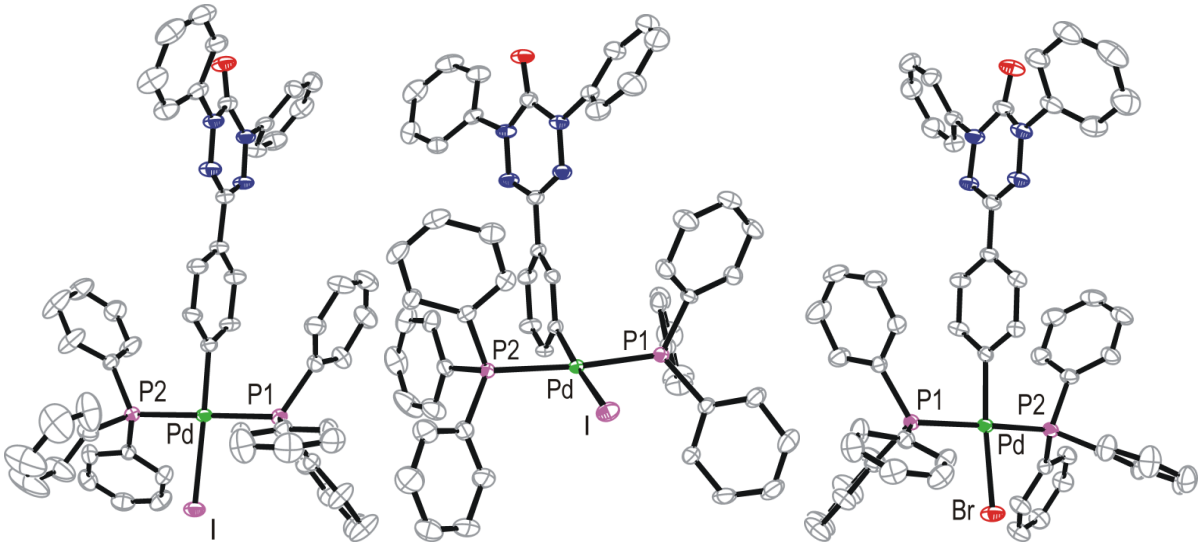


Рисунок 2.10. Кристаллическая структура соединений **2.14г** (слева), **2.14д** (по центру), **2.14е** (справа).

Таблица 2.8. Результаты реакций окислительного присоединения вердазильных радикалов к соединениям палладия [а]

Опыт	Исходное соединение/ продукт	Растворитель	[Pd]	Температура,°C	Время, час	Выход, % [б]	Конверсия **2.1/2.2**, %
1	**2.1д/2.14а**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	1	91	>95
2	**2.1е/2.14б**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	23	4	85	>95
3	**2.1е/2.14б**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	1	90	>95
4	**2.1ж/2.14в**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	0.7	89	>95
5	**2.2а/2.14г**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	0.5	89	>95
6	**2.2б/2.14д**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	23	2	86	>95
7	**2.2б/2.14д**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	0.5	92	>95
8	**2.2в/2.14е**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	6	5	25
9	**2.2в/2.14е**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	12	25	45
10	**2.2в/2.14е**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	24(48)	39(39)	59(61)
11[в]	**2.1е/2.14б**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_4$	65	1	следы	>95
12[г]	**2.1е/2.14б**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	65	2	91% **2.15б**	>95
13[г]	**2.2б/2.14д**	ТГФ	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	65	2	88% **2.15д**	>95
14[г]	**2.1е/2.15б**	ТГФ	-	65	12	78% **2.15б**	≈85
15[г]	**2.2б/2.15д**	ТГФ	-	65	12	79% **2.15д**	≈85

[а] Условия реакции: вердазильный радикал (0.1 ммоль) и $Pd(PPh_3)_4$ (0.1 ммоль) были растворены в 5 мл ТГФ, смесь была немедленно обескислорожена методом Freeze-Pump-Thaw, а затем помещалась в масляную баню с соответствующей температурой; протекание реакции контролировали методом ТСХ; [б] указаны препаративные выходы; [в] эксперимент с добавкой NEt_3; [г] только продукт нуклеофильного замещения **2.15** был обнаружен в результате реакции.

При исследовании полученных соединений методом электронного парамагнитного резонанса (Рисунок 2.11) в сравнении с исходными радикалами наблюдались значительные изменения в константах сверхтонкого взаимодействия (Таблица 2.9)

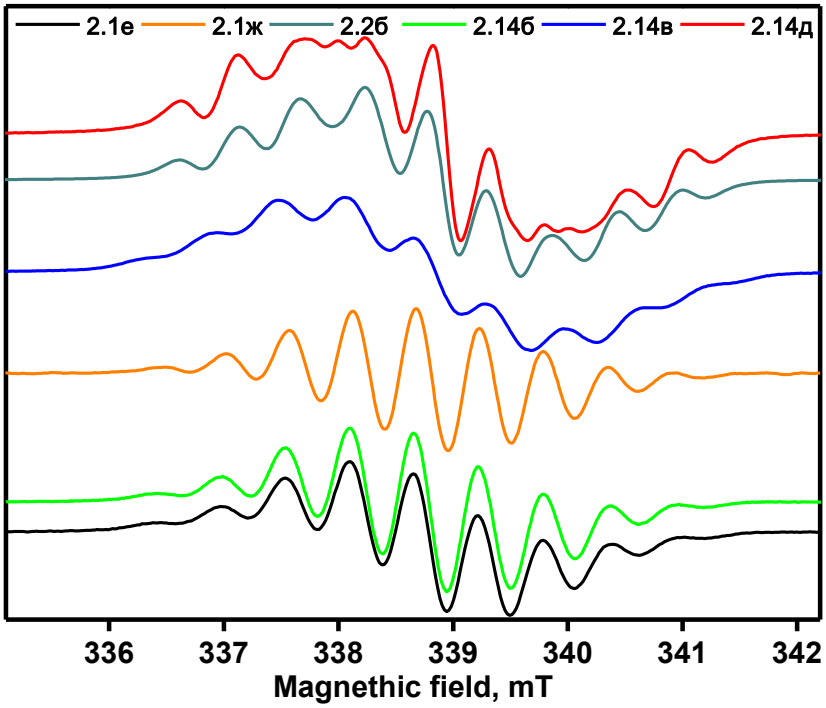


Рисунок 2.11. Спектры ЭПР для соединений: **2.1е** (черный), **2.14б** (зеленый), **2.1ж** (оранжевый), **2.14в** (синий), **2.2б** (серый), **2.14д** (красный), полученные в обескислороженном толуоле

Величины констант для атомов N-1 и N-5 увеличиваются на 0.25 – 0.4 Гс для соединений **2.14а, 2.14б, 2.14а-2.14в** в сравнении с исходными радикалами **2.1д, 2.1е, 2.2а-2.2в** (Таблица 2.9). В то же самое время константы сверхтонкого расщепления на атомах N2, N4 уменьшаются на 0.1 – 0.15 Гс, что свидетельствует о значительном влиянии палладиевого фрагмента на электронную плотность в гетероцикле. Еще большее влияние палладиевого фрагмента было обнаружено в случае соединения **2.14в**, где константа расщепления для N-2 увеличилась на 1.7 Гс в сравнение с исходным радикалом **2.1ж** (Таблица 2.9). Мы связываем это с наличием SOMO орбитали на данном заместителе, а значит, возникает большее сопряжение между вердазильным циклом и палладием, что опять же согласуется с полученными результатами экспериментов.

Таблица 2.9. Значение параметров ЭПР для соединений **2.1д, 2.1е, 2.1ж**, **2.2а-2.2в, 2.14а – 2.14е**

	2.1д	**2.14а**	**2.1е**	**2.14б**	**2.1ж**	**2.14в**	**2.2а**	**2.14г**	**2.2б**	**2.14д**	**2.2в**	**2.14е**
g-factor	2.0034	2.0033	2.0033	2.0035	2.0038	2.0038	2.0039	2.0038	2.0039	2.0038	2.0039	2.0038
a_{N1}, Гс	5.41	5.72	5.48	5.75	5.35	5.40	6.10	6.52	6.15	6.40	6.13	6.40
a_{N2}, Гс	5.41	5.25	5.48	5.25	5.36	7.06	4.59	4.42	4.59	4.36	4.60	4.35
a_{N4}, Гс	5.41	5.25	5.48	5.25	5.36	5.40	4.59	4.42	4.59	4.36	4.60	4.35
a_{N5}, Гс	5.41	5.72	5.48	5.75	5.35	5.40	6.10	6.52	6.15	6.40	6.13	6.40

Электрохимические исследования свойств продуктов окислительного присоединения **2.14а – 2.14е** в сравнении с исходными радикалами **2.1д – 2.1ж, 2.2а – 2.2в** были сделаны с помощью циклической вольтамперометрии в растворах хлористого метилена в трехэлектродной ячейке (Рисунок 2.12).

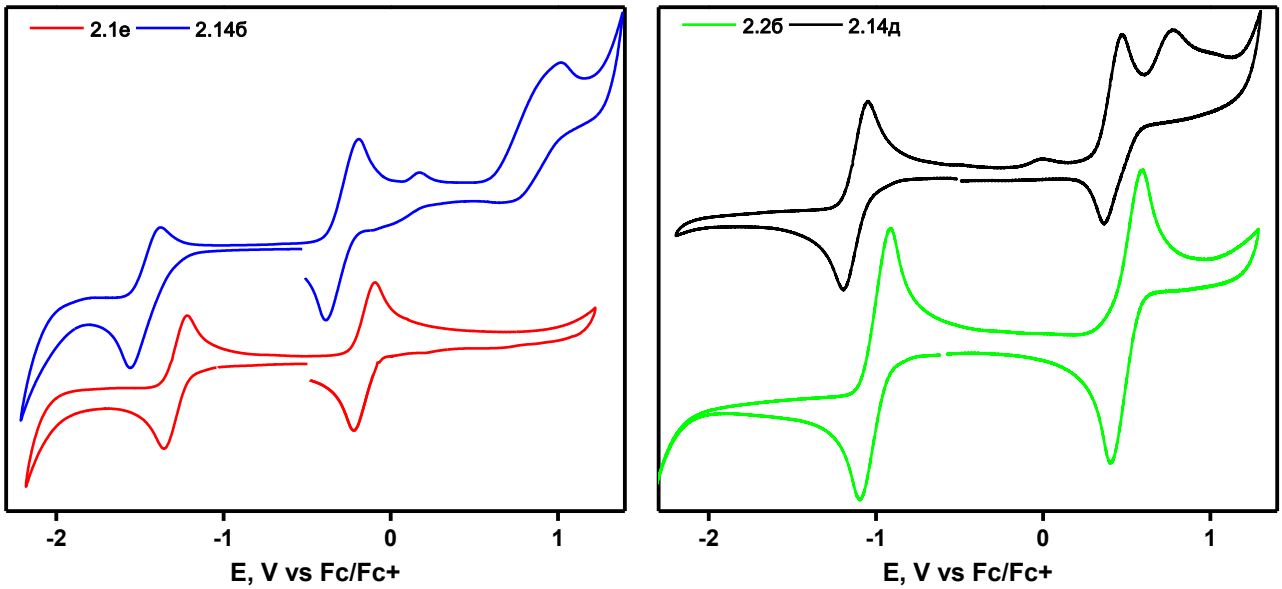


Рисунок 2.12. Циклические вольтамперограммы соединений **2.1е** (красная), **2.14б** (синяя), **2.2б** (зеленая), **2.14д** (черная) в CH_2Cl_2 (100 мВ/с, 0.1 М Bu_4NPF_6 в качестве электролита).

Для вердазильных радикалов обоих типов характерно наличие двух окислительно-восстановительных процессов, соответствующих превращению радикала в катионную и анионную формы [72]. При добавлении палладия в структуру радикала происходил сдвиг потенциала в анодную область, как для процесса окисления, так и для процесса восстановления в сравнении с исходными соединениями **2.1д, 2.1е, 2.1ж**, **2.2а-2.2в** (Таблица 2.10). Такой сдвиг свидетельствует о донорном влиянии палладиевого фрагмента по отношению к вердазильному циклу [72]. Дополнительный необратимый окислительный процесс был обнаружен для палладий-вердазилов **2.14а – 2.14д**, который по-нашему мнению соответствует редокс процессам с участием палладиевого фрагмента (Таблица 2.10). Для 3-оксовердазилов этот процесс происходил при потенциале около 0.75 В относительно ферроцена, а для 3-фенилвердазилов – в области 1.05 В (Рисунок 2.10). Для бром-содержащего интермедиата аналогичный процесс не был найден, и мы полагаем, что величина потенциала этого процесса превышают 1.3 В и мы не можем наблюдать его из-за ограничений электрохимической ячейки.

Таблица 2.10. Электрохимические параметры исходных вердазильных радикалов **2.1д, 2.1е, 2.1ж**, **2.2а-2.2в** и их палладиевых производных **2.14а – 2.14е** [а]

Соединение	$E_{Red}^{1/2}$, V	$E_{Ox}^{1/2}$, V	Соединение	$E_{Red}^{1/2}$, V	$E_{Ox1}^{1/2}$, V	$E_{Ox2}^{1/2}$, V
2.1д	-1.31	-0.16	**2.14а**	-1.44	-0.25	1.07[б]
2.1е	-1.29	-0.16	**2.14б**	-1.47	-0.29	1.02[б]
2.1ж	-1.23	-0.16	**2.14в**	-1.47	-0.33	1.10[б]
2.2а	-1.01	0.51	**2.14г**	-1.17	0.45	0.69[б]
2.2б	-1.01	0.50	**2.14д**	-1.12	0.42	0.78[б]
2.2в	-0.98	0.50	**2.14е**	-1.15	0.42	-

[а] Потенциалы приведены относительно потенциала окисления ферроцена. [б] Необратимый процесс, приведено значение потенциала катодного процесса.

Далее с полученными палладий-вердазилами **2.14б** и **2.14д** были проведены эксперименты по их взаимодействию с фенилацетиленидом меди (CuI брался в каталитических количествах, 20% мольных) в тетрагидрофуране с добавлением триэтиламина при комнатной температуре (Схема 2.6). Как в случае 3-фенилвердазильного производного **2.14б**, так и в случае 3-оксовердазильного производного **2.14д** наблюдалось быстрое взаимодействие с фенилацетиленом с образованием этинильных производных **2.16б** и **2.16д** с высокими выходами. Этот эксперимент показывает, что стадия трансметаллирования и восстановительное элиминирования в случае вердазильных радикалов – это быстрые процессы, а окислительное присоединение – лимитирующая стадия в каталитическом цикле реакции Соногашира. В тоже время для диамагнитных арил-иодидов известно, что трансметаллирование является лимитирующей стадией [159].

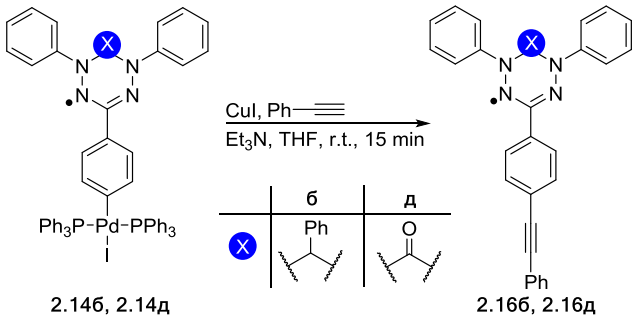


Схема 2.6. Реакции палладий-вердазильных радикалов **2.14б** и **2.14д** с фенилацетиленом

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных мы можем сделать следующие вывод о том, что реакция Соногашира осуществима для вердазильных радикалов обоих типов **2.1** и **2.2**. Важно также отметить, что в отличие от широко известного протокола, где используются катализаторы на основе палладия (II), для кросс-сочетания радикалов приемлемы только катализаторы на основе палладия (0). Исследования механизма

реакции показало, что стадия окислительного присоединения проходит медленнее, чем все остальные, и ее скорость зависит от природы радикала: 3-оксовердазилы более реакционноспособны. Важно, что полученные нами палладий-вердазилы **2.14** можно использовать в модификации этинил-содержащих молекул без применения катализатора, в том случае, если требуется быстрая модификация, а ценность конечных молекул превышает стоимость катализатора.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker AC-300, Bruker Avance III TM 400, Bruker AV 400 и Bruker DRX-500, внутренний стандарт – ТМС (0 м.д.), растворитель указан в тексте. Температура плавления определялась на приборе Melting point system MP50 (Mettler Toledo). Элементный анализ проводился на приборе Euro EA 3000 (EuroVector) в конфигурации CHNS. Спектры поглощения записывались на двулучевом спектрофотометре Specord 250 PLUS (Analytik Jena). Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Thermo Fisher Scientific LC-MS LTQ-Orbitrap Velos с ионизацией электрораспылением (ESI), а также Bruker micrOTOF-Q с ионизацией электрораспылением (ESI). Контроль над ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТсХ-П-А-УФ и Macherey-Nagel Alugram® Xtra SIL G/UV_{254}. Детектирование хроматограмм проводили с помощью хроматоскопа с длинной волны 270 нм, непосредственным наблюдением окрашенных пятен.

Циклическая вольтамперометрия проводилась с использованием потенциостата/гальваностата P-8nano (Элинс, Россия) в сочетании с трехэлектродной ячейкой Dr. Bob's Electrochemical Cell (Gamry). Трехэлектродная ячейка: рабочий – платиновый электрод (диаметр 3 мм), противоэлектрод – платиновая проволока, электрод сравнения – Ag/AgCl. В качестве электролита использовался 0.1 М раствор тетрабутиламмоний гексафторофосфата (Bu_4NPF_6) в безводном и обескислороженном CH_2Cl_2. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен. Скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

Спектры ЭПР были записаны на приборе Bruker Elexsys ESP-580E X-band с резонатором ER 4118 X-MD5 и монокристаллическим LiF в качестве стандарта (g-фактор = 2.00229±0.00001) [160]. Мощность излучения 20 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.1 Гс. Спектры были получены в обескислороженных растворах веществ (Freeze-Pump-Thaw метод) с примерной концентрацией 5 ммоль/л в кварцевых ампулах с диаметром 5 мм.

Оптимизация геометрии формазана **2.10г** была проведена в газовой фазе с использованием density functional theory (DFT) и B3LYP-функционала [140, 141] с базисным набором def2-TZVP [142]. Оптимизированные геометрии изомеров 3-нитроформазанов приведены в Приложении А. Расчет возбужденных состояний был рассчитан с использованием TDDFT/B3LYP/def2-TZVP уровня теории в газовой фазе и растворе с использованием conductor-like screening model (COSMO) [143]. Диэлектрическая константа принята 4.7113 для $CDCl_3$. Все расчеты выполнены в программном пакете Gaussian 09 версии A.1 [161].

Рентгеноструктурные эксперименты для монокристаллов соединений **2.1а, 2.1б, 2.1г, 2.14г – 2.14е** проводили при комнатной температуре на дифрактометре Bruker Kappa APEX II

(Mo$K\alpha$-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Введена поправка на поглощение по программе SADABS [162]. Структуры расшифровали прямым методом по программе SHELXS-97[163, 164] и уточнили в анизотропно-изотропном (для H) приближении по программе SHELXL-97[163, 164]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели *наездника*. Поскольку локализовать растворитель, вошедший в кристаллы соединения **10**, не представляется возможным, нами была применена процедура SQUEEZ/PLATON [165, 166], чтобы исключить вклад растворителя в интенсивности, и проведено уточнение структуры без учета растворителя.

Файлы, содержащие координаты, углы и длины связей депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (**2.1а, 2.1б, 2.1г** CCDC № 1452172, 1452173, 1586609; **2.14г, 2.14д, 2.14е** CCDC № 1859578 – 1859580) и могут быть свободно получены по адресу https://www.ccdc.cam.ac.uk. Основные параметры эксперимента и уточнения приведены в Приложении Б.

Арендиазоний тозилаты были получены в соответствии с опубликованной методикой [131]. Методика получения 3-оксовердазилов основана на литературных данных [154] с соответствующей адаптацией под используемые субстраты.

Все используемые вещества были получены от коммерческих производителей (Sigma-Aldrich, Merck, Alfa Aesar) и использовались без предварительной очистки. Тетрагидрофуран был очищен от стабилизатора и обезвожен согласно литературной методике [167].

Типовая методика получения 3-нитроформазанов 2.10а-2.10и с использованием арендиазоний тозилатов и NaOH в качестве основания. Раствор $MeNO_2$ (109 мкл, 2 ммоль для **2.10а, 2.10б, 2.10д**, 218 мкл, 4 ммоль для **2.10в, 2.10г**) и NaOH (0.16 г, 4 ммоль) в 2 мл воды был дробно добавлен в течение 10 минут в раствор АДТ (4 ммоль) в 20 мл воды при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Перемешивание продолжали еще 10 минут, после чего выпавший осадок отфильтровывали и промывали 100 мл дистиллированной воды.

Типовая методика получения 3-нитроформазанов 2.10а–2.10и с использованием арендиазоний тозилатов и NaOAc в качестве основания. Раствор $NaOAc{\cdot}3H_2O$ (4.42 г, 32 ммоль) в 20 мл воды был добавлен к раствору АДТ (4 ммоль) в 10 мл воды при комнатной температуре. Далее $MeNO_2$ (для **2.10а** – 12 ммоль, 660 мкл; **2.10б** – 12 ммоль, 660 мкл; **2.10г** – 16 ммоль, 880 мкл; **2.10д** – 8 ммоль, 440 мкл; **2.10е** – 8 ммоль, 440 мкл; **2.10ж** – 8 ммоль, 440 мкл; **2.10и** – 8 ммоль, 440 мкл). После полной конверсии соли диазония (отрицательная проба аликвоты раствора на щелочной β-нафтол) выпавший осадок отфильтровывался и промывался 100 мл дистиллированной воды.

Типовая методика получения 3-нитроформазанов 2.10а–2.10н с использованием арендиазоний тозилатов, генерируемых из ароматических аминов, и NaOAc в качестве

основания. t-BuONO (715 мкл, 6 ммоль) и ароматический амин (4 ммоль) выли добавлены в уксуснокислый раствор (6 мл) p-TsOH (0.95 г, 5 ммоль). Полученную смесь перемешивали 5 – 30 минут до полной конверсии исходного амина (контроль методом ТСХ, гексан : этилацетат = 9:1). Далее к полученному раствору был добавлен раствор $NaOAc{\cdot}3H_2O$ (17.68 г, 130 ммоль) в 35 мл воды и $MeNO_2$ (55 мкл, 1 ммоль). Добавление $MeNO_2$ повторялось по 1 ммоль каждые 5 минут до полной конверсии соли диазония (отрицательная проба аликвоты раствора на щелочной β-нафтол). Итоговое количество $MeNO_2$ для: **2.10а** – 10 ммоль, 550 мкл; **2.10б** – 16 ммоль, 880 мкл; **2.10в** –28 ммоль, 1540 мкл; **2.10г** – 18 ммоль, 990 мкл; **2.10д** – 16 ммоль, 880 мкл; **2.10е** – 12 ммоль, 660 мкл; **2ж** – 8 ммоль, 440 мкл; **2.10и** – 16 ммоль, 880 мкл; **2.10к** – 30 ммоль, 1650 мкл; **2.10л** – 30 ммоль, 1650 мкл; **2.10м** - 24 ммоль, 1320 мкл; **2.10н** – 22 ммоль, 1210 мкл). Выпавший в результате реакции осадок отфильтровывался и промывался дистиллированной водой (150 мл). Формазаны **2.10г, 2.10д, 2.10л, 2.10м** были дополнительно переосаждены из 1,4-диоксана (20 мл) дистиллированной водой (200 мл).

3-нитро-1,5-фенилформазан (2.10а). Красно-оранжевый осадок. Выход 89%. Тпл=163°C; Тпл^{лит}=161°C [168]; ИК (KBr): 3118, 1553, 1355, 1339, 1284, 1074, 862, 755 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 7.42 (т, 2H, J = 7.2 Гц), 7.54-7.49 (м, 4H), 7.74 (д, 4H, J = 7.8 Гц), 15.3 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 120.1, 125.3, 129.9, 130.1, 146.3 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 450 нм (ε = 46650); 325 нм (ε = 24910); 263 нм (ε = 13720); 266 нм (ε = 16855).

3-нитро-1,5-(4-метилфенил) формазан (2.10б). Ярко-красный осадок. Выход: 89%. Тпл=163°C; Тпл^{лит}=160 – 162°C [169]; ИК (KBr): 3502, 2950, 1628, 1548, 1354, 1283, 1070, 867, 816 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 2.42 (с, 6H), 7.29 (д, 4H, J = 8.1 Гц), 7.62 (д, 4H, J = 8.4 Гц), 15.41 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 21.5, 119.9, 124.9, 130.4, 140.7, 144.1 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 462 нм (ε = 9780); 340 нм (ε = 6180); 272 нм (ε = 7425); 265 нм (ε = 7260).

3-нитро-1,5-(4-бутилфенил) формазан (2.10в). Темно-красный осадок. Выход: 81%. Тпл= 116°C; Тпл^{лит}=114 – 115°C [135]; ИК (KBr): 3437, 2956, 2927, 2856, 1549, 1458, 1384, 1286, 1180, 1044, 831, 780, 693, 609, 584, 468 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 0.94 (т, 6H, J = 7.3 Гц), 1.37 (дк, 4H, J_1 = 7.39 Гц, J_2 = 7.31 Гц), 1.63 (дт, 4H, J_1 = 7.52 Гц, J_2 = 7.54 Гц), 2.67 (т, 4H, J=7.7 Гц), 7.30 (д, 4H, J=8.21 Гц, C_3-H), 7.64 (д, 4H, J=8.23 Гц, C_2-H), 15.4 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 14.0, 22.4, 33.5, 35.6, 120.0, 129.9, 144.4, 145.6, 145.8 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 462 нм (ε = 18150); 339 нм (ε = 11945); 270 нм (ε = 9950); 261 нм (ε = 11295).

3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазан (2.10г). Изомеры были разделены колоночной хроматографией (элюент гексан : AcOH = 150:1). Темно-фиолетовый осадок для TASC конформации, темно-красный осадок для TSSC конформации. Общий выход: 82%. Вычислено для $C_{15}H_{15}N_5O_4$: C, 54.71; H, 4.59; N, 21.27. Найдено: C, 54.65; H, 4.55; N, 21.20. ИК (KBr): 3385, 1598, 1546, 1501, 1350, 1282, 1257, 1156, 1032, 826 см$^{-1}$.

TSSC изомер ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 3.89 (с, 6H), 7.00 (д, 4H, J = 9.0 Гц), 7.68 (д, 4H, J = 9.0 Гц), 15.45 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 55.5, 114.2, 124.8, 146.0, 147.0, 162.4 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 509 нм (ε = 36210); 365 нм (ε = 24060); 272 нм (ε = 16930).

TASC изомер ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 3.92 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 7.04 (д, 2H, J = 9.3 Гц), 7.34 (д, 2H, J = 9.6 Гц), 8.23 (д, 2H, J = 8.7 Гц), 8.33 (д, 2H, J = 9.3 Гц), 15.66 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 55.5, 114.1, 114.7), 124.5, 124.8, 146.3, 146.9, 147.0, 164.4 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 516 нм (ε = 1830); 382 нм (ε = 1640); 256 нм (ε = 1470).

3-нитро-1,5-(4-бромофенил) формазан (2.10д). Коралловый осадок. Выход: 80%. Тпл= 194 ^{o}C; Тпл^{лит}= 156 – 158 ^{o}C [169]; ИК (KBr): 3013, 1553, 1351, 1289, 1278, 1070, 1005, 824, 786 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 7.61 (д, 4H, J = 9.2 Гц), 7.65 (д, 4H, J = 9.1 Гц), 15.13 (s, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 121.5, 124.4, 133.2, 145.2, 142.4 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 461 нм (ε = 13810); 338 нм (ε = 7485); 237 нм (ε = 6770). Вычислено для $C_{13}H_9Br_2N_5O_2$: C, 36.56; H, 2.12; Br, 37.42; N, 16.40. Найдено: C, 36.45; H, 2.16; Br, 37.40; N, 16.42.

3-нитро-1,5-(4-цианофенил) формазан (2.10е). Красновато-коричневый осадок. Выход: 87%. Тпл= 205°C; ИК (KBr): 3430, 2228, 1550, 1508, 1361, 1336, 1287, 1232, 1005, 847 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.83 (д, 4H, J = 8.9 Гц), 7.87 (д, 4H, J = 8.9 Гц), 14.89 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 117.6, 129.1, 132.2, 145.7, 148.6 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 455 нм (ε = 18530); 316 нм (ε = 12885); 258 нм (ε = 14735); 241 нм (ε = 14750). Вычислено для $C_{15}H_9N_7O_2$: C, 56.43; H, 2.84; N, 30.71. Найдено: C, 56.42; H, 2.85; N, 30.69.

3-нитро-1,5-(4-нитрофенил) формазан (2.10ж). Ярко-красный осадок. Выход: 85%. Тпл= 207 ^{o}C; Тпл^{лит}= 202 ^{o}C [170]; ИК (KBr): 3116, 1555, 1517, 1341, 1279, 1224, 1111, 864 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.93 (д, 4H, J = 9.0 Гц), 8.42 (д, 4H, J = 8.9 Гц), 14.85 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 129.9, 132.5, 141.4, 146.6, 148.5 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 458 нм (ε = 11130); 311 нм (ε = 10085). Вычислено для $C_{13}H_9N_7O_6$: C, 43.46; H, 2.53; N, 27.29. Найдено: C, 43.61; H, 2.50; N, 27.34.

3-нитро-1,5-(4-(метоксикарбонил)фенил) формазан (2.10и). Бордовый осадок. Выход: 67%. Тпл=193°C; ИК (KBr): 3509, 2925, 2854, 1725, 1557, 1514, 1355, 1286, 1110, 854, 765 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 3.96 (с, 6H), 7.80 (д, 4H, J = 8.4 Гц), 8.18 (д, 4H, J = 8.8 Гц), 15.12 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 52.6, 120.0, 131.5, 131.6, 146.0, 149.2, 166.1 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 457 нм (ε = 12395); 320 нм (ε = 9295); 256 нм (ε = 11230). Вычислено для $C_{17}H_{15}N_5O_6$: C, 52.99; H, 3.92; N, 18.17. Найдено: C, 52.95; H, 3.90; N, 18.19.

3-нитро-1,5-(2-метилфенил) формазан (2.10к). Бордовый осадок. Выход: 72%. Тпл= 152°C; Тпл^{лит} = 153 – 154°C [169]; ИК (KBr): 3172, 1550, 1470, 1358, 1338, 1270, 1090, 860, 775, 750, 712 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 2.55 (с, 6H), 7.29 – 7.36 (м, 6H), 7.87 (д, 2H, J = 6.9 Гц), 14.31 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 18.3, 117.5, 127.6, 129.8, 130.9, 131.3,

145.3, 146.3 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 450 нм (ε = 46950); 332 нм (ε = 26050); 249 нм (ε = 18580). Вычислено для $C_{15}H_{15}N_5O_2$: C, 60.60; H, 5.09; N, 23.56. Найдено: C, 60.50; H, 5.07; N, 23.54.

3-нитро-1,5-(4-йодофенил) формазан (2.10л). Бордовый осадок. Выход: 71%. Тпл= 190°C; Тпл^{лит}= 161°C [171]; ИК (KBr): 3488, 1549, 1402, 1350, 1331, 1287, 1054, 1002, 821, 783 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.47 (д, 4H, J = 8.8 Гц), 7.84 (д, 4H, J=8.8 Гц), 15.1 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 100.3, 127.3, 133.5, 139.6, 145.8 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 470 нм (ε = 21820); 351 нм (ε = 12220); 241 нм (ε = 13135). Вычислено для $C_{13}H_9I_2N_5O_2$: C, 29.97; H, 1.74; I, 48.71; N, 13.44. Найдено: C, 30.04; H, 1.71; I, 48.79; N, 13.40.

3-нитро-1,5-[(1,1'-бифенил)-4-yl] формазан (2.10м). Бордовый осадок. Выход: 96%. Тпл= 173 °C; Тпл^{лит}= 168 – 170°C [169]; ИК (KBr): 3568, 2925, 2854, 1654, 1541, 1457, 1092, 799, 700, 469 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 7.4 (т, 2H, J = 6.9 Гц), 7.46 – 7.51 (м, 4H), 7.64 (д, 4H, J = 7.5 Гц), 7.73 (д, 4H, J = 8.1 Гц), 7.81 (д, 4H, J = 7.8 Гц), 15.8 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): 127.3, 127.6, 128.5, 129.0, 130.2, 135.2, 139.6, 139.8, 148.1 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 485 нм (ε = 39110); 362 нм (ε = 25195); 270 нм (ε = 39085). Вычислено для $C_{25}H_{19}N_5O_2$: C, 71.25; H, 4.54; N, 16.62. Найдено: C, 71.15; H, 4.51; N, 16.69.

3-нитро-1,5-(4-(фенилдиазенил)фенил) формазан (2.10н). Черный осадок. Выход: 58%. Тпл = 193°C; ИК (KBr): 3401, 2926, 2853, 1549, 1385, 1282, 1230, 848, 769, 687 см$^{-1}$. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): δ 7.50 – 7.55 (м, 6H), 7.90 – 7.98 (м, 8H), 8.08 (д, 4H, J = 8.4 Гц), 15.4 (с, 1H, NH) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 122.8, 123.3, 124.2, 126.2, 129.3, 132.4, 152.1, 152.6, 153.8 м.д. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 509 нм (ε = 22610); 363 нм (ε = 24800); 323 нм (ε = 26020). Вычислено для $C_{25}H_{19}N_9O_2$: C, 62.89; H, 4.01; N, 26.40. Найдено: C, 62.93; H, 4.02; N, 26.32.

Методика синтеза [1,1'-бифенил]-4-ил гидразина 2.5а. В 40 мл концентрированной соляной кислоты было растворено ([1,1'-бифенил]-4-ил)амина (2.03 г, 12 ммоль). Смесь была охлаждена до 0°C на ледяной бане, затем к ней был дробно добавлен раствор $NaNO_2$ (0.966 г, 14 ммоль) в 5 мл воды. Перемешивание при 0°C продолжали до исчезновения исходного амина. Исчезновение амина контролировалось методом ТСХ (элюент гексан : EtOAc = 9 : 1). К образовавшемуся раствору арендиазоний хлорида был дробно добавлен раствор $SnCl_2$•$2H_2O$ (8.136 г, 36 ммоль) в 120 мл концентрированной HCl. Смесь продолжали перемешивать при 0°C до исчезновения соли диазония в реакционной массе. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (100 мл), затем влажный осадок был перенесен в стакан, к нему при перемешивании добавили 30 мл 20М водного раствора NaOH, после чего осадок меняет цвет с белого на бледно-желтый. Осадок снова отфильтровали, промыли водой (50 мл) и высушили на воздухе. Гидразин был отделен от соединений олова этанолом (2×50 мл) горячим фильтрованием. Гидразин был осажден из раствора этанола водой (300 мл), отфильтрован и высушен на воздухе. Выход: 1.636 г, 74%. Тпл = 136.5°C. Тпл^{лит} = 135 – 136°C [172]. ^{1}H ЯМР

(ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 6.86 (д, 2H, *J* = 8.7 Гц), 7.22 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.34 – 7.41 (м, 2H), 7.44 (д, 2H, *J* = 8.7 Гц), 7.55 (д, 2H, *J* = 8.4 Гц) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 112.0, 125.6, 125.9, 127.0, 128.6, 128.9, 140.7, 152.0 м.д. Вычислено для $C_{12}H_{12}N_2$: C, 78.23; H, 6.57; N, 15.21. Найдено: C, 78.33; H, 6.55; N, 15.12.

Методика синтеза [1,1'-бифенил]-4-диазоний тозилата. t-BuONO (900 мкл, 7.5 ммоль) и ([1,1'-бифенил]-4-ил)амин (1.015 г, 6 ммоль) был добавлен в раствор 4-толуолсульфокислоты (1.425 г, 7.5 ммоль) в 12 мл «ледяной» уксусной кислоты при непрерывном перемешивании. Полученный раствор перемешивался в течение 30 минут до исчезновения исходного амина. Исчезновение амина контролировалось методом ТСХ (элюент гексан : EtOAc = 9 : 1). После окончания реакции АДТ был осажден диэтиловым эфиром, выпавший маслообразный продукт кристаллизовался выдерживанием при -20°C под слоем эфира. После чего кристаллический продукт отфильтровывался и промывался эфиром до исчезновения следов уксусной кислоты. Бледно-желтый осадок, Тпл = 119 °C. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ 2.25 (с, 3H), 7.10 (д, 2H, *J* = 7.9 Гц), 7.48 (d, 2H, *J* = 8.0 Гц), 7.57 – 7.60 (м, 3H), 7.88 – 7.90 (м, 2H), 8.28 (д, 2H, *J* = 8.9 Гц), 8.73 (д, 2H, *J* = 8.9 Гц). ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО-d_6): δ 20.9, 113.4, 125.6, 128.1, 128.3, 129.0, 129.7, 130.9, 133.6, 136.5, 138.0, 145.4, 151.6 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{16}N_2O_3S$: C, 64.76; H, 4.58; N, 7.95; S, 9.10. Найдено: C, 64.34; H, 4.51; N, 8.00; S, 9.31.

Типовая методика получения гидразонов 2.6а – 2.6ж. Раствор ароматического гидразина (6 ммоль) и ароматического альдегида (6 ммоль) в 20 мл EtOH был обескислорожен барботированием аргона, после чего нагревался до 75°C под аргоном в течение часа. К охлажденному раствору добавляли воду (20 мл), выпавший осадок отфильтровывали и промывали 70% EtOH (10 мл).

1-(4-бромобензилиден)-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразин 2.6а. В соответствии с типовой методикой, реакция 4-бромобензальдегида (1.110 г, 6 ммоль) с [1,1'-бифенил]-4-ил гидразином (1.105 г, 6 ммоль) привела к получению соединения **2.6а** (1.686 г, 80% выход), Тпл = 201°C. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц): δ 7.18 (д, 2H, *J* = 8.3 Гц), 7.30 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.41 – 7.44 (м, 2H), 7.50 (д, 2H, *J* = 8.4 Гц), 7.53 – 7.58 (м, 6H), 7.64 (с, 1H), 9.98 (с, 1H) м.д. ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц): δ 113.2, 122.4, 126.6, 127.7, 128.2, 128.9, 131.1, 131.9, 132.6, 133.4, 134.4, 136.2, 141.1, 143.8 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{15}BrN_2$: C, 64.97; H, 4.30; Br, 22.75; N, 7.98. Найдено: C, 65.00; H, 4.29; Br, 22.72; N, 7.99.

1-(3-йодобензилиден)-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразин 2.6б. В соответствии с типовой методикой, реакция 3-йодобензальдегида (1.392 г, 6 ммоль) с [1,1'-бифенил]-4-ил гидразином (6 ммоль, 1.105 г) привела к получению соединения **2.6б** (1.935 г, 81% выход), Тпл = 210°C. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.10 (т, 1H, *J* = 7.8 Гц), 7.18 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 7.30 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.38 –7.46 (м, 2H), 7.54 (д, 2H, *J* = 8.7 Гц), 7.57 – 7.63 (м, 5H), 8.03 (с, 1H), 9.92 (с, 1H) м.д. ^{13}C

($CDCl_3$, 125 МГц): 94.8, 113.3, 125.6, 126.6, 128.2, 128.9, 130.4, 133.5, 134.9, 135.5, 137.3, 137.5, 141.0, 143.7 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{15}IN_2$: C, 57.30; H, 3.80; I, 31.87; N, 7.03. Найдено: C, 57.39; H, 3.78; I, 31.82; N, 7.01.

1-(4-йодобензилиден)-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразин 2.6в. В соответствии с типовой методикой, реакция 4-йодобензальдегида (1.392 г, 6 ммоль) с [1,1'-бифенил]-4-ил гидразином (1.105 г, 6 ммоль) привела к получению соединения **2.6в** (1.959 г, 81% выход), Тпл = 187°C. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.18 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 7.30 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.39 – 7.44 (м, 4H), 7.54 (д, 2H, *J* = 8.7 Гц), 7.58 (д, 2H, *J* = 7.1 Гц), 7.61 (с, 1H), 7.70 (д, 2H, *J* = 8.4 Гц), 9.96 (с, 1H) м.д. ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц): 94.0, 113.3, 126.6, 127.9, 128.2, 128.9, 133.5, 135.0, 136.6, 137.9, 141.1, 143.9 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{15}IN_2$: C, 57.30; H, 3.80; I, 31.87; N, 7.03. Найдено: C, 57.30; H, 3.80; I, 31.72; N, 7.18.

1-phenyl-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразин 2.6г. В соответствии с типовой методикой, реакция бензальдегида (612 мкл, 6 ммоль) с [1,1'-бифенил]-4-ил гидразином (1.105 г, 6 ммоль) привела к получению соединения **2.6г** (1.291 г, 79% выход) Тпл = 153°C. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.18 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 7.24 – 7.32 (м, 2H), 7.38 – 7.43 (м, 4H), 7.57 (д, 2H, *J* = 8.7 Гц), 7.60 (д, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.68 (д, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.91 (с, 1H), 10.54 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): 112.5, 125.8, 126.3, 127.5, 128.1, 128.7, 128.9, 130.6, 135.8, 136.9, 140.3, 144.9 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{16}N_2$: C, 83.79; H, 5.92; N, 10.29. Найдено: C, 83.39; H, 6.00; N, 10.61.

1-(3-йодобензилиден)-2-фенилгидразин 2.6д. В соответствии с типовой методикой, реакция 3-йодобензальдегида (1.392 г, 6 ммоль) с фенилгидразином (594 мкл, 6 ммоль) привела к получению соединения **2.6д** (1.604 г, 83% выход), Тпл = 159°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 500 МГц): δ 6.77 (т, 1H, *J* = 7.2 Гц), 7.08 (d, 2H, *J* = 7.8 Гц), 7.15 – 7.19 (м, 1H), 7.21 – 7.24 (м, 2H), 7.61 – 7.64 (м, 2H), 7.78 (с, 1H), 8.00 (с, 1H), 10.44 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 125 МГц): δ 95.2, 112.2, 119.2, 125.0, 129.2, 130.8, 133.7, 134.6, 136.3, 138.3, 145.0 м.д. Вычисленно для $C_{14}H_{13}IN_2$: C, 50.02; H, 3.90; I, 37.75; N, 8.33. Найдено: C, 50.10; H, 3.90; I, 37.70; N, 8.30.

1-(4-йодобензилиден)-2-фенилгидразин 2.6е. В соответствии с типовой методикой, реакция 4-йодобензальдегида (1.392 г, 6 ммоль) с фенилгидразином (594 мкл, 6 ммоль) привела к получению соединения **2.6е** (1.546 г, 80% выход) Тпл = 145°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 6.75 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.06 (д, 2H, *J* = 7.7 Гц), 7.19 – 7.23 (м, 2H), 7.43 (д, 2H, *J* = 8. 3 Гц), 7.72 (д, 2H, *J* = 8.3 Гц), 7.79 (с, 1H), 10.43 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 93.7, 112.2, 119.2, 127.7, 129.3, 135.4, 135.6, 137.5, 145.1 м.д. Вычислено для $C_{14}H_{13}IN_2$: C, 50.02; H, 3.90; I, 37.75; N, 8.33. Найдено: C, 49.96; H, 3.89; I, 37.79; N, 8.36.

1-бензилиден-2-фенилгидразин 2.6ж. В соответствии с типовой методикой, реакция бензальдегида (612 мкл, 6 ммоль) с фенилгидразином (594 мкл, 6 ммоль) привела к получению соединения **2.6ж** (1.001 г, 85% выход), Тпл = 154.5°C (Тпл^{лит} = 154 – 155°C [173]). ^{1}H ЯМР

(ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 6.75 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.08 (д, 2H, *J* = 7.7 Гц), 7.21 – 7.24 (м, 2H), 7.28 (т, 1H, *J* = 7.3 Гц), 7.36 – 7.40 (м, 2H), 7.65 (д, 2H, *J* = 7.4 Гц), 7.87 (с, 1H), 10.35 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 112.0, 118.8, 125.7, 128.0, 128.7, 129.2, 135.9, 136.4, 145.3 м.д. Вычислено для $C_{14}H_{14}N_2$: C, 79.97; H, 6.71; N, 13.32. Найдено: C, 79.82; H, 6.74; N, 13.37.

Типовая методика получения формазанов 2.7а – 2.7л: Соль диазония **2.9** (2.4 ммоль) добавлялась порциями к раствору гидразона **2.6** (2 ммоль) и Et_3N (557 мкл, 4 ммоль) в 20 мл $CHCl_3$ при комнатной температуре. Получившийся раствор перемешивался еще в течение 10 минут, после чего растворитель удалялся при пониженном давлении до минимального объема (2 – 3 мл), а затем добавлялся охлажденный (-20°C) этанол (20 мл). Выпавший формазан отфильтровывался и промывался холодным этанолом (2x10 мл).

1,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-(4-бромофенил)формазан 2.7а. В соответствии с типовой методикой, реакция [1,1'-бифенил]-4-диазоний тозилата (0.846 г, 2.4 ммоль) с 1-(4-бромобензилиден)-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразином **2.6а** (0.702 г, 2 ммоль) привела к получению соединения **2.7а** (0.680 г, 64% выход) в виде темно-фиолетового осадка (Тпл = 90.5 ^{o}C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.36 (т, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.43 – 7.47 (м, 4H), 7.53 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 7.62 (д, 4H, *J* = 8.5 Гц), 7.67 (д, 4H, *J* = 8.7 Гц), 7.72 (д, 4H, *J* = 8.7 Гц), 8.00 (д, 2H, *J* = 8.2 Гц), 15.54 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 125 МГц): δ 119.4, 127.1, 127.5, 127.8, 128.2, 129.1, 131.6, 140.3, 140.6, 147.0 м.д. Вычислено для $C_{31}H_{23}BrN_4$: C, 70.06; H, 4.36; Br, 15.03; N, 10.54. Найдено: C, 70.22; H, 4.31; Br, 14.94; N, 10.53. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{31}H_{23}N_4{}^{79}Br^+$: 530.1101. Найдено: 530.1096.

1,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-(3-йодофенил)формазан 2.7б. В соответствии с типовой методикой, реакция [1,1'-бифенил]-4-диазоний тозилата (0.846 г, 2.4 ммоль) с 1-(3-йодобензилиден)-2-([1,1'-бифенил]-4-yl)гидразином **2.6б** (0.796 г, 2 ммоль) привела к получению соединения **2.7б** (0.659 г, 57% выход) в виде темно-фиолетового осадка (Тпл = 105°C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.15 – 7.19 (м, 1H) 7.37 (т, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.45 – 7.49 (м, 4H), 7.63 – 7.71 (м, 9H), 7.75 (д, 4H, *J* = 8.5 Гц), 8.12 (д, 1H, *J* = 8.1 Гц), 8.49 (с, 1H), 15.61 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 125 МГц): δ 94.8, 119.5, 125.1, 127.1, 127.8, 128.2, 129.1, 130.2, 134.7, 136.6, 140.3, 140.7, 147.0 м.д. Вычислено для $C_{31}H_{23}IN_4$: C, 64.37; H, 4.01; I, 21.94; N, 9.69. Найдено: C, 64.30; H, 4.03; I, 22.00; N, 9.67. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{31}H_{23}N_4I^+$: 578.0962. Найдено: 578.0955.

1,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-(4-йодофенил)формазан 2.7в. В соответствии с типовой методикой, реакция [1,1'-бифенил]-4-диазоний тозилата (0.846 г, 2.4 ммоль) с 1-(4-йодобензилиден)-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразином **2.6в** (0.796 г, 2 ммоль) привела к получению соединения **2.7в** (0.717 г, 62% выход) в виде темно-фиолетового осадка (Тпл = 112°C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.38 (т, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.46 – 7.50 (м, 4H),

7.65 (д, 4H, *J* = 7.8 Гц), 7.69 – 7.78 (м, 10H), 7.90 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 15.63 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 93.6, 119.4, 127.1, 127.8, 128.3, 129.1, 129.4, 137.2, 137.6, 140.3, 140.7, 140.8, 147.1 м.д. Вычислено для $C_{31}H_{23}IN_4$: C, 64.37; H, 4.01; I, 21.94; N, 9.69. Найдено: C, 64.46; H, 4.00; I, 21.90; N, 9.64. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{31}H_{23}N_4I^+$: 578.0962. Найдено: 578.0965.

1-([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-5-(4-йодофенил) формазан 2.7г. В соответствии с типовой методикой, реакция 4-йодофенилендиазоний тозилата (0.965 г, 2.4 ммоль) с 1-фенил-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразином **2.6г** (0.545 г, 2 ммоль) привела к получению соединения **2.7г** (0.623 г, 65% выход) в виде темно-фиолетового осадка (Тпл = 85.9^{o}C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.36 – 7.41 (м, 4H), 7.44 – 7.50 (м, 4H), 7.66 (д, 2H, *J* = 7.2 Гц), 7.71 – 7.75 (м, 4H), 7.83 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 8.13 (д, 2H, *J* = 7.2 Гц), 15.41 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75 МГц): δ 90.6, 119.7, 120.4, 126.1, 127.1, 127.9, 128.0, 128.2, 128.6, 129.1, 137.3, 138.6, 140.2, 141.6, 141.7, 145.5, 148.3 м.д. Вычислено для $C_{25}H_{19}IN_4$: C, 59.77; H, 3.81; I, 25.26; N, 11.15. Найдено: C, 60.01; H, 3.83; I, 25.19; N, 10.97. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{25}H_{19}N_4I^+$: 502.0654. Найдено: 502.0655.

3-(3-йодофенил)-1,5-дифенилформазан 2.7д. В соответствии с типовой методикой, реакция фенилдиазоний тозилата (0.663 г, 2.4 ммоль) **2.9а** с 1-(3-йодобензилиден)-2-фенилгидразином **2.6д** (0.644 г, 2 ммоль,) привела к получению соединения **2.7д** (0.580 г, 68% выход) в виде бордового осадка (Тпл = 101.3^{o}C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц): δ 7.14 – 7.18 (м, 1H), 7.30 (т, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.45 – 7.48 (м, 5H), 7.66 – 7.67 (м, 6H), 8.10 (д, 1H, *J* = 7.9 Гц), 8.47 (с, 1H), 15.50 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 125 МГц): δ 94.7, 119.0, 125.1, 127.9, 129.6, 130.2, 134.7, 136.5, 139.6, 139.7, 147.8 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{15}IN_4$: C, 53.54; H, 3.55; I, 29.77; N, 13.14 Найдено: C, 53.60; H, 3.54; I, 29.76; N, 13.10. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{19}H_{15}IN_4$: 426.0341. Найдено: 426.0340.

3-(4-йодофенил)-1,5-дифенилформазан 2.7е. В соответствии с типовой методикой, реакция фенилдиазоний тозилата (0.663 г, 2.4 ммоль) **2.9а** с 1-(4-йодобензилиден)-2-фенилгидразином **2.6е** (0.644 г, 2 ммоль) привела к получению соединения **2.7е** (0.597 г, 70% выход) в виде бордового осадка (Тпл = 122 ^{o}C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц): δ 7.30 (т, 2H, *J* = 7.3 Гц), 7.45 – 7.48 (м, 4H), 7.67 (д, 4H, *J* = 7.7 Гц), 7.75 (д, 2H, *J* = 8.6 Гц), 7.88 (д, 2H, *J* = 8.5 Гц), 15.46 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 125 МГц): δ 93.5, 119.0, 127.8, 127.9, 129.6, 137.6, 147.9 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{15}IN_4$: C, 53.54; H, 3.55; I, 29.77; N, 13.14 Найдено: C, 53.48; H, 3.56; I, 29.81; N, 13.15. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{19}H_{15}IN_4$: 426.0341. Найдено: 426.0339.

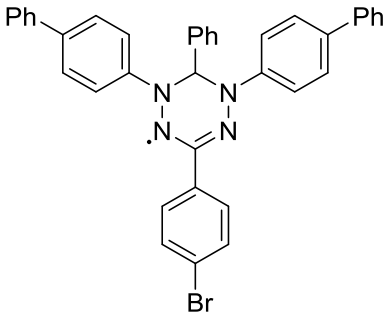
5-(4-йодофенил)-3,5-дифенилформазан 2.7ж. В соответствии с типовой методикой, реакция 4-йодофенилендиазоний тозилата (0.965 г, 2.4 ммоль) с 1-бензилиден-2-фенилгидразином **2.6ж** (0.393 г, 2 ммоль) привела к получению соединения **2.7ж** (0.563 г, 66% выход) в виде бордового осадка (Тпл = 175.0^{o}C (разл.)). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц): δ 7.32 – 7.40

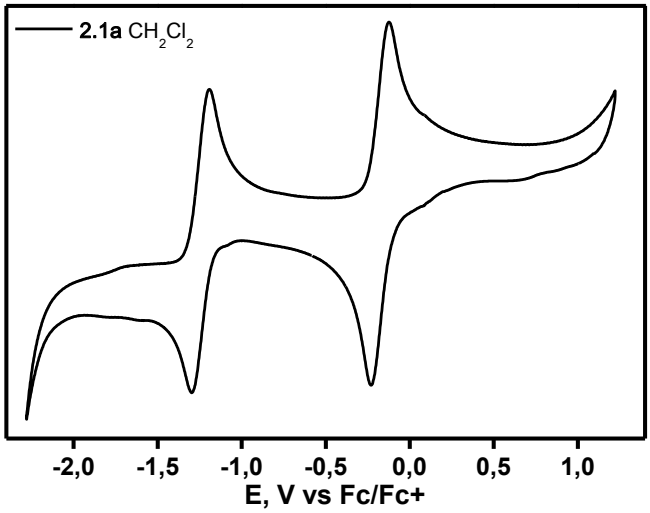
(м, 4H), 7.43 – 7.50 (м, 4H), 7.72 – 7.76 (м, 4H), 8.11 (д, 2H, *J* = 8.0 Гц), 15.30 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 125 МГц): δ 91.1, 119.7, 120.0, 126.1, 128.0, 128.6, 129.6, 137.3, 138.6, 141.6, 147.0, 148.7 м.д. Вычислено для $C_{19}H_{15}IN_4$: C, 53.54; H, 3.55; I, 29.77; N, 13.14 Найдено: C, 53.59; H, 3.54; I, 29.74; N, 13.13. ESI HRMS: m/z$^+$ вычислено для $C_{19}H_{15}IN_4$: 426.0341. Найдено: 426.0343.

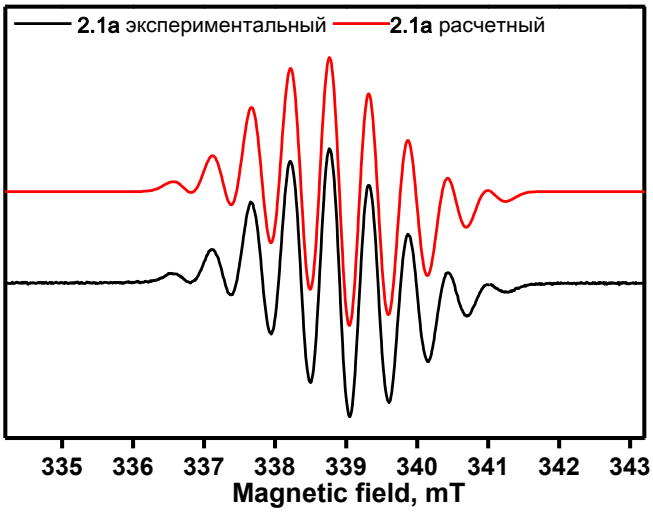
1,5-дифенил-3-(4-карбоксифенил)формазан 2.7и. После реакции 4-карбоксифенилендиазоний тозилата (0.704 г, 2.4 ммоль) с 1-бензилиден-2-фенилгидразином **2.6ж** (0.393 г, 2 ммоль) 2 мл концентрированной соляной кислоты было добавлено к реакционной массе. Процедура выделения осуществлялась в соответствии с типовой методикой с получением соединения **2.7и** (0.462 г, 67% выход) в виде бордового осадка (Тпл = 124.0 – 125.0^{o}C). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ 7.16 (д, 2H, J = 7.87 Гц), 7.37-7.52 (м, 4H), 7.76 (д, 2H, J = 7.95 Гц), 8.05-8.14 (м, 4H), 15.11 (с, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц): δ 115.6, 121.5, 125.9, 126.3, 128.2, 128.3, 128.6, 128.9, 129.6, 129.9, 130.7, 131.7, 132.5, 137.0, 140.0, 141.9, 142.5, 148.2, 151.1, 170.1 м.д. ИК (KBr): 3439, 2976, 2937, 2739, 2677, 2492, 1686, 1605, 1225, 1188, 1163, 1039, 1014, 759, 692, 569 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{20}H_{16}N_4O_2$: C, 69.76; H, 4.68; N, 16.27. Найдено: C, 69.47; H, 4.65; N, 16.21.

Типовая методика получения вердазильных радикалов 2.1а – 2.1и. $Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$ (0.473 г, 1.5 ммоль) был добавлен к раствору 1,3,5-замещенного формазана (0.5 ммоль) в ДМФА (5 мл), затем получившаяся смесь была нагрета до 65°C. Через 15 минут цвет раствора менялся с красно-фиолетового на черно-фиолетовый, после чего бензил бромид (66 мкл, 0.55 ммоль) был добавлен и интенсивно перемешивали при той же температуре до перехода цвета реакционной массы в насыщенный зеленый цвет. Взвесь солей бария отделяли центрифугированием, после чего раствор радикала выливали на лед, выпавший осадок фильтровали и промывали водой (20 мл) и 60% водным раствором EtOH (10 мл).

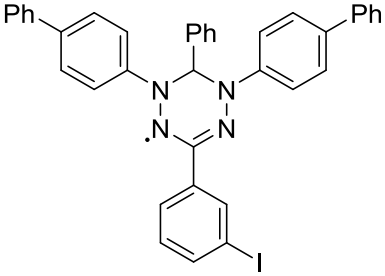
2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(4-бромофенил) вердазильный радикал 2.1а. В соответствии с типовой методикой, реакция 1,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-(4-бромофенил)формазана **2.7а** (0.266 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1а** (0.280 г, 90% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 181.7^{o}C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 740, 446, 354, 278 нм. ЭПР (толуол, 9.7 ГГц): нонет, a_N = 5.46 Гс (4N), *g-фактор* 2.00215. Вычислено для $C_{38}H_{28}BrN_4$: C, 73.55; H, 4.55; Br, 12.88; N, 9.03. Найдено: C, 73.46; H, 4.58; Br, 12.90; N, 9.06.

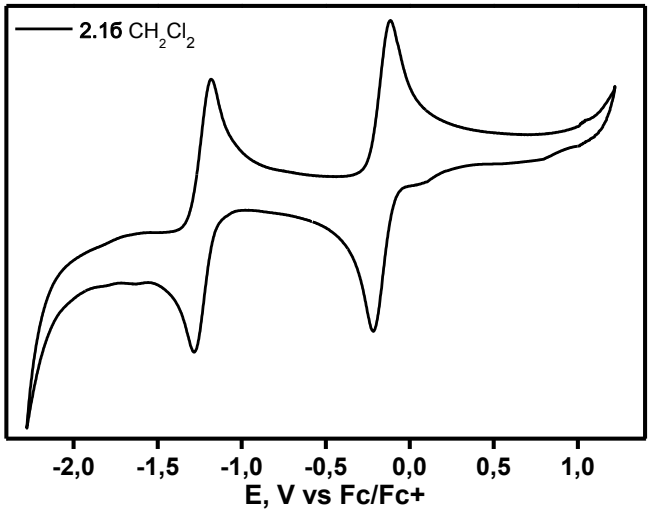


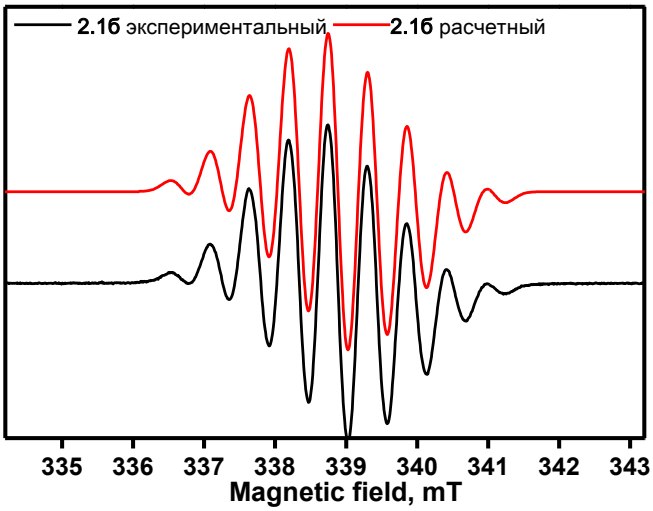




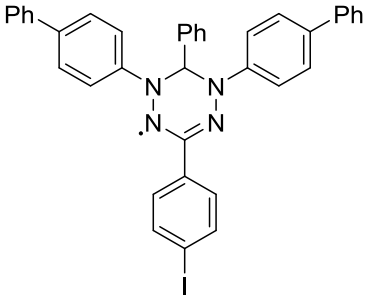
2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(3-йодофенил)вердазильный радикал 2.1б. В соответствии с типовой методикой, реакция 1,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-(3-йодофенил)формазана **2.7б** (0.289 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1б** (0.297 г, 90% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 193.7°C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 741, 445, 353, 276 нм. ЭПР (толуол, 9.7 ГГц): нонет, a_N = 5.44 Гс (4N), g-фактор 2.00225. Вычислено для $C_{38}H_{28}IN_4$: C, 68.37; H, 4.23; I, 19.01; N, 8.39. Найдено: C, 68.25; H, 4.28; I, 19.10; N, 8.37.

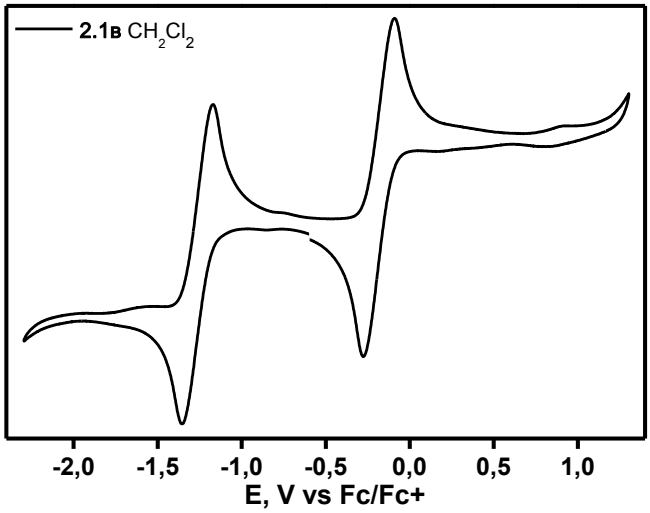


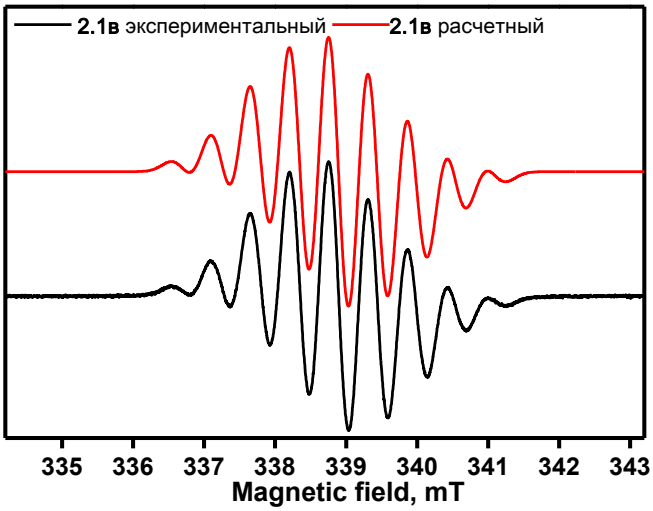




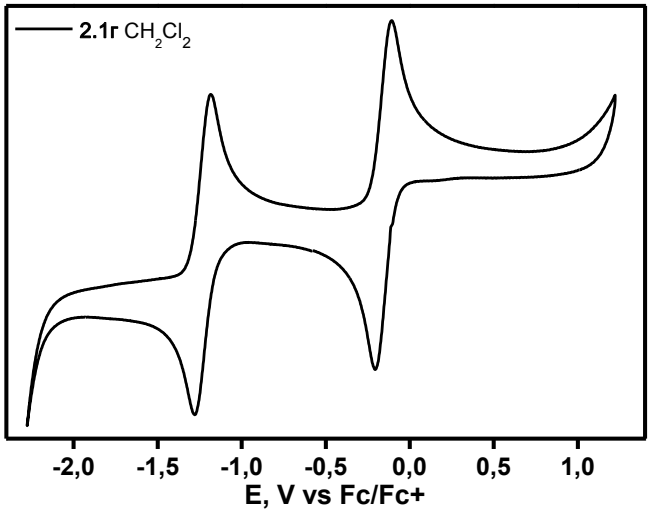
2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(4-йодофенил)вердазильный радикал 2.1в. В соответствии с типовой методикой, реакция 1,5-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-(4-йодофенил)формазана **2.7в** (0.289 г, 0.5 ммоль,) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1в** (0.297 г, 90% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 205.0°C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 746, 447, 352, 270 нм. ЭПР (толуол, 9.7 ГГц): нонет, a_N = 5.44 Гс (4N), g-фактор 2.00291. Вычислено для $C_{38}H_{28}IN_4$: C, 68.37; H, 4.23; I, 19.01; N, 8.39. Найдено: C, 68.24; H, 4.30; I, 19.05; N, 8.41.

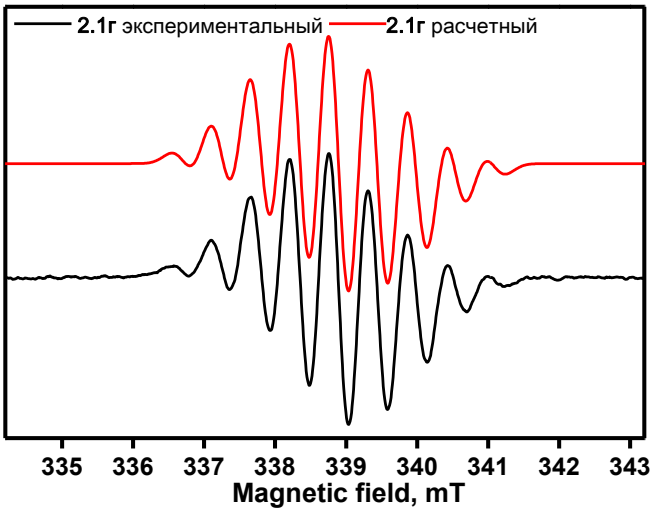




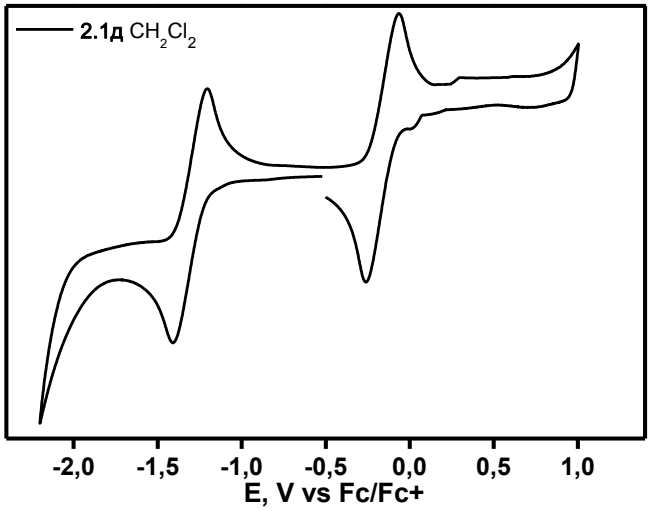


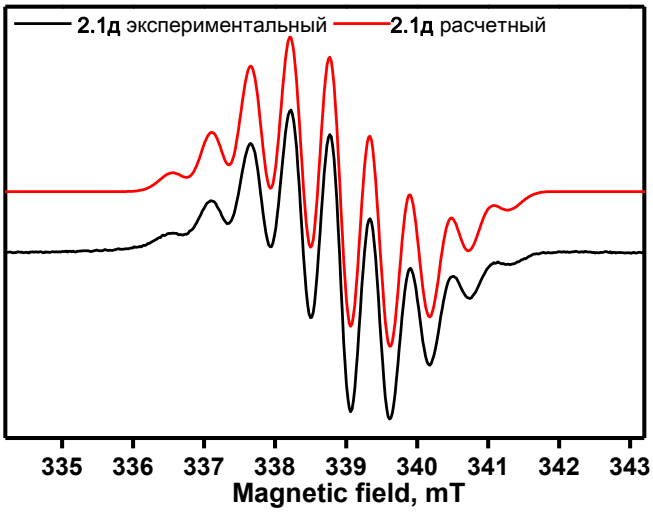
2-(4-йодофенил)-3,6-дифенил-4-([1,1'-бифенил]-4-ил) вердазильный радикал 2.1г. В соответствии с типовой методикой, реакция 1-([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-5-(4-йодофенил) формазана **2.7г** (0.251 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1г** (0.260 г, 88% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 201°C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 732, 425, 290 нм. ЭПР (толуол, 9.7 ГГц): нонет, a_N = 5.44 Гс (4N), g-фактор 2.0038. Вычислено для $C_{32}H_{22}IN_4$: C, 64.98; H, 4.09; I, 21.46; N, 9.47. Найдено: C, 65.13; H, 4.01; I, 21.44; N, 9.42.



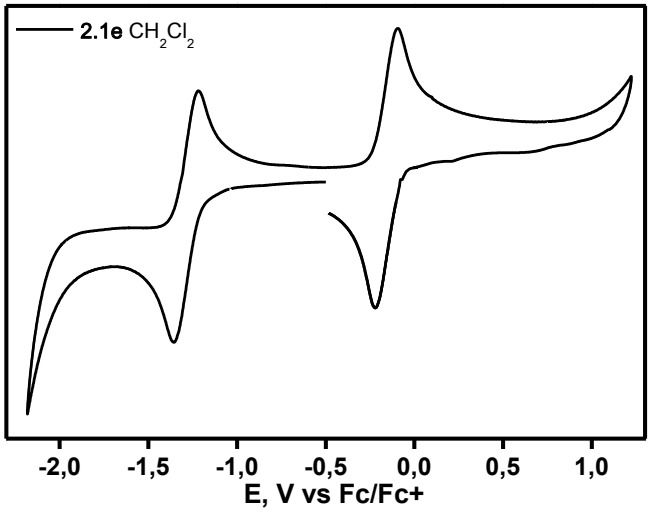


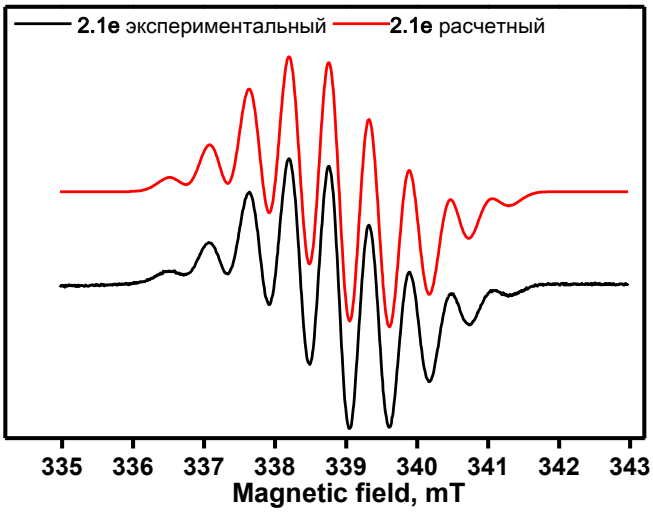
2,3,4-трифенил-6-(3-йодофенил)вердазильный радикал 2.1д. В соответствии с типовой методикой, реакция 3-(3-йодофенил)-1,5-дифенилформазана **2.7д** (0.213 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1д** (0.237 г, 92% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 197.4°C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 742, 446, 280 нм. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.41 Гс (4N), g-фактор 2.0034. Вычислено для $C_{26}H_{20}IN_4$: C, 60.59; H, 3.91; I, 24.62; N, 10.87. Найдено: C, 60.64; H, 3.90; I, 24.60; N, 10.86. ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{26}H_{20}IN_4$: 515.0733. Найдено: 515.0728.



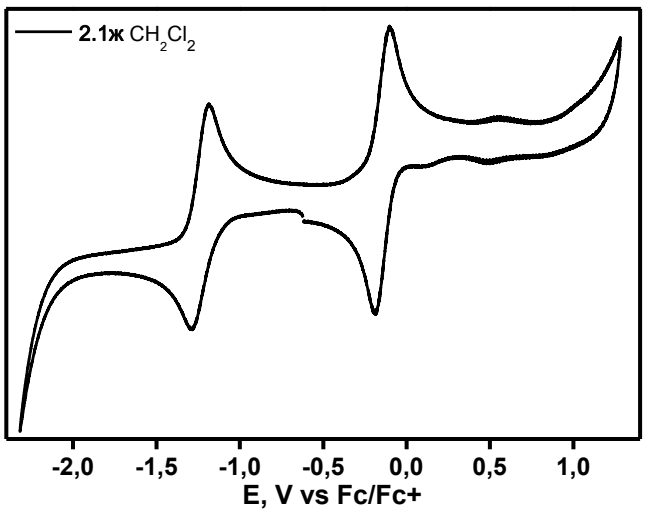


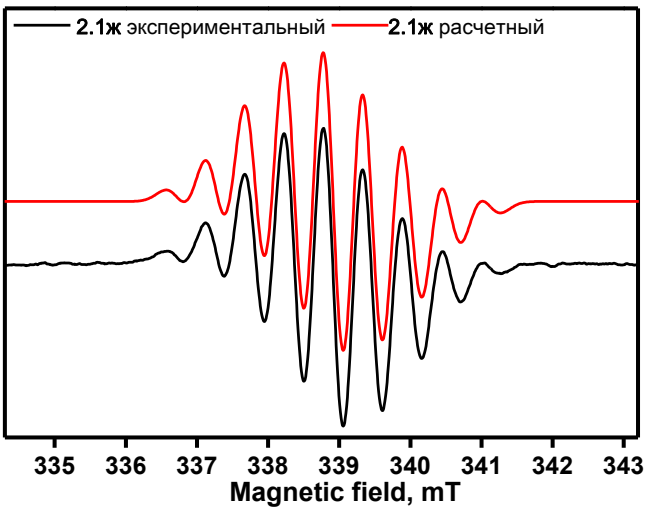
2,3,4-трифенил-6-(4-йодофенил)вердазильный радикал 2.1е. В соответствии с типовой методикой, реакция 3-(4-йодофенил)-1,5-дифенилформазана **2.7е** (0.213 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1е** (0.229 г, 89% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 202°C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 740, 445, 278 нм. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.48 Гс (4N), g-фактор 2.0033. Вычислено для $C_{26}H_{20}IN_4$: C, 60.59; H, 3.91; I, 24.62; N, 10.87. Найдено: C, 60.57; H, 3.92; I, 24.64; N, 10.87. ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{26}H_{20}IN_4$: 515.0733. Найдено: 515.0733.



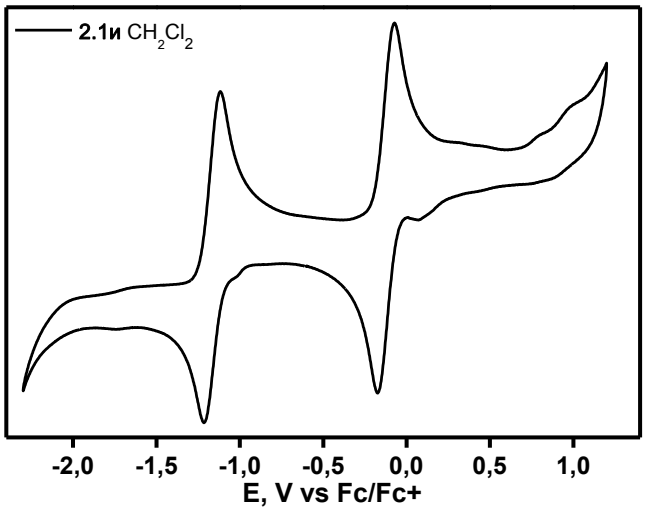


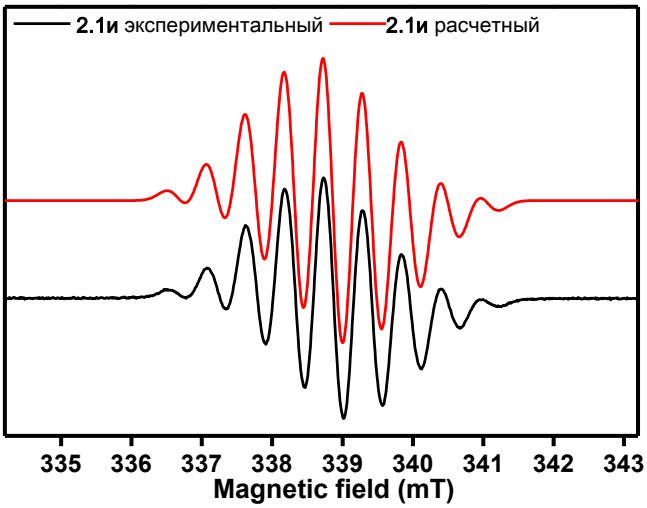
2-(4-йодофенил)-3,4,6-трифенил вердазильный радикал 2.1ж. В соответствии с типовой методикой, реакция 5-(4-йодофенил)-3,5-дифенилформазана **2.7ж** (0.213 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль) привела к получению соединения **2.1ж** (0.232 г, 89% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 211.3°C (разл.)). УФ (MeCN): λ_{max} = 735, 446, 275 нм. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.36 Гс (4N), g-фактор 2.0038. Вычислено для $C_{26}H_{20}IN_4$: C, 60.59; H, 3.91; I, 24.62; N, 10.87. Найдено: C, 60.68; H, 3.90; I, 24.58; N, 10.84. ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{26}H_{20}IN_4$: 515.0733. Найдено: 515.0736.





2-(4-карбоксифенил)-3,4,6-трифенил-вердазильный радикал 2.1и. В соответствии с типовой методикой, реакция 5-(4-йодофенил)-3,5-дифенилформазана **2.7и** (0.172 г, 0.5 ммоль) с BnBr (66 мкл, 0.55 ммоль), катализируемая $Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$ (0.946 г, 3 ммоль) привела к получению соединения **2.1и** (0.20 г, 92% выход) в виде светло-зеленого осадка (Тпл = 175.4°C (разл.)). УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 733 (ε = 945), 442 (ε = 2270), 417 (ε = 2100), 351 (ε = 2150), 342 (ε = 2260), 304 (ε = 4600) нм. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, $a_{N1,2,5}$ = 5,44 Гс (3N), a_{N4} = 5,35 Гс (1N), g-фактор 2.003. ИК (KBr): 3423, 2927, 1660, 1593, 1491, 1452, 1392, 694 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{27}H_{21}N_4O_2$: C 74.81; H 4.88; N 12.92. Найдено: C 74.52; H 4.86; N 12.85.





Типовая методика получения α-хлоркарбамоилов гидразонов 2.12а – 2.12в. Гидразон 2.6 (5 ммоль) был растворен в безводном хлористом метилене (50 мл) в колбе Шленка в атмосфере аргона. К полученному раствору был добавлен безводный пиридин (495 мкл, 6.1 ммоль) и затем раствор трифосгена (1.484 г, 5 ммоль) в 15 мл сухого хлористого метилена. Реакционная масса перемешивалась 3 часа в инертной атмосфере. После этого, 1М раствор HCl (20 мл) был добавлен к смеси через септу, спустя 30 минут продукт реакции был экстрагирован

CH_2Cl_2, промыт водой (3 x 35 мл) и осушен с помощью Na_2SO_4. Очистка была проведена с помощью флэш-хроматографии на сухом силикагеле с CH_2Cl_2 в качестве элюента с последующим удалением растворителя под вакуумом.

2-(3-йодофенил)-α-хлороформил-4-фенилгидразон 2.12а. В соответствии с типовой методикой, реакция 1-(3-йодобензилиден)-2-фенилгидразина (1.661 г, 5 ммоль) с трифосгеном, привела к получению соединения **2.12а** (1.596 г, 83% выход), Тпл = 69.1 – 70.6°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 500 МГц): δ 6.75 (t, 1H, J = 7.3 Гц), 7.08 (d, 2H, J = 7.6 Гц), 7.18 – 7.13 (m, 1H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 7.65 – 7.56 (m, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.98 (s, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 125 МГц): δ 95.3, 112.3, 119.2, 125.3, 125.1, 129.2, 130.9, 133.7, 134.6, 136.3, 138.4, 145.1 м.д. ИК (KBr диск): ῡ = 3425, 3059, 1721, 1490, 1387, 1293, 1221, 1185, 826, 734 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{14}H_{10}ClIN_2O$: C, 43.72; H, 2.62; N, 7.28. Найдено: C, 43.79; H, 2.60; N, 7.25.

2-(4-йодофенил)-α-хлороформил-4-фенилгидразон 2.12б. В соответствии с типовой методикой, реакция 1-(4-йодобензилиден)-2-фенилгидразина (1.661 г, 5 ммоль) с трифосгеном, привела к получению соединения **2.12б** (1.538 г, 80% выход), Тпл = 73.9 – 75.1°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 6.74 (t, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.07 (d, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.25 – 7.16 (m, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.81 (s, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 93.7, 112.2, 119.1, 124.3, 127.7, 129.3, 135.4, 135.7, 137.5, 145.2 м.д. ИК (KBr диск): ῡ = 3436, 3062, 1721, 1585, 1487, 1401, 1325, 1313, 1289, 1187, 1004, 882, 816, 730, 694 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{14}H_{10}ClIN_2O$: C, 43.72; H, 2.62; N, 7.28. Найдено: C, 43.71; H, 2.65; N, 7.31.

2-(4-бромофенил)-α-хлороформил-4-фенилгидразон 2.12в. В соответствии с типовой методикой, реакция 1-(4-бромобензилиден)-2-фенилгидразина (1.376 г, 5 ммоль) с трифосгеном, привела к получению соединения **2.12в** (1.350 г, 80% выход), Тпл = 86.3 – 88.0°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 6.74 (t, J = 7.3 Гц, 1H), 7.08 (d, J = 7.4 Гц, 2H), 7.19 – 7.23 (m, 2H), 7.54 (d, J = 8.6 Гц, 2H), 7.58 (d, J = 8.6 Гц, 2H), 7.85 (s, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 112.1, 119.0, 120.7, 124.3, 127.5, 129.2, 131.6, 135.0, 135.3, 145.2 м.д. ИК (KBr диск): ῡ = 3411, 3064, 1720, 1591, 1489, 1403, 1325, 1311, 1291, 1187, 1187, 1070, 884, 818, 730 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{14}H_{10}BrClN_2O$: C, 49.81; H, 2.99; N, 8.30. Найдено: C, 49.89; H, 3.01; N, 8.33.

Типовая методика получения 2,4,6-замещенных-1,2,4,5-тетразенан-3-онов 2.13а – 2.13в. Хлоркарбамоил гидразона **2.12** (2 ммоль) был растворен в обескислороженном (барботированием аргона в течение 15 минут) этаноле (20 мл). Et_3N (304 мкл, 2.2 ммоль) и фенилгидразин (236 мкл, 2.2 ммоль) были добавлены через септу под инертной атмосферой. Реакционная масса перемешивалась при температуре 65°C в течение 8 часов. После этого

реакционная масса была охлаждена до 0°C, к смеси была добавлена вода (5 мл), выпавший осадок был отфильтрован и промыт 70% этанолом (10 мл).

6-(3-йодофенил)-2,4-дифенил-1,2,4,5-тетразинан-2-он 2.13а. В соответствии с типовой методикой, реакция 2-(3-йодофенил)-α-хлороформил-4-фенилгидразона **2.12а** (769.2 мг, 2 ммоль) с фенилгидразином привела к получению соединения **2.13а** в виде светло-серого осадка(784.8 мг, 86% выход). Тпл = 207.0 – 209.0°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 5.39 (t, 1H, J = 8.7 Гц), 6.45 (d, 1H, J = 8.7 Гц), 7.08 (t, 2H, J = 7.3 Гц), 7.20 – 7.13 (m, 1H), 7.37 – 7.29 (m, 4H), 7.61 – 7.52 (m, 6H), 7.68 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 7.88 (s, 1H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 72.2, 94.8, 121.3, 123.6, 126.6, 128.2, 130.7, 135.9, 136.9, 140.3, 142.8, 157.1 м.д. ИК (KBr диск): ῡ = 3435, 3234, 3216, 3063, 1621, 1597, 1583, 1493, 1377, 1310, 920, 750, 690 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{20}H_{17}IN_4O$: C, 52.65; H, 3.76; N, 12.28. Найдено: C, 52.55; H, 3.78; N, 12.31.

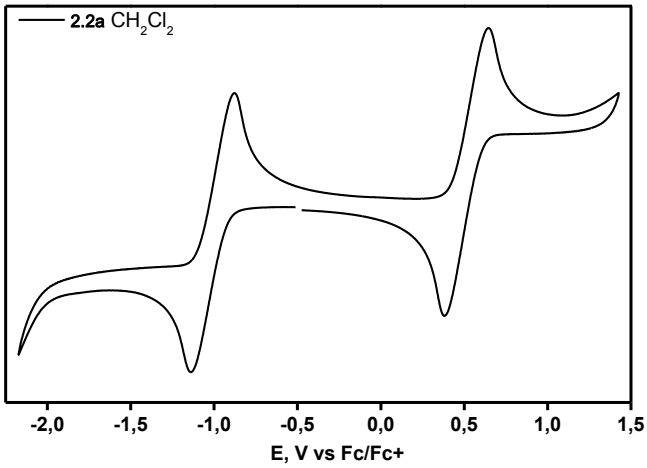
6-(4-йодофенил)-2,4-дифенил-1,2,4,5-тетразинан-2-он 2.13б. В соответствии с типовой методикой, реакция 2-(4-йодофенил)-α-хлороформил-4-фенилгидразона **2.12б** (769.2 мг, 2 ммоль) с фенилгидразином привела к получению соединения **2.13б** в виде светло-серого осадка (748.3 мг, 82% выход). Тпл = 212.4 – 213.1°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 5.37 (t, J = 8.8 Гц, 1H), 6.43 (d, J = 8.8 Гц, 2H), 7.07 (t, J = 7.3 Гц, 2H), 7.31 – 7.35 (m, 6H), 7.59 (d, J = 7.7 Гц, 4H), 7.72 (d, J = 8.4 Гц, 2H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 72.4, 94.5, 121.1, 123.3, 128.1, 129.3, 137.1, 137.6, 142.7, 157.1 м.д. ИК (KBr диск): ῡ = 3435, 3228, 3060, 3039, 1642, 1623, 1595, 1483, 1397, 1309, 1008, 938, 808, 748, 692 см$^{-1}$ Вычислено для $C_{20}H_{17}IN_4O$: C, 52.65; H, 3.76; N, 12.28. Найдено: C, 52.69; H, 3.75; N, 12.35.

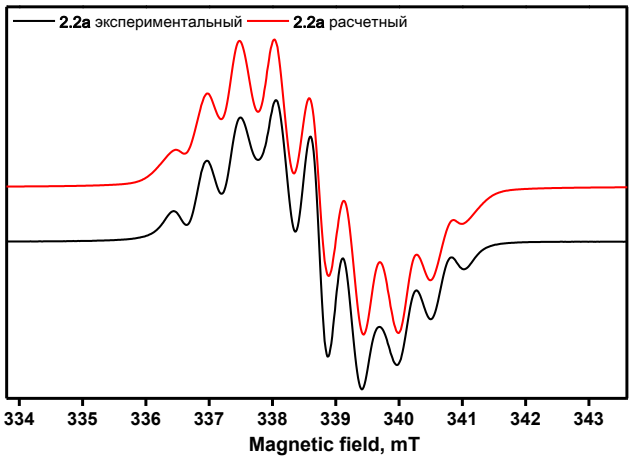
6-(4-йодофенил)-2,4-дифенил-1,2,4,5-тетразинан-2-он 2.13в. В соответствии с типовой методикой, реакция 2-(4-бромофенил)-α-хлороформил-4-фенилгидразона **2.12в** (769.2 мг, 2 ммоль) с фенилгидразином привела к получению соединения **2.13в** в виде светло-серого осадка (638.5 мг, 78% выход). Тпл = 218.0 – 220.1°C. ^{1}H ЯМР (ДМСО-d_6, 400 МГц): δ 5.40 (t, J = 8.8 Гц, 1H), 6.46 (d, J = 8.8 Гц, 2H), 7.07 (t, J = 7.3 Гц, 2H), 7.31 – 7.35 (m, 4H), 7.48 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 7.55 – 7.58 (m, 6H) м.д. ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц): δ 72.3, 121.1, 121.4, 123.3, 128.1, 129.3, 131.3, 137.3, 142.7, 157.2 м.д. ИК (KBr диск): ῡ = 3435, 3323, 3224, 3054, 3036, 2926, 1672, 1621, 1595, 1487, 1397, 1381, 1310, 1012, 926, 814, 750, 692 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{20}H_{17}IN_4O$: C, 52.65; H, 3.76; N, 12.28. Найдено: C, 52.69; H, 3.75; N, 12.35.

Типовая методика получения 2,4,6-замещенных-3-оксовердазильных радикалов 2.2а – 2.2в. Раствор Na_2CO_3 (2.12 г, 20 ммоль) и $K_3[Fe(CN)_6]$ (2.963 г, 9 ммоль) в 20 мл воды был добавлен к раствору тетразинан-3-она **2.13** (2 ммоль) и Et_4NBr (84 мг, 0.4 ммоль) в 50 мл

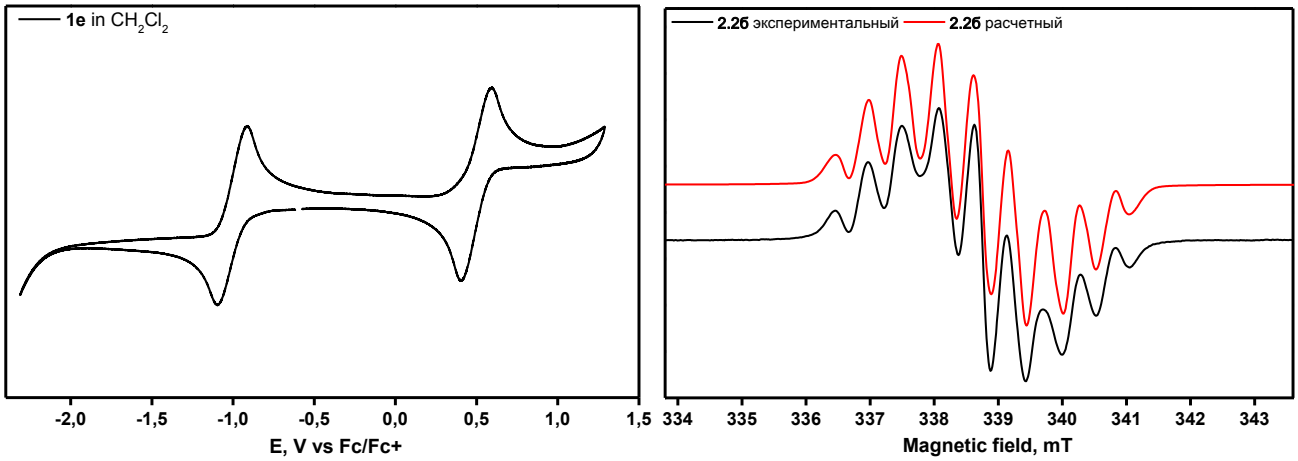
CH_2Cl_2. Полученная двухфазная система перемешивалась в течение двух дней до полной конверсии исходного тетразинан-3-она. Радикал 2.2 был экстрагирован CH_2Cl_2 (2 х 30мл), экстракт был промыт водой и высушен безводным Na_2SO_4. Очистка целевого соединения осуществлялась с помощью колоночной хроматографии (элюент гексан:CH_2Cl_2 = 2:1) с последующим удалением растворителя упариванием под вакуумом.

2,4-дифенил-6-(3-йодофенил)-3-оксовердазил 2.2а. Окисление 6-(3-йодофенил)-2,4-дифенил-1,2,4,5-тетразинан-2-она **2.13а** (912.6 мг, 2 ммоль) в соответствии с типовой методикой привело к получению радикала **2.2а** (770.5 мг, 85%) в виде темно-фиолетового осадка. Тпл = 182.4°C (разл.). УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 318 (ε = 15100), 539 (ε = 2240), 566 (ε = 2050) нм. ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 3437, 3062, 1690, 1483, 1401, 1357, 1239, 748, 688 см$^{-1}$. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 6.10 Гс (N1, N5), a_N = 4.42 Гс (N2, N4), g-фактор 2.0039. Вычислено для $C_{20}H_{14}IN_4O$: C, 53.00; H, 3.11; N, 12.36. Найдено: C, 53.11; H, 3.14; N, 12.32. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z$^-$ вычислено для $C_{20}H_{14}IN_4O^-$: 453,021. Найдено: 453.021.

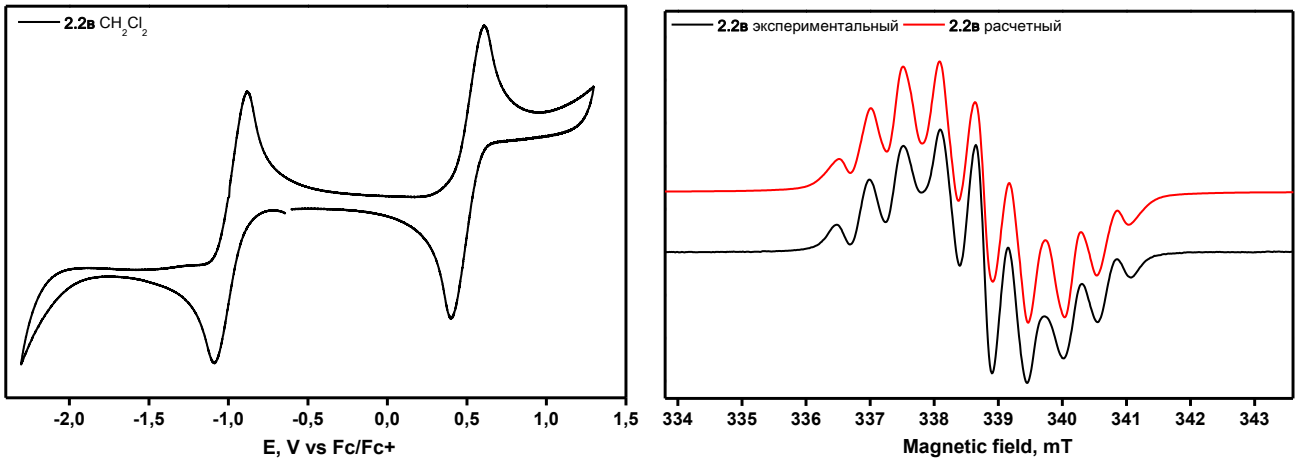




2,4-дифенил-6-(4-йодофенил)-3-оксовердазил 2.2б. Окисление 6-(4-йодофенил)-2,4-дифенил-1,2,4,5-тетразинан-2-она **2.12б** (912.6 мг, 2 ммоль) в соответствии с типовой методикой привело к получению радикала **2.2б** (815.9 мг, 90%) в виде темно-фиолетового осадка. Тпл = 224.6 – 225.8°C. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 316 (ε = 16000), 543 (ε = 2140), 570 (ε = 2030) нм. ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 3435, 3377, 3070, 3038, 1694, 1589, 1487, 1357, 1249, 1123, 1005, 754, 692 см$^{-1}$. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 6.10 Гс (N1, N5), a_N = 4.65 Гс (N2, N4), g-фактор 2.0039. Вычислено для $C_{20}H_{14}IN_4O$: C, 53.00; H, 3.11; N, 12.36. Найдено: C, 52.93; H, 3.13; N, 12.37. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z$^-$ вычислено для $C_{20}H_{14}IN_4O^-$: 453,021. Найдено: 453.021.

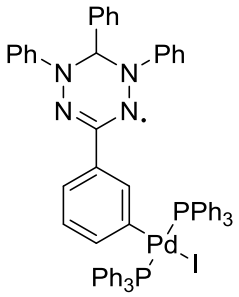


2,4-дифенил-6-(4-бромофенил)-3-оксовердазил 2.2в. Окисление 6-(4-бромофенил)-2,4-дифенил-1,2,4,5-тетразинан-2-она **2.12в** (912.6 мг, 2 ммоль) в соответствии с типовой методикой привело к получению радикала **2.2в** (731.3 мг, 90%) в виде темно-фиолетового осадка. Тпл = 204.8 – 206.1°C. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} = 318 (ε = 12300), 542 (ε = 1810), 568 (ε = 1760) нм. ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 3439, 3062, 1698, 1489, 1123, 1010, 746, 682, 648 $см^{-1}$. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 6.13 Гс (N1, N5), a_N = 4.60 Гс (N2, N4), g-фактор 2.0039. Вычислено для $C_{20}H_{14}BrN_4O$: C, 59.13; H, 3.47; N, 13.79. Найдено: C, 59.31; H, 3.43; N, 13.74. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z^- вычислено для $C_{20}H_{14}BrN_4O^-$: 405,035. Найдено: 405.035.

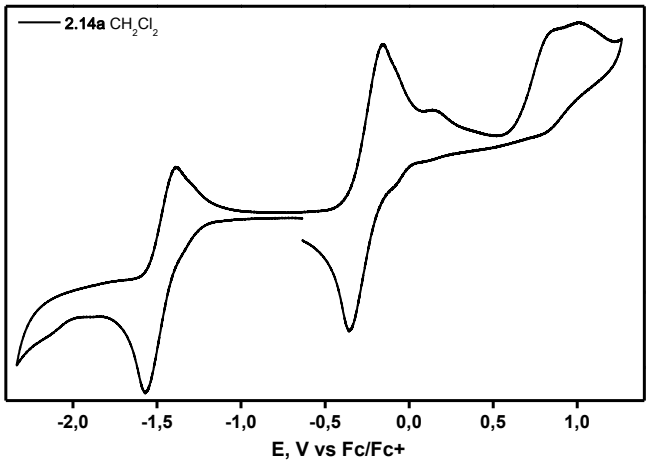


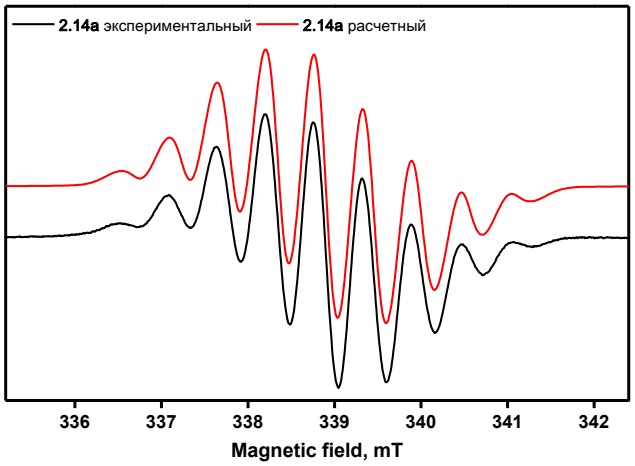
Типовая методика окислительного присоединения вердазильных радикалов 2.1/2.2 к $Pd(PPh_3)_4$. Вердазильный радикал **2.1/2.2** (0.1 ммоль) был растворен в обескислороженном ТГФ (4 мл) (Freeze-Pump-Thaw метод). $Pd(PPh_3)_4$ (115.6 мг, 0.1 ммоль) был добавлен к раствору и смесь перемешивалась при 65°C в инертной атмосфере до полной конверсии исходного радикала (см. таблицу 2.8). Продукт был очищен и выделен с помощью колоночной хроматографии (элюент указан ниже) с последующим удалением растворителя. Продукт был переосажден из минимального количества этилацетата гексаном.

Бис(трифенилфосфин)[3-(2,3,4-трифенил-вердазин-6-ил)фенил]палладий (II) иодид 2.14а. В соответствии с типовой методикой реакция 2,3,4-трифенил-6-(3-йодофенил)вердазила

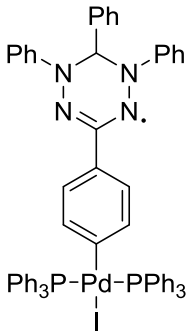


2.1д (51.5 мг, 0.1 ммоль) привела к получению продукта **2.14а** (104.2 мг, 91%) после колоночной хроматографии (гексан – EtOAc = от 10:1 до 1:1). Тпл = 153.4°C (разл). ИК (KBr диск): $\tilde{\upsilon}$ = 3051, 1590, 1493, 1435, 1382, 1252, 1130, 1094, 745, 690, 518 см$^{-1}$. УФ (CH_2Cl_2): 401 (ε = 5340), 430 (ε = 5080), 706 (ε = 2340) нм. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z$^+$ вычислено для $C_{62}H_{50}IN_4P_2Pd^+$: 1145.161. Найдено: 1145.152. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.72 Гс (N1, N5), a_N = 5.25 Гс (N2, N4), *g-фактор* 2.0033. Вычислено для $C_{62}H_{50}IN_4P_2Pd$: C, 64.96; H, 4.40; N, 4.89. Найдено: C, 65.03; H, 4.42; N, 4.90.

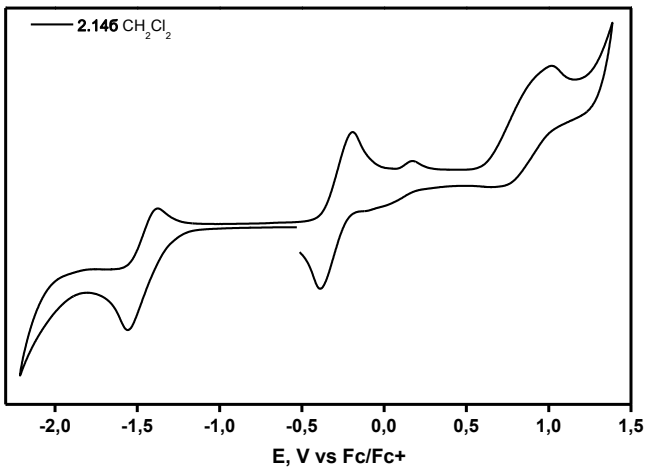


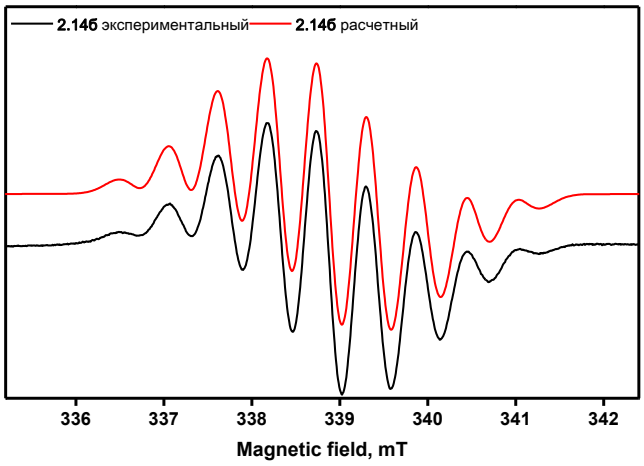


Бис(трифенилфосфин)[4-(2,3,4-трифенил-вердазин-6-ил)фенил]палладий (II) иодид

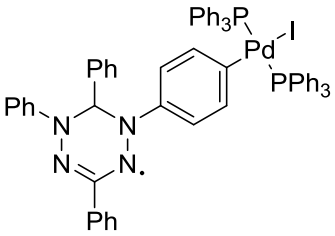


2.14б. В соответствии с типовой методикой реакция 2,3,4-трифенил-6-(4-йодофенил)вердазила **2.1е** (51.5 мг, 0.1 ммоль) привела к получению продукта **2.14б** (103.0 мг, 90%) после колоночной хроматографии (гексан – EtOAc = от 10:1 до 1:1). Тпл = 140.6 – 141.3°C. ИК (KBr диск): $\tilde{\upsilon}$ = 3054, 1590, 1484, 1435, 1393, 1257, 1130, 1097, 1008, 742, 690, 518 см$^{-1}$. УФ (CH_2Cl_2): 421 (ε = 4440), 715 (ε = 1940) нм. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z$^+$ вычислено для $C_{62}H_{50}IN_4P_2Pd$: 1145.161. Найдено: 1145.175. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.75 Гс (N1, N5), a_N = 5.25 Гс (N2, N4), *g-фактор* 2.0035. Вычислено для $C_{62}H_{50}IN_4P_2Pd$: C, 64.96; H, 4.40; N, 4.89. Найдено: C, 64.90; H, 4.39; N, 4.91.

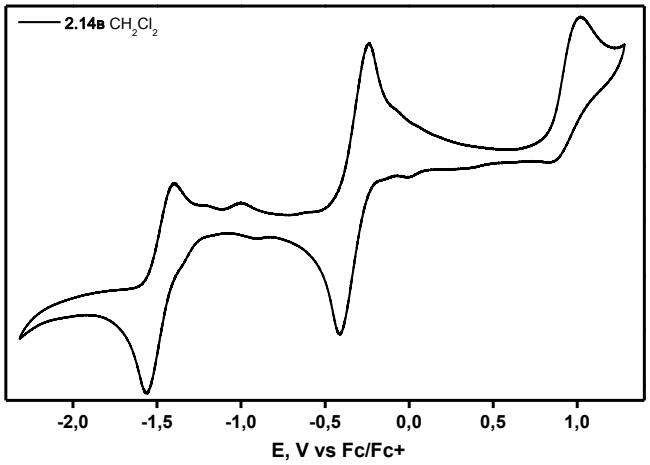


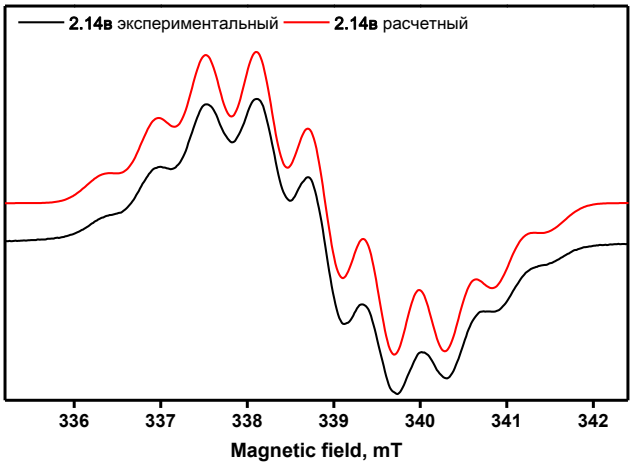


Бис(трифенилфосфин)[4-(3,4,6-трифенил-вердазин-2-ил)фенил]палладий (II) иодид 2.14в. В соответствии с типовой методикой реакция 3,4,6-трифенил-2-(4-йодофенил)вердазила

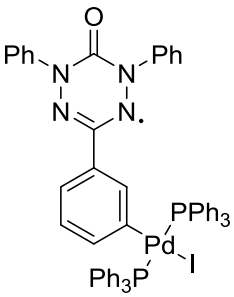


2.1ж (51.5 мг, 0.1 ммоль) привела к получению продукта **2.1ж** (101.9 мг, 89%) после колоночной хроматографии (гексан – EtOAc = от 10:1 до 1:1). Тпл = 136.9°C (разл). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 3054, 1590, 1479, 1432, 1097, 742, 693, 518 см$^{-1}$. УФ (CH_2Cl_2): 414 (ε = 4480), 685 (ε = 2000) нм. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z$^+$ вычислено для $C_{62}H_{50}IN_4P_2Pd$: 1145.161. Найдено: 1145.168. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.40 Гс (N1, N4, N5), a_N = 7.06 Гс (N2), *g-фактор* 2.0038. Вычислено для $C_{62}H_{50}IN_4P_2Pd$: C, 64.96; H, 4.40; N, 4.89. Найдено: C, 64.88; H, 4.44; N, 4.93.

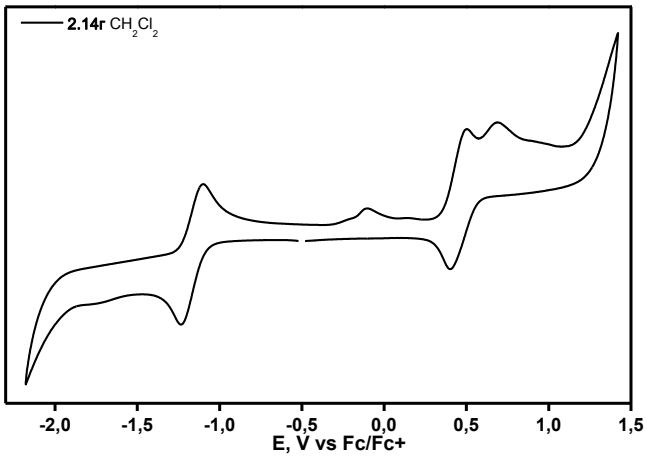


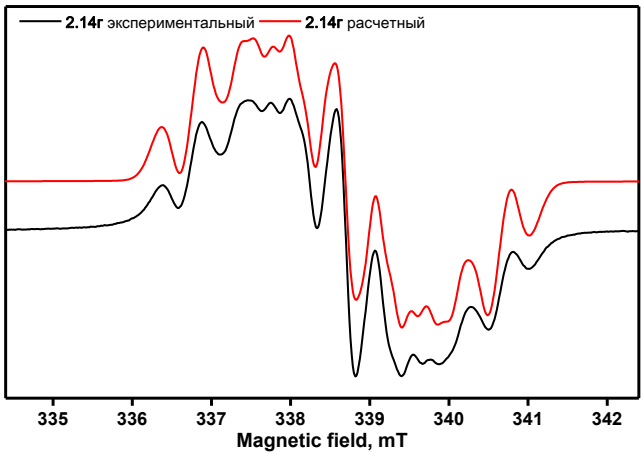


Бис(трифенилфосфин)[3-(3-оксо-2,4-дифенил-вердазин-6-ил)фенил] палладий (II) иодид 2.14г. В соответствии с типовой методикой реакция 3-оксо-2,4-дифенил-6-(3-йодофенил)вердазила **2.2а** (45.3 мг, 0.1 ммоль) привела к получению продукта **2.14г** (96.5 мг, 89%) в виде голубого осадка после колоночной хроматографии (гексан – CH_2Cl_2 = 1:2). Тпл = 146.6°C (разл). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 3054, 1698, 1482, 1435, 1238, 1094, 748, 690, 515 см$^{-1}$. УФ (CH_2Cl_2): 569 (ε = 1390) нм. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z$^+$

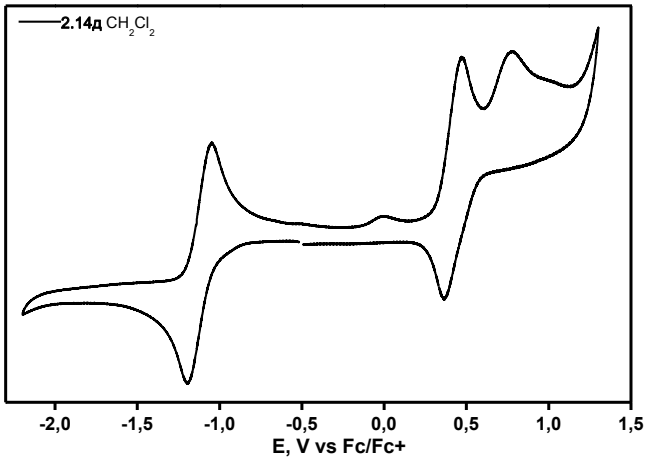


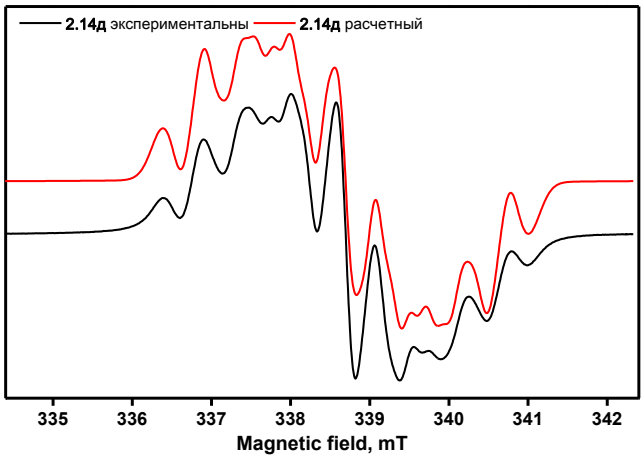
вычислено для $C_{56}H_{44}IN_4OP_2Pd$: 1084.116. Найдено: 1084.114. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): мультиплет, a_N = 6.52 Гс (N1, N5), a_N = 4.42 Гс (N2, N4), *g-фактор* 2.0038. Вычислено для $C_{56}H_{44}IN_4OP_2Pd$: C, 62.03; H, 4.09; N, 5.17. Найдено: C, 62.11; H, 4.07; N, 5.15.



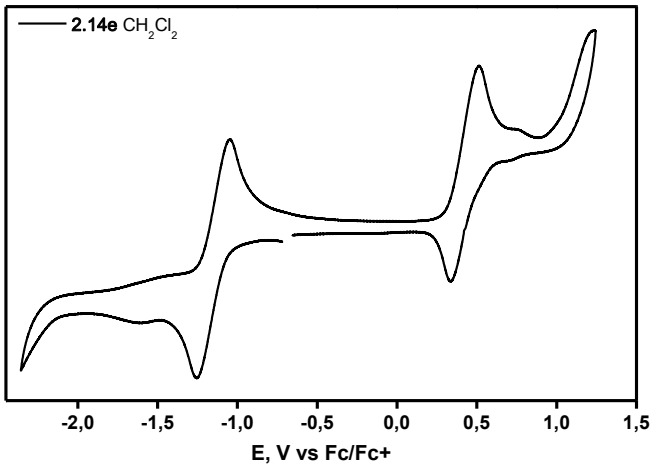


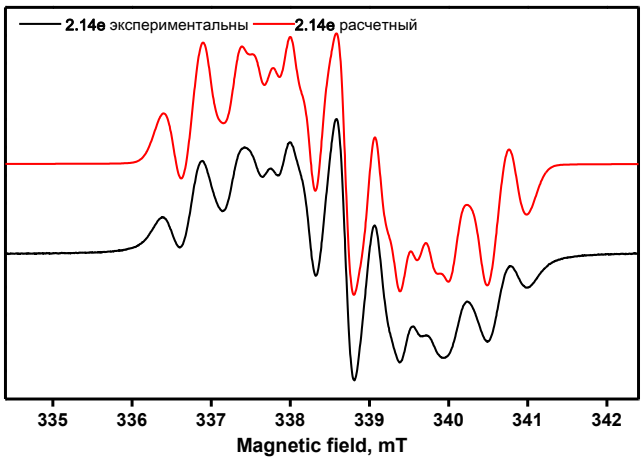
Бис(трифенилфосфин)[4-(2,4-дифенил-3-оксовердазин-6-ил)фенил]палладий (II) иодид 2.14д. В соответствии с типовой методикой реакция 3-оксо-2,4-дифенил-6-(4-йодофенил)вердазила **2.2б** (45.3 мг, 0.1 ммоль) привела к получению продукта **2.14д** (99.8 мг, 92%) в виде голубого осадка после колоночной хроматографии (гексан – CH_2Cl_2 = 1:2). Тпл = 158.6°C (разл.). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 3051, 1698, 1578, 1482, 1435, 1410, 1241, 1122, 1119, 1094, 740, 690, 521 $см^{-1}$. УФ (CH_2Cl_2): 581 (ε = 1940) нм. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z^+ вычислено для $C_{56}H_{44}IN_4OP_2Pd$: 1084.116. Найдено: 1084.127. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): мультиплет, a_N = 6.40 Гс (N1, N5), a_N = 4.36 Гс (N2, N4), *g-фактор* 2.0038. Вычислено для $C_{56}H_{44}IN_4OP_2Pd$: C, 62.03; H, 4.09; N, 5.17. Найдено: C, 62.01; H, 4.10; N, 5.16.





Бис(трифенилфосфин)[4-(3-оксо-2,4-дифенил-вердазин-6-ил)фенил] палладий (II) бромид 2.14е. В соответствии с типовой методикой реакция 3-оксо-2,4-дифенил-6-(4-бромофенил)вердазила **2.2в** (40.6 мг, 0.1 ммоль) привела к получению продукта **2.14е** (40.5 мг, 39%) в виде фиолетового осадка после колоночной хроматографии (гексан – CH_2Cl_2 = от 1:2 до 0:1). Тпл = 172.5°C (разл.). ИК (KBr диск): $\tilde{\upsilon}$ = 3052, 1696, 1577, 1483, 1435, 1405, 1243, 1121, 1119, 1095, 748, 690, 519, 511 $см^{-1}$. УФ (CH_2Cl_2): 584 (ε = 1300) нм. HRMS (ESI/Q-TOF): m/z^+ вычислено для $C_{56}H_{44}BrN_4OP_2Pd$: 1035.121. Найдено: 1058.113 [M+Na], 956.205 [M-Br]. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): мультиплет, a_N = 6.40 Гс (N1, N5), a_N = 4.35 Гс (N2, N4), *g-фактор* 2.0038. Вычислено для $C_{56}H_{44}BrN_4OP_2Pd$: C, 64.85; H, 4.28; N, 5.40. Найдено: C, 64.91; H, 4.30; N, 5.35.





Глава 3. Исследование путей функционализации стабильных вердазильных радикалов

3.1. Исследование реакции Соногашира галоген-содержащих вердазильных радикалов с терминальными ацетиленами[4]

В литературе описано достаточное количество примеров реализации палладий-катализируемых превращений с участием стабильных радикалов [99, 102, 103, 105 – 107, 119], но 3-фенилвердазильные радикалы не исследовались в подобных превращениях. Как известно, реакция Соногашира является одной из самых доступных для реализации в связи с высокой активностью ацетиленидов меди. И в предыдущей главе мы показали возможность реализации данной реакции для вердазилов обоих типов. Однако необходимо реализовать функционализацию уже не с эквимолярными количествами соединений палладия, а с каталитическими. В качестве объектов исследования были выбраны соединения **3.1а – 3.1ж** (Схема 3.1), синтезированные в Главе 2. Для удобства обсуждения мы вводим новую нумерацию. И на первоначальном этапе нами был проведен анализ условий реакций с целью поиска наиболее оптимальных (Таблица 3.1).

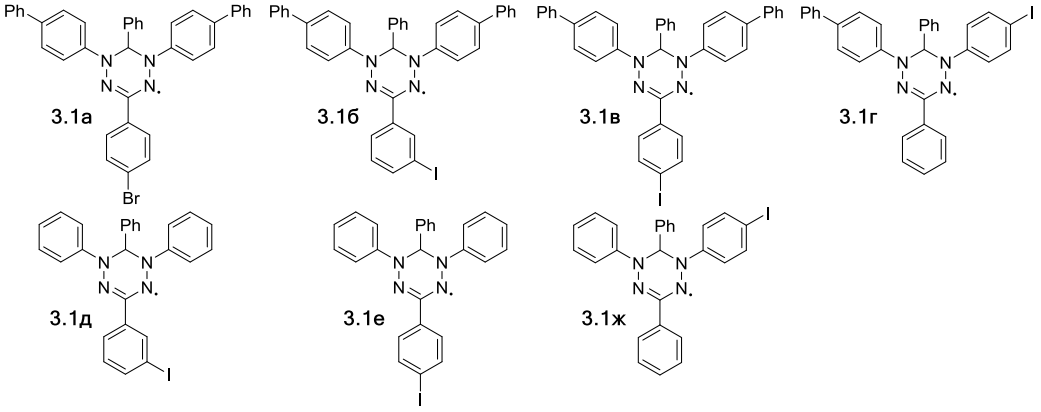


Схема 3.1. Структура используемых для функционализации радикал-содержащих строительных блоков

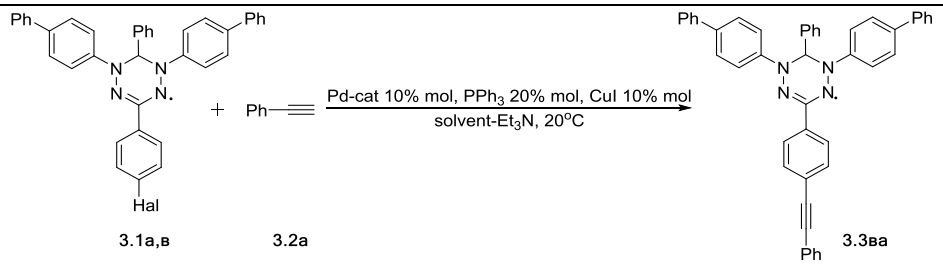
Мы использовали широко распространенный протокол реакции Соногашира в качестве стартовых условий: радикал **3.1а**, фенилацетилен 3 экв., $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 10% мол., CuI 10% мол., PPh_3 20% мол. с использованием Et_3N в качестве основания и ДМФА в качестве растворителя (Таблица 3.1, Опыт 1) и не обнаружили даже следовых количеств продукта реакции **3.3ва** после 48 часов. Продукт также не удалось получить и в случае использования более активного катализатора тетракис(трифенилфосфин) палладий (0) (Таблица 3.1, Опыт 2) или при замене растворителя (Таблица 3.1, Опыт 3). В тоже время ароматические бромиды проявляют нормальную реакционную способность и дают продукты с высокими выходами, пусть и за большее время в сравнении с аналогичными йодидами во всех приведенных выше условиях [159]. Отсутствие реакции с бром-содержащим вердазилом **3.1а** подтверждает тот факт, что

[4] Работа выполнялась совместно с Мостовичем Евгением Алексеевичем (НГУ)

реакционная способность вердазильных радикалов значительно уступает арил-галогенидам, не имеющих неспаренных электронов в своей структуре, в данном типе превращения. Обрыв каталитического цикла происходит на стадии окислительного присоединения (Схема 3.2, этап I), что подтверждается данными, приведенными в разделе 2.5.

Йод является лучшей уходящей группой в сравнении с бромом, поэтому мы применили радикал **3.1в** в сочетании с фенилацетиленом (3 экв.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 10% мол., CuI 10% мол., PPh_3 20% мол. с использованием Et_3N в качестве основания и ДМФА в качестве растворителя. В результате нами был получен продукт **3.3ва**, но выход оказался низким (Таблица 3.1, Опыт 4). Замена ДМФА на ТГФ увеличило выход продукта **3.3ва** до 44% (Таблица 3.1, Опыт 5). Мы полагаем, что в первую очередь увеличение выхода связано с упрощением процедуры выделения в случае использования тетрагидрофурана, что уменьшило деградацию радикала.

Таблица 3.1. Оптимизация условий реакции Соногашира вердазильных радикалов **3.1** [а]



Опыт	Радикал	Pd-катализатор	Растворитель	Время реакции, ч	Выход **3.3ва** [б], %
1[в]	**3.1а**	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	ДМФА	48	-
2[в]	**3.1а**	$Pd(PPh_3)_4$	ТГФ	48	-
3[в,г]	**3.1а**	$Pd(PPh_3)_4$	ТГФ	48	-
4	**3.1в**	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	ДМФА	24	20
5	**3.1в**	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	ТГФ	24	44
6	**3.1в**	$Pd(PPh_3)_4$	ТГФ	12	75
7[д]	**3.1в**	$Pd(PPh_3)_4$	ТГФ	12	74

[а]Условия реакции: вердазильный радикал **3.1** (0.2 ммоль), фенилацетилен **3.2а** (0.6 ммоль, 3 экв.), CuI (0.02 ммоль, 10 мол. %) и Pd-катализатор (10 мол. %) были растворены в обескислороженном растворителе (растворитель:Et_3N; 3:1). За ходом реакции наблюдали с помощью ТСХ; [б] препаративные выходы; [в] наблюдались только следовые количества целевого продукта, и не была достигнута полная конверсия исходного соединения; [г] реакция проводилась при температуре кипения растворителя; [д] использовали 1.5 эквивалента фенилацетилена (0.3 ммоль).

Но, по-прежнему, выход целевого соединения был недостаточным, и наблюдалось значительное количество побочных продуктов разрушения радикала. Нами было сделано

предположение, что причины этого связаны с: нуклеофильным замещением йода на трифенилфосфин, обнаруженным нами ранее (раздел 2.5); процессом превращения Pd(II) в Pd(0), происходящим в результате окислительно-восстановительной реакции между палладием и фосфиновым лигандом, триэтиламином или алкином (схема 3.2, этап I). В литературе известно, что вердазильные радикалы способны к окислительно-восстановительному взаимодействию с соединениями палладия (II), приводящему к восстановлению радикала [174]. Аналогичный процесс может происходить и в каталитическом цикле, что приведет к образованию побочных продуктов реакции. Для исключения этого негативного фактора использование катализаторов Pd(0) является более целесообразным. Более того, в предыдущей главе мы показали, что этапы II, III и IV (схема 3.2) протекают достаточно легко и с высокими выходами, если используются соединения палладия (0). Действительно, использование $Pd(PPh_3)_4$ в качестве катализатора привело к значительному увеличению выхода продукта реакции (Таблица 3.1, Опыт 6). Первоначально мы использовали три эквивалента фенилацетилена **3.2а** для полной конверсии стартового вердазила **3.1в**, но в оптимизированных условиях полная конверсия достигалась и 1.5 эквивалентами алкина без уменьшения выхода продукта реакции (Таблица 3.1, Опыт 7).

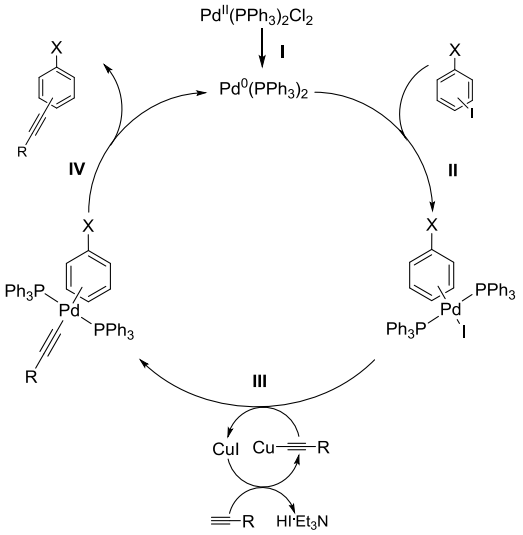
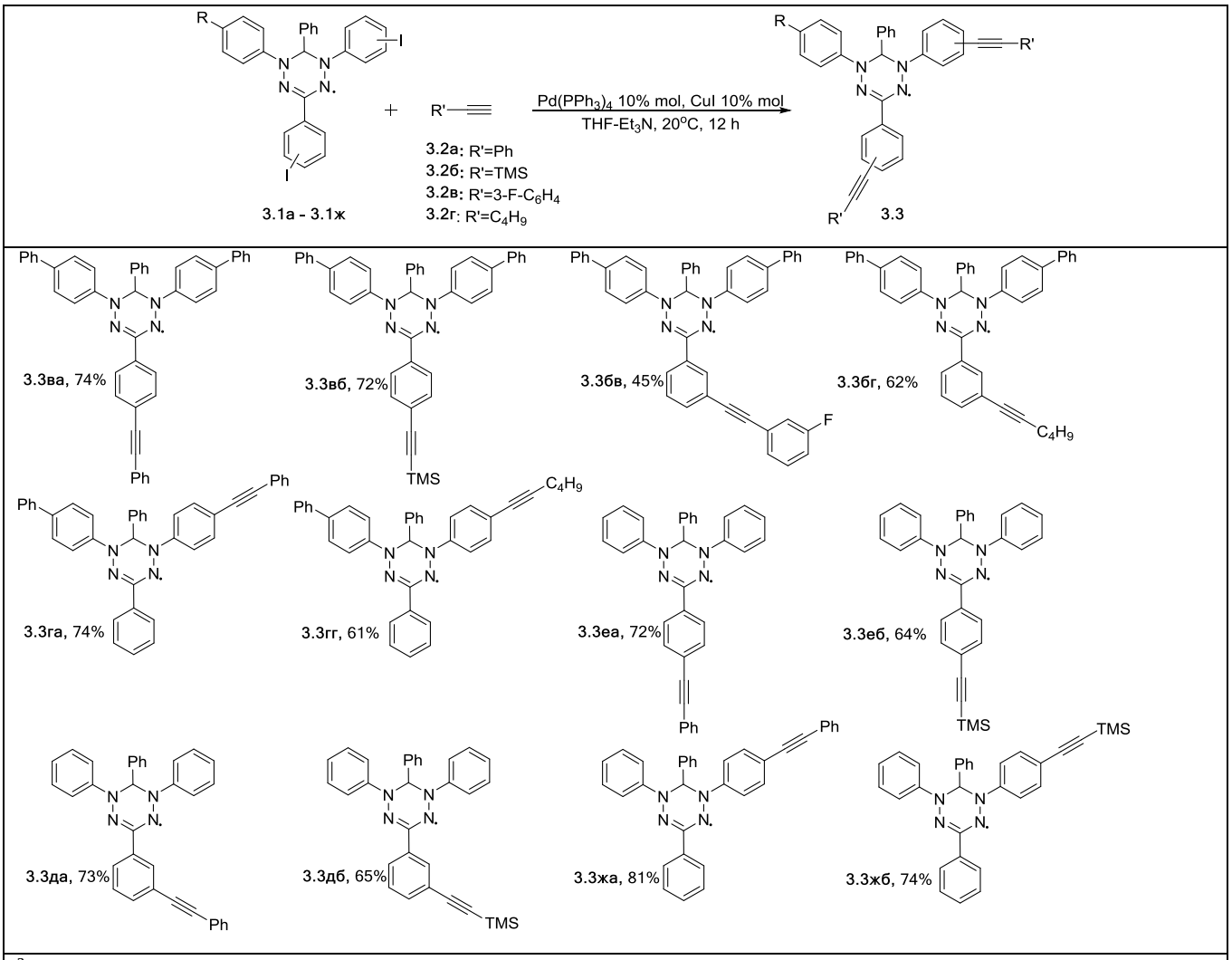


Схема 3.2. Механизм реакции Соногашира

После определения оптимальных условий протекания реакции Соногашира для 3-фенил-вердазильных радикалов мы провели аналогичные превращения для всего ряда радикальных строительных блоков **3.1а** – **3.1ж** с набором ацетиленов **3.2а** – **3.2г** и получили ряд этинильных производных с хорошими выходами (Таблица 3.2).

Таблица 3.2. Получение этинильных производных вердазильных радикалов с использованием реакции Соногашира



[а] Условия реакции: вердазильный радикал **3.1** (0.2 ммоль), алкин **3.2** (0.3 ммоль), CuI (10 мол. %, 0.02 ммоль) и $Pd(PPh_3)_4$ (10 мол. %, 0.02 ммоль) растворили в обескислороженном растворителе (ТГФ:Et_3N; 3:1). За ходом реакции наблюдали с помощью ТСХ; [б] ТМС-ацетилена использовали 3 эквивалента (0.6 ммоль); [в] для полной конверсии вердазилов **1г** и **1ж** необходимо 6 ч.

В результате проведенных реакций было замечено, что радикалы, содержащие 4-йодфенильный заместитель при атоме азота **3.1г** и **3.1ж**, проявляют большую реакционную способность и селективность в сравнении с другими. Эта тенденция сохранилась вне зависимости от природы алкина. В разделе 2.5 мы уже зафиксировали, что N-замещенные 3-фенилвердазилы быстрее вступают в реакцию окислительного присоединения, в сравнении с C-замещенными аналогами. Ускорение реакции для субстратов **3.1г** и **3.1ж** подтверждает обнаруженный ранее факт того, что окислительное присоединение – лимитирующая стадия в реакции Соногашира. Орбитальная природа всех соединений была исследована с

использованием квантово-химических методов (DFT уровень теории, B3LYP функционал [140, 141] и def2-TZVP [142] базисный набор), с целью объяснения различий во временах реакции. И в результате было получено, что основное отличие С-замещенных **3.1б, 3.1в, 3.1д, 3.1е** от N-замещенных радикалов **3.1г**, **3.1ж** состоит в локализации Singly Occupied Molecular Orbital (SOMO): на заместителях, связанных с азотом эта орбиталь локализуется, на заместителях при углеродах – нет (Рисунок 3.1).

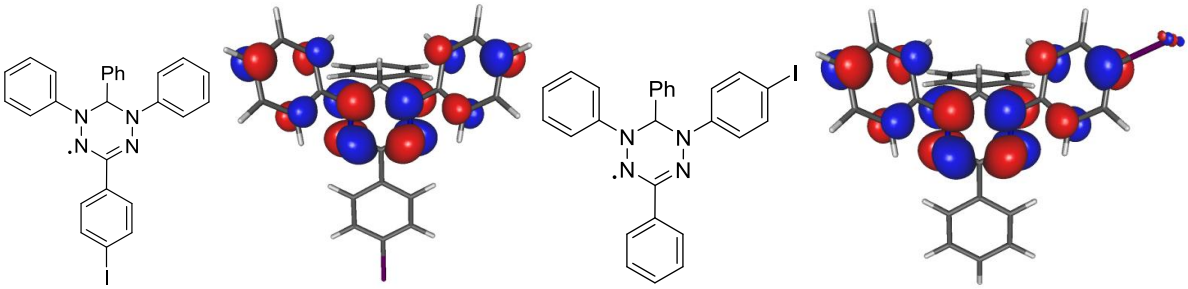


Рисунок 3.1. Локализация SOMO в молекулах иод-замещенных вердазильных радикалов на примере соединений **3.1е** и **3.1ж**

Известные данные, касающиеся реакционной способности вердазилов в реакциях кросс-сочетания, указывают на негативное влияние SOMO на реакционные центры [107, 153] и на возможность обрыва каталитического цикла из-за взаимодействия с неспаренным электроном. Наши исследования указывают на диаметрально-противоположный эффект, сохраняющийся для разных йод-содержащих вердазилов и этинильных реагентов.

Таким образом, нами был получен широкий ряд производных 3-фенилвердазильных радикалов **3.3** с преимущественно хорошими выходами, практически не зависящими от природы субстратов. Также было обнаружено, что радикалы, имеющие 4-йодфенильный заместитель у атома азота, реагируют намного быстрее, чем те радикалы, у которых реакционный центр связан с атомом углерода в гетероцикле. Эти данные находятся в хорошем согласовании с выводами, сделанными в разделе 2.5 о том, что реакционная способность вердазильных радикалов напрямую связана с их типом и положением реакционного заместителя в кольце. Не менее важным является тот факт, что мы обнаружили положительное влияние локализации орбитали неспаренного электрона на реакционном центре, в то время как литературные данные выдвигали противоположное мнение. Вероятно, этот факт требует дополнительного изучения в дальнейшем.

3.2. Исследование вердазильных радикалов в реакции амидирования[5]

Обзор литературы показал, что реакция амидирования также эффективна в реакциях объединения между радикалами. И снова 3-фенилвердазилы в таком типе превращений изучены не были. В связи с этим, нами были проведены исследования радикала **3.1и** в реакции образования амидных связей. В качестве амино-содержащих реагентов нами были выбраны производные (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила **3.4а** и (2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-ил)оксила **3.4б**, **3.4в**. С целью уменьшения расхода радикалов **3.4а** – **3.4в** в качестве модельного субстрата был выбран циклогексиламин, так как он структурно схож с данными соединениями. Для возможности быстрой оценки успешности формирования амидной связи был выбран метод ИК-спектроскопии так как амидная связь легко идентифицируется на ИК-спектрах благодаря полосам Амид I и Амид II. Выбор циклогексиламина как модельного субстрата также обусловлен тем, что в ИК-спектрах обнаруживаются только три выраженные полосы поглощения (2927, 2856 и 1464 см$^{-1}$), которые не помешают оценить изменения в областях характерных для амидной группы. Все реакции по подбору оптимальной системы для активации и аминолиза проводились в атмосфере аргона, чтобы избежать деградации радикала под влиянием факторов внешней среды.

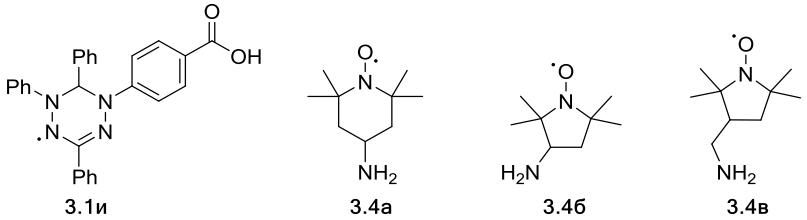


Схема 3.3. Структура используемых в реакции амидирования «радикальных блоков»

Важно отметить, что подбор подходящего метода активации и аминолиза парамагнитных молекул осложняется возможностью деградации радикальных центров, поэтому использовать стандартные методы (с использованием хлорангидридов, ангидридов, кислот и т.д.) не представляется возможным. Нам необходимо было подобрать мягкий метод, в котором не используются и не образуются свободные протоны.

Таким требованиям отвечают методы активации карбоксильной группы посредством карбодиимидов. Изначально нами была опробована активация карбоксильной группы полученного радикала системой дициклогексикарбодиимид/N-гидроксисукцинимид (DCC/NHS) в диметилформамиде в атмосфере аргона [175]. Однако в данной системе реакция не проходила, мы наблюдали только исходный радикал. Следующим вариантом стало использование системы DCC/DMAP в диметилформамиде или тетрагидрофуране, но и она не

[5] Работа выполнялась совместно с д.х.н. Третьяковым Евгением Викторовичем (НИОХ СО РАН)

привела к положительному результату. Еще одним стабилизирующим гидроксильным компонентом может стать 1-гидроксибензотриазол (HOBt), который в сочетании с DCC-активацией в ТГФ в атмосфере аргона позволил получить целевой амид с высоким выходом. Механизм реакции представлен на схеме 2.4. Использованный подход позволил избежать побочных реакций и получить амид **3.5** с выходом 74%, который был выделен методом колоночной хроматографии.

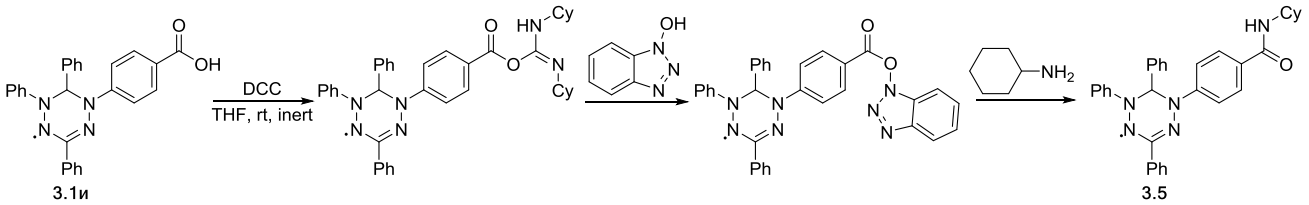


Схема 3.4. Синтез амида **2-11** из **2-1** и циклогексиламина в системе DCC/HOBt в ТГФ

После оптимизации условий образования амидной связи нами был проведен синтез бирадикалов **3.6а – 3.6в** из вердазильного радикала **3.1и** и амино-содержащих нитроксилов **3.4а – 3.4в** (Схема 3.5).

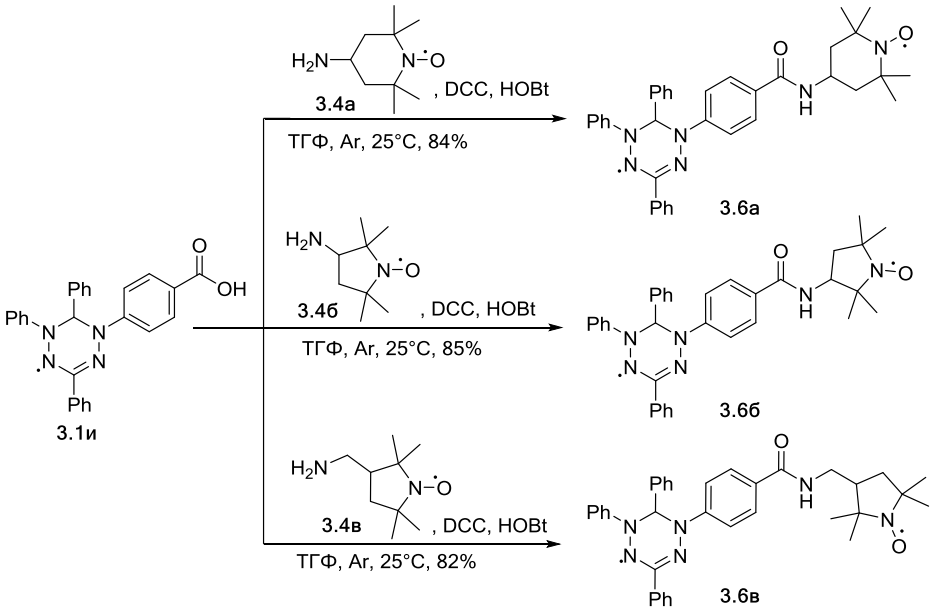


Схема 3.5. Синтез нитроксил-вердазильных гетеро-бирадикалов **3.6**

Реакцию проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании в течение 12 часов. После окончания реакции выпавший осадок дициклогексилмочевины отделяли центрифугированием, полученные бирадикалы выделяли методом колоночной хроматографии (элюент – гексан:EtOAc = от 1:1 до 0:1).

Структура полученных гетеро-бирадикалов **3.6** была подтверждена методами масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа и спектроскопии ЭПР. Также полученные соединения были подвергнуты электрохимическому исследованию.

Циклические вольтамперограммы радикалов **3.1и, 3.6** были получены в хлористом метилене с использованием 0.1 М Bu_4NPF_6 в качестве индифферентного электролита с использованием ферроцена в качестве стандарта при использовании трехэлектродной ячейки. Исходный радикал **3.1и** демонстрирует наличие двух окислительно-восстановительных процессов, соответствующих типичной для вердазильных радикалов триаде [72]. Циклические вольтамперограммы бирадикалов **3.6** имеют три обратимых окислительно-восстановительных процесса: два соответствуют вердазильному фрагменту, третий – нитроксильному (Рисунок 3.2).

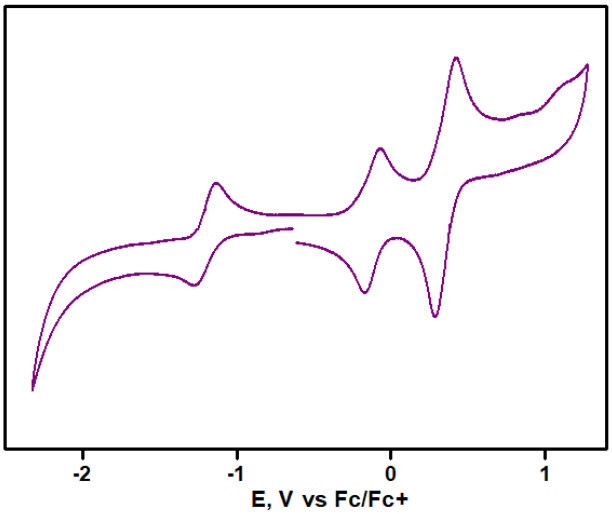


Рисунок 3.2. Циклическая вольтамперограмма радикала **3.6а** в 0.1 М растворе Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 в качестве электролита (скорость развертки 100 мВ/с)

Положение электрохимических процессов на вольтамперограммах соответствует исходным радикалам, и сдвиги потенциалов полуволн лежат в пределах погрешности метода. Таким образом, ЦВА гетеро-бирадикалов является суперпозицией двух независимых радикальных центров в молекуле, что свидетельствует о малом влиянии двух SOMO орбиталей друг на друга, что соответствует ожидаемым результатам. Электрохимические характеристики бирадикалов **3.6** в сравнении с исходными соединениями представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Электрохимические характеристики исходных радикалов **3.1**, **3.4** и полученных бирадикалов **3.6**

Соединение	$E_{red}^{1/2}$, В	$E_{ox1}^{1/2}$, В	$E_{ox2}^{1/2}, B$
3.1и	-1,16	-0,12	–
3.4а	-	-	0.39 [176]
3.4б, 3.4в	-	-	0.44 [177]
3.6а	-1,19	-0,11	0,37
3.6б	-1,21	-0,10	0,42
3.6в	-1,16	-0,10	0,39

ЭПР спектры бирадикалов **3.6** были получены в обескислороженных растворах толуола, и вид спектров практически не отличался от соединения к соединению. В качестве примера

рассмотрим спектр соединения **3.6а**, полученного из 4-амино-ТЕМПО (рисунок 3.3). В спектре мы наблюдали преимущественно три линии, с константой расщепления около 15 Гс, что соответствует ТЕМПО радикалу [178], в тоже время мы не наблюдали характерных для вердазильных радикалов девятипиковых сигналов, что не соответствовало ожидаемым результатам. Изначально возникло предположение, что в результате реакции происходило восстановление вердазильного фрагмента до лейковердазила, что приводило к исчезновению этих линий из спектра. Тем не менее, согласно данным УФ-спектроскопии вердазильный фрагмент не восстанавливается, что доказывается наличием интенсивной полосы поглощения в районе 700 нм с ожидаемым коэффициентом экстинкции. К тому же из литературы известно, что лейковердазилы достаточно быстро окисляются кислородом воздуха обратно в радикал.

Отсутствие в спектрах ЭПР линий, характерных для вердазильных радикалов, было объяснено неожиданно-быстрой релаксацией вердазильного фрагмента в бирадикалах **3.6**. Так для продольной релаксации время T_1 при 100 К оказалось равно 0.1 миллисекунды, а для поперечной T_2 при 100 К – 0.8 микросекунды, в тоже самое время релаксация нитроксильного фрагмента происходит за значительно большее время. Это приводит к тому, что в спектрах мы наблюдаем в основном только нитроксильную составляющую, а спины вердазилов уже успевают релаксировать. Стоит также отметить, что скорость релаксации исходного вердазила **3.1и** оказалось «нормальной» и ЭПР спектр для него был зарегистрирован без затруднений.

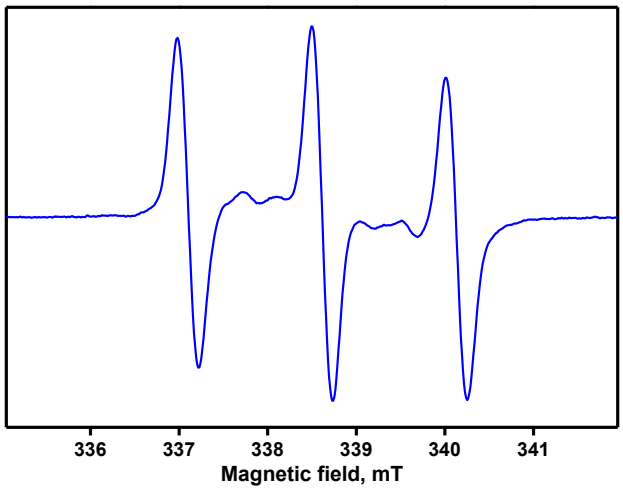


Рисунок 3.3. X-band ЭПР-спектр бирадикала **3.6а** в обескислороженном толуоле

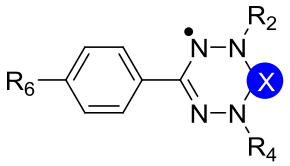
Таким образом, нами был разработан метод синтеза вердазил-нитроксильных бирадикалов по реакции амидирования. Все соединения были получены с высоким выходом, что показывает высокую применимость конвергентной стратегии при получении сложных систем. Гетеро-бирадикалы были охарактеризованы спектральными и электрохимическими методами. Обнаружена аномально-быстрая релаксация вердазильного фрагмента при объединении с нитроксилами. Дальнейшее изучение этого факта, возможно, позволит открыть новые аспекты спин-спиновых взаимодействий.

3.3 Исследование ароматичности как критерия стабильности вердазильных радикалов с точки зрения теории магнитно-индуцированного тока[6]

Стабильные радикалы неоднократно изучались с использованием квантовомеханических методов анализа на различных уровнях теории, включая DFT методы [179-181]. Все исследователи отмечали, что спиновая плотность распределяется по 5 атомам в гетероциклическом ядре (N2-N1-C6-N5-N4), C3 атом оказывается вне сопряжения по причине того, что в случае Kuhn-вердазилов этот атом углерода имеет sp3-гибридизацию, а в 3-оксовердазилах формируется внециклическая двойная связь. Тем не менее, эти представления дают лишь приближенное понимание природы стабильности вердазилов. Природа взаимопревращений в триаде лейковердазил – радикал – катион остается необъясненной. Также остается открытым вопрос почему один тип радикалов оказывается стабильнее другого. Мы предположили, что ответ на эти вопросы может дать исследование магнитно-индуцированных токов, протекающих в вердазильных радикалах и их катионных и анионных формах.

Нами были проведены исследования серии вердазильных радикалов различных типов с точки зрения теории ароматичности методом измерения магнитно-индуцированного тока (GIMIC). С этой целью мы сделали выборку из известных вердазильных радикалов таким образом, чтобы в структуре были донорные и акцепторные заместители, а также рассматривали случаи отсутствия заместителей в ароматических заместителях (Таблица 3.4).

Таблица 3.4. Структура исследуемых вердазильных радикалов



Соединение	R_2, R_4	R_6	X
3.7а	CH_3	OH	C=O
3.7б	CH_3	CH_3	C=O
3.7в	CH_3	H	C=O
3.7г	CH_3	CN	C=O
3.7д	*изо*-C_3H_7	OH	C=O
3.7е	*изо*-C_3H_7	CH_3	C=O
3.7ж	*изо*-C_3H_7	H	C=O
3.7и	*изо*-C_3H_7	COOH	C=O
3.7к	Ph	CH_3	CH-Ph
3.7л	Ph	H	CH-Ph
3.7м	Ph	NO_2	CH-Ph
3.7н	Ph	NO_2	CH_2
3.7п	Ph	H	CH_2
3.7р	Ph	OMe	CH_2
3.7с	CH_3	C_6H_4-R_6 отсутствует	C=O

[6] Работа выполнялась совместно в Валиевым Рашидом Ринатовичем (ТГУ)

Геометрия всех выбранных соединений была оптимизирована в газовой фазе на DFT уровне теории с использованием B3LYP функционала [140, 141] и def2-TZVP [142] базисного набора. А затем магнитно-индуцированные токи были вычислены с использованием GIMIC метода [182], включая плотности токов и пути их протекания. Аналогичные вычисления были проведены также для соответствующих лейковердазилов и вердазилий катионов с целью сравнения выгодности взаимопревращений различных состояний друг в друга.

Так как в общем случае ароматический характер соединения приводит к более стабильному состоянию, нежели неароматические или антиароматические, мы предположили, что по аналогичному принципу можно выстаивать радикалы в ряд стабильности. Мы исходили из двух крайних случаев: ароматического бензола, имеющего величину индуцированного тока на уровне 11.8 нА/Тл и антиароматического циклобутадиена, имеющего величину индуцированного тока равную -19.8 нА/Тл.

Полученные нами результаты (на примере радикала **3.7в)** представлены на рисунке 3.4.

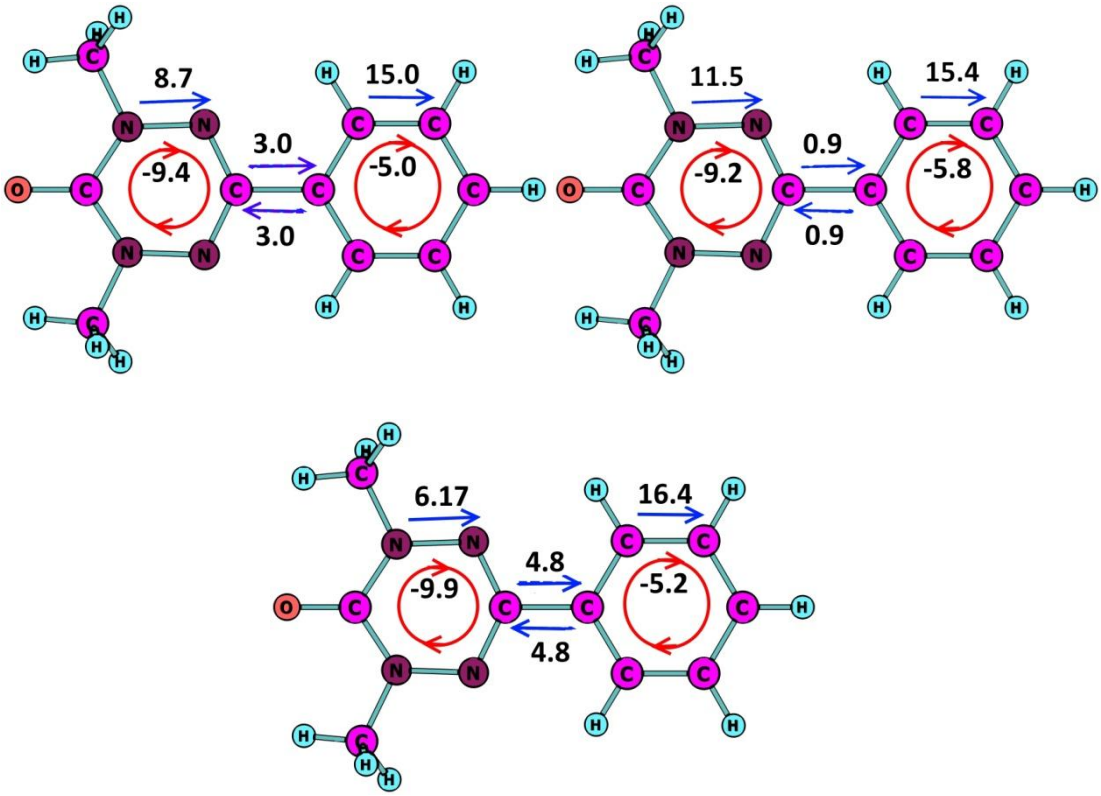


Рисунок 3.4. Схематическое распределение сил токов в радикале **3.7в** (слева сверху), его катионе (справа сверху) и анионе (снизу). Диатропические токи показаны синими стрелками, паратропические – красными.

Как видно из рисунка 3.4 в случае радикала паратропический и диатропические токи практически равны для гетероциклического ядра, что приводит к суммарной величине -0.7 нА/Тл, что соответствует неароматическому характеру соединения. Катионы имеют

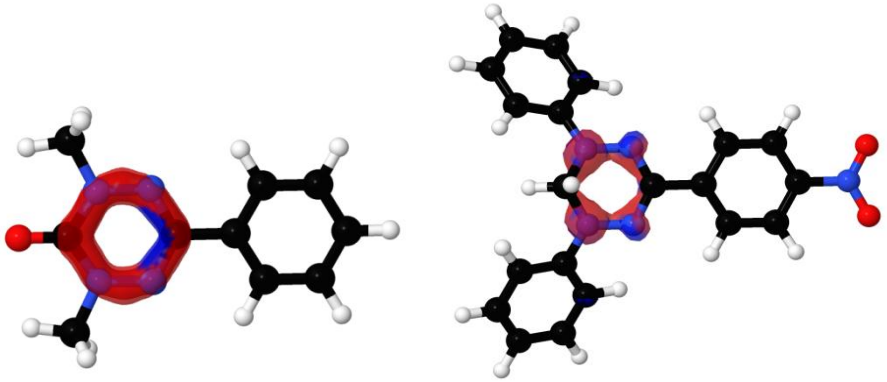
преобладающие диатропические токи, что приводит к ароматизации (ток 2.3 нА/Тл), а, следовательно, катионная форма более термодинамически выгодная. В случае лейковердазила диатропическая составляющая значительно меньше и молекула становится антиароматичной (ток -3.73 нА/Тл). Стоит отметить, что лейковердазилы самопроизвольно окисляются кислородом воздуха в радикалы, а те в свою очередь достаточно легко и необратимо могут превращаться в вердазилий-катионы. И если сопоставить степень ароматичности со стабильностью, то получается, что более ароматические системы (согласно расчетам) более стабильны (согласно экспериментальным данным), и выбранная нами модель является адекватной.

Все выбранные радикалы по силам токов можно разделить на три группы (Таблица 3.5): 3-оксовердазилы **3.7а – 3.7и**, проявляющие слабые антиароматические или неароматические свойства; 2,4,6-замещенные вердазильные радикалы **3.7н – 3.7р** являющиеся слабоароматическими и 2,3,4,6-замещенные вердазилы **3.7к – 3.7м**, проявляющие самые сильные ароматические свойства.

Таблица 3.5. Силы токов (нА/Тл) радикалов **3.7** и их катионов и анионов

Соединение	Радикал	Анионная форма	Катионная форма
3.7а – 3.7и	-0.70	-3.73	2.31
3.7к – 3.7м	2.10	0.28	5.62
3.7н – 3.7р	1.38	0.15	5.44

Если провести корреляцию между величинами токов и стабильностью соединений **3.7**, наблюдаемой в экспериментах, то соединения **3.7а – 3.7и** оказываются обычно более стабильными, что на первый взгляд кажется противоречащим. Однако если сравнивать плотность спинового тока для радикала **3.7в** и **3.7н**, то оказывается, что эта величина намного больше в случае радикала **3.7в** (-5.4 нА/Тл) в сравнении с радикалом **3.7н** (-1.4 нА/Тл), что проиллюстрировано на рисунке 3.5.



I=-5.4 nA/T I=-1.4 nA/T

Рисунок 3.5. Плотности спинового тока радикалов **3.7в** (слева) и **3.7н** (справа)

Как видно из рисунка 3.5 у радикала **3.7в** делокализация спинового тока больше и сила тока выше, что обуславливает его высокую стабильность и стабильность всего ряда радикалов **3.7а – 3.7**и в сравнении с другими радикалами **3.7**. Чтобы оценить вклад боковых заместителей, мы также рассмотрели радикал **3.7с**, у которого полностью отсутствует заместитель при С6 и получили идентичные разультаты. Это показывает небольшой вклад в термодинамическую стабилизацию вердазильных радикалов за счет заместителей, хотя, безусловно, стерический фактор данным методом не учитывается, а он играет большую роль в блокировке атак по неспаренному электрону.

С целью подтверждения высокой эффективности метода нами были вычислены энергии орбитали неспаренного электрона (SOMO), а также определен этот параметр методом циклической вольтамперометрии. Сравнение экспериментальных и теоретических величин приведено в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Вычисленные и измеренные величины энергии SOMO

Радикал	Вычисленная энергия SOMO, эВ	Измеренная энергия SOMO, эВ
3.7а	-5.29	-4.99
3.7в	-5.37	-4.90
3.7ж	-5.25	-4.90
3.7и	-5.63	-4.98
3.7л	-4.81	-4.49
3.7п	-4.91	-4.47

Как видно из таблицы 3.6 расчетные и экспериментальные величины имеют высокую сходимость, а, главное, корректно описывают изменения энергии орбиталей при переходе от 3-оксовердазилов к Kuhn-вердазилам.

Таким образом, мы можем сказать, что применение метода вычисления магнитноиндуцированного тока (GIMIC метод) оказывается весьма успешным даже для таких нетривиальных систем как стабильные радикалы. С использованием данного метода нам удалось впервые объяснить различия между вердазильными радикалами различных типов и показать, что 3-оксовердазилы обладают наивысшей стабильностью среди всех типов вердазильных радикалов.

Экспериментальная часть.

Температура плавления определялась на приборе Melting point system MP50 (Mettler Toledo). Элементный анализ проводился на приборе Euro EA 3000 (EuroVector) в конфигурации CHNS. Спектры поглощения записывались на двулучевом спектрофотометре Specord 250 PLUS (Analytik Jena). Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Thermo Fisher Scientific LC-MS LTQ-Orbitrap Velos с ионизацией электрораспылением (ESI), а также Bruker micrOTOF-Q с ионизацией электрораспылением (ESI). Контроль над ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТсХ-П-А-УФ и Macherey-Nagel Alugram® Xtra SIL G/UV_{254}. Детектирование хроматограмм проводили с помощью хроматоскопа с длинной волны 270 нм, непосредственным наблюдением окрашенных пятен.

Циклическая вольтамперометрия проводилась с использованием потенциостата/гальваностата P-8nano (Элинс, Россия) в сочетании с трехэлектродной ячейкой Dr. Bob's Electrochemical Cell (Gamry). Трехэлектродная ячейка: рабочий – платиновый электрод (диаметр 3 мм), противоэлектрод – платиновая проволока, электрод сравнения – Ag/AgCl. В качестве электролита использовался 0.1 М раствор тетрабутиламмоний гексафторофосфата (Bu_4NPF_6) в безводном и обескислороженном CH_2Cl_2. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен. Скорость развертки потенциала – 100 мВ/с.

Спектры ЭПР были записаны на приборе Bruker Elexsys ESP-580E X-band с резонатором ER 4118 X-MD5 и монокристаллическим LiF в качестве стандарта (g-фактор = 2.00229±0.00001) [160]. Мощность излучения 20 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.1 Гс. Спектры были получены в обескислороженных растворах веществ (Freeze-Pump-Thaw метод) с примерной концентрацией 5 ммоль/л в кварцевых ампулах с диаметром 5 мм.

Все используемые вещества были получены от коммерческих производителей (Sigma-Aldrich, Merck, Alfa Aesar) и использовались без предварительной очистки. Тетрагидрофуран был очищен от стабилизатора и обезвожен согласно литературной методике [167].

Оптимизация геометрии радикалов **3.7** была проведена в газовой фазе с использованием density functional theory (DFT) и B3LYP-функционала [140, 141] с базисным набором def2-TZVP [142]. Расчет магнитно-индуцированных токов был произведен с использованием GIMIC метода [182] на B3LYP/def2-TZVP уровне теории. Все расчеты выполнены в программном пакете Gaussian 09 версии A.1 [161].

Типовая методика реакции Соногашира. $Pd(PPh_3)_4$ (23.1 мг, 0.02 ммоль) был добавлен в обескислороженный раствор, содержащий вердазильный радикал **3.1** (0.2 ммоль), алкин **3.2** (0.3 ммоль) и CuI (3.8 мг, 0.02 ммоль) в смеси ТГФ (3 мл) и Et_3N (1 мл). Окончание реакции

фиксировали методом ТСХ (элюент гексан:этилацетат = 15:1). После полного окончания реакции (см. Таблицу 3.2) продукт был выделен с использованием колоночной хроматографии (элюент гексан:этилацетат = 15:1) с последующей отгонкой растворителя под вакуумом.

2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(3-((3-фторфенил)этинил)фенил) вердазил 3.3бв. В соответствии с типовой методикой вердазил **3.1б** (133.5 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с 1-этинил-3-фторбезолом **3.2в** (116 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3бв** (59 мг, 45% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 172°С (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2214 (С≡С) см$^{-1}$.УФ (MeCN): λ_{max} = 740, 437, 408, 348, 281 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{46}H_{32}FN_4^{+}$: 659.26110. Найдено: 641,25637. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.51 Гс (4N), g-value: 2.0029. Вычислено для $C_{46}H_{31}FN_4$: С, 83.74; Н, 4.89; F, 2.88; N, 8.49. Найдено: С, 83.32; Н, 5.00; N, 8.55.

2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(3-(гекс-1-ин-1-ил)фенил) вердазил 3.3бг. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.3б** (133.5 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с гексин-1 **3.2г** (0.3 ммоль, 35 мкл) дал продукт **3.3бг** (77 мг, 62% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 186°С (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2155 (С≡С) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 731, 444, 343, 262 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{44}H_{37}N_4$: 621.30182. Найдено: 641.29972. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.46 Гс (4N), *g-фактор* 2.0026. Вычислено для $C_{44}H_{37}N_4$: С, 84.99; Н, 6.00; N, 9.01. Найдено: С, 84.91; Н, 6.02; N, 8.95.

2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(4-(фенилэтинил)фенил) вердазил 3.3ва. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.3в** (133.5 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с фенилацетиленом **3.2а** (33 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3ва** (95 мг, 74% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 200°С (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2203 (С≡С) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 739, 457, 279 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{46}H_{33}N_4$: 641.26997. Найдено: 641.26986. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.46 Гс (4N), *g-фактор* 2.0030. Вычислено для $C_{46}H_{33}N_4$: С, 86.09; Н, 5.18; N, 8.73. Найдено: С, 85.88; Н, 5.22; N, 8.69.

2,4-ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-фенил-6-(4-((триметилсилил)этинил)фенил) вердазил 3.3вб. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1в** (0.2 ммоль, 133.5 мг) в результате реакции с TMS-ацетиленом **3.2б** (0.6 ммоль, 83 мкл) дал продукт **3.3вб** (92 мг, 72% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 191°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2176 (C≡C) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 740, 427, 352, 282 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{43}H_{37}N_4Si$: 637.27820. Найдено: 637.27772. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.47 Гс (4N), *g-фактор* 2.0030. Вычислено для $C_{43}H_{37}N_4Si$: C, 80.97; H, 5.85; N, 8.78; Si, 4.40. Найдено: C, 80.85; H, 5.92; N, 8.79.

2-(4-(фенилэтинил)фенил)-3,6-ди-фенил-4-([1,1'-бифенил]-4-ил) вердазил 3.3га. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1г** (133.5 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с фенилацетиленом **3.2а** (33 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3га** (84 мг, 74% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 201°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2211 (C≡C) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 741, 428, 351, 281 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{40}H_{29}N_4$: 565.23867. Найдено: 565.23872. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.43 Гс (4N), *g-фактор* 2.0037. Вычислено для $C_{40}H_{29}N_4$: C, 84.93; H, 5.17; N, 9.90. Найдено: C, 84.71; H, 5.20; N, 9.92.

2-(4-(гекс-1-ин-1-ил)фенил)-3,6-дифенил-4-([1,1'-бифенил]-4-ил) вердазил 3.3гг. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1г** (118.3 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с гексин-1 **3.2г** (35 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3гг** (67 мг, 61% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 172°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2152 (C≡C) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 735, 412, 346, 269 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{40}H_{29}N_4$: 565.23867. Найдено: 565.23872. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.44 Гс (4N), *g-фактор* 2.0037. Вычислено для $C_{40}H_{29}N_4$: C, 83.64; H, 6.10; N, 10.27. Найдено: C, 83.51; H, 6.13; N, 10.29.

2,3,4-трифенил-6-(3-(фенилэтинил)фенил) вердазил 3.3да. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1д** (103.1 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с фенилацетиленом **3.2а** (33 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3да** (71 мг, 73% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 169°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2215 (C≡C) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 701, 437, 408, 281 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{34}H_{25}N_4$: 489.20737. Найдено:

489.20753. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.50 Гс (4N), *g-фактор* 2.0034. Вычислено для $C_{34}H_{25}N_4$: C, 83.41; H, 5.15; N, 11.44. Найдено: C, 83.27; H, 5.19; N, 11.46.

2,3,4-трифенил-6-(3-((триметилсилил)этинил)фенил) вердазил 3.3дб. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1д** (103.1 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с TMS-ацетиленом **3.2б** (83 мкл, 0.6 ммоль) дал продукт **3.3дб** (63 мг, 65% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 149°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2155 (C≡C) $см^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 700, 440, 343, 305, 259, 246 нм. ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{31}H_{29}N_4Si$: 485.21596. Найдено: 485.21555. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.47 Гс (4N), *g-фактор* 2.0033. Вычислено для $C_{31}H_{29}N_4Si$: C, 76.66; H, 6.02; N, 11.54; Si, 5.78. Найдено: C, 76.60; H, 6.05; N, 11.56.

2,3,4-трифенил-6-(4-(фенилэтинил)фенил) вердазил 3.3еа. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1е** (103.1 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с фенилацетиленом **3.2а** (33 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3еа** (71 мг, 72% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 194°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2153 (C≡C) $см^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 712, 455, 279 нм. ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{34}H_{25}N_4$: 489.20737. Найдено: 489.20742. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.47 Гс (4N), *g-фактор* 2.0034. Вычислено для $C_{34}H_{25}N_4$: C, 83.41; H, 5.15; N, 11.44. Найдено: C, 83.36; H, 5.16; N, 11.42.

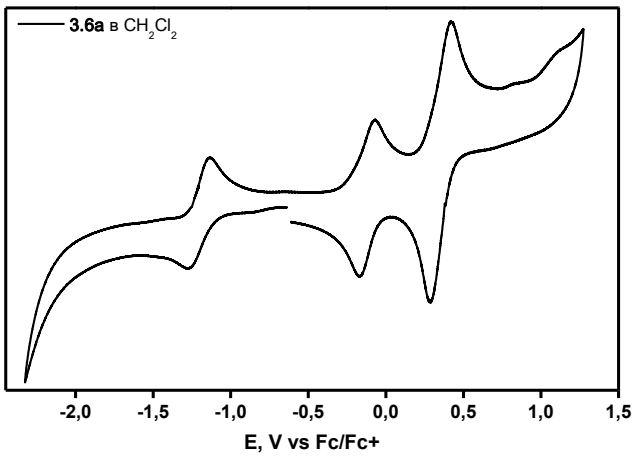
2,3,4-трифенил-6-(4-((триметилсилил)этинил)фенил) вердазил 3.3еб. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1е** (103.1 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с TMS-ацетиленом **3.2б** (83 мкл, 0.6 ммоль) дал продукт **3.3еб** (62 мг, 64% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 141°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2213 (C≡C) $см^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 706, 444, 349, 262 нм. ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{31}H_{29}N_4Si$: 485.21560. Найдено: 485.21555. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.46 Гс (4N), *g-фактор* 2.0031. Вычислено для $C_{31}H_{29}N_4Si$: C, 76.66; H, 6.02; N, 11.54; Si, 5.78. Найдено: C, 76.49; H, 6.00; N, 11.51.

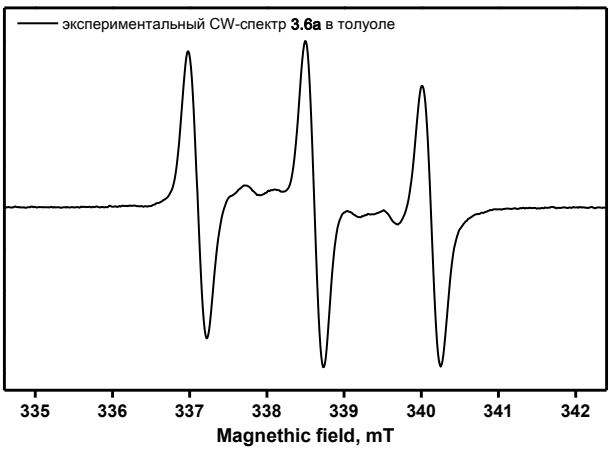
3,4,6-трифенил-2-(4-(фенилэтинил)фенил) вердазил 3.3ж. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1ж** (103.1 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с фенилацетиленом **3.2а** (33 мкл, 0.3 ммоль) дал продукт **3.3жа** (79 мг, 81% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 188°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2209 (C≡C) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 721, 427, 351, 291 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{34}H_{25}N_4$: 489.20737. Найдено: 489.20753. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.40 Гс (4N), *g-фактор* 2.0036. Вычислено для $C_{34}H_{25}N_4$: C, 83.41; H, 5.15; N, 11.44. Найдено: C, 83.44; H, 5.12; N, 11.41.

3,4,6-трифенил-2-(4-((триметилсилил)этинил)фенил) вердазил 3.3жб. В соответствии с типовой методикой, вердазил **3.1ж** (103.1 мг, 0.2 ммоль) в результате реакции с TMS-ацетиленом **3.2б** (83 мкл, 0.6 ммоль) дал продукт **3.3жб** (72 мг, 74% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 160°C (разл.)). ИК (KBr диск): $\bar{\upsilon}$ = 2149 (C≡C) см$^{-1}$. УФ (MeCN): λ_{max} = 722, 412, 346, 276 нм. ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{31}H_{29}N_4Si$: 485.21596. Найдено: 485.21578. ЭПР (толуол, 9.5 ГГц): нонет, a_N = 5.45 Гс (4N), *g-фактор* 2.0037. Вычислено для $C_{31}H_{29}N_4Si$: C, 76.66; H, 6.02; N, 11.54; Si, 5.78. Найдено: C, 76.71; H, 5.99; N, 11.50.

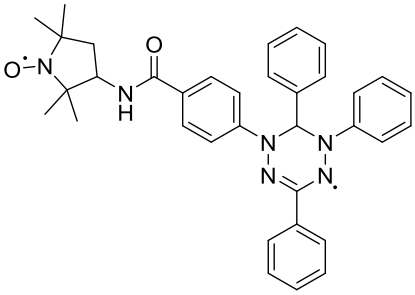
Типовая методика синтеза гетеро-бирадикалов по реакции амидирования. Амино-содержащий нитроксильный радикал **3.4** (0.11 ммоль) был добавлен к обескислороженному раствору вердазильного радикала **3.1и** (43.3 мг, 0.1 ммоль), DCC (22.7 мг, 0.11 ммоль) и HOBt (15.3 мг, 0.1 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл). Реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре и инертной атмосфере. Выпавшая дициклогексилмочевина была отделена с помощью центрифугирования, и продукт очищался от следов побочных продуктов и исходных соединений с помощью колоночной хроматографии (гексан:EtOAc = 1:1).

Гетеро-бирадикал 3.6а. В соответствии в типовой методикой вердазил **3.1и** (43.3 мг, 0.1 ммоль) в результате реакции с 4-амино-ТЕМПО (19 мг, 0.11 ммоль) дал продукт **3.6а** (49 мг, 84% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 149.6°C (разл.)). ESI HRMS: m/z^{+} вычислено для $C_{36}H_{38}N_6O_2$: 586.30562. Найдено: 586.30518. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 707 (ε = 1350), 430 (ε = 3320), 407 (ε = 3720), 280 (ε = 11800), 244 (ε = 12800) нм. ИК (KBr disc): 3329, 3063, 2972, 2929, 2852, 2118, 1628, 1602, 1576, 1321, 1267, 1244, 694 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{36}H_{38}N_6O_2$: C 73.69; H 6.53; N 14.32. Найдено: C 73.47; H 6.51; N 14.47.

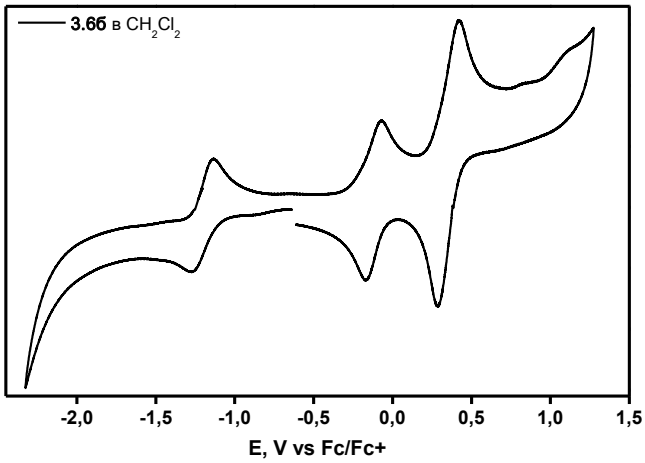


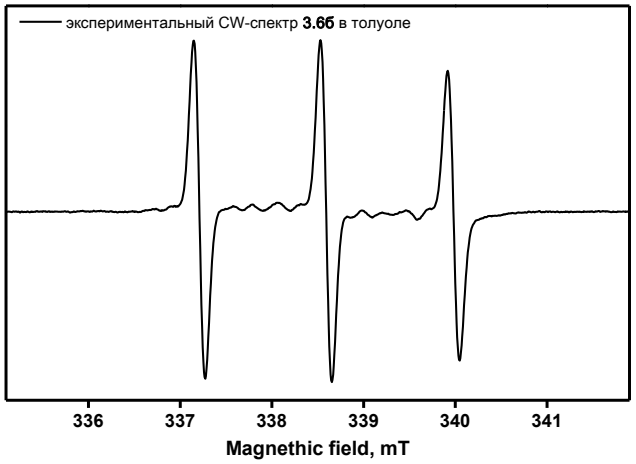


Гетеро-бирадикал 3.6б. В соответствии в типовой методикой вердазил **3.1и** (43.3 мг, 0.1 ммоль) в результате реакции с 3-амино-PROXYL **3.4б** (17.3 мг, 0.11 ммоль) дал продукт **3.6б** (49 мг, 85% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка (Тпл = 67.0°C (разл.)).

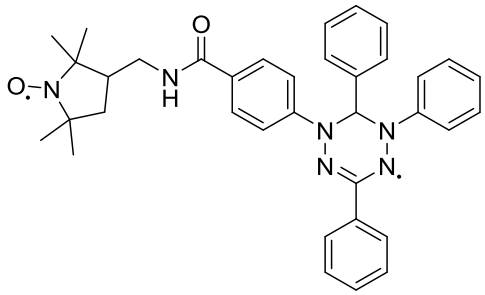


ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{35}H_{36}N_6O_2$: 572.28997. Найдено: 572.28911. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 709 (ε = 1550), 432 (ε = 3400), 407 (ε = 3820), 332 (ε = 7045), 280 (ε = 13450) нм. ИК (KBr disc): 3329, 2972, 2929, 2852, 2116, 1662, 1627, 1498, 1265, 1248, 694 $см^{-1}$. Вычислено для $C_{35}H_{36}N_6O_2$: C 73.40; H 6.34; N 14.67. Найдено: C 73.11; H 6.31; N 14.73.

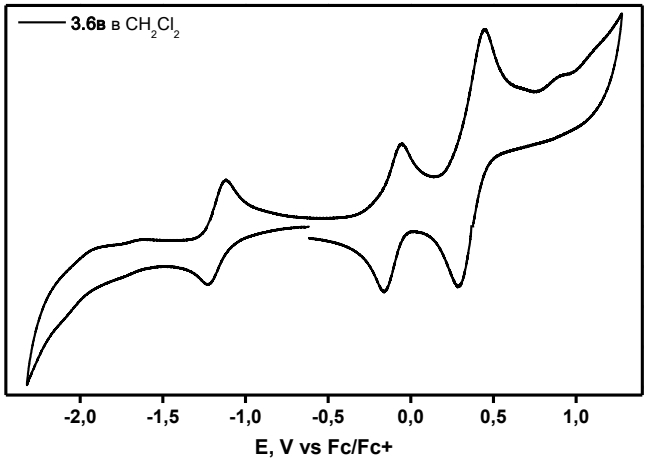


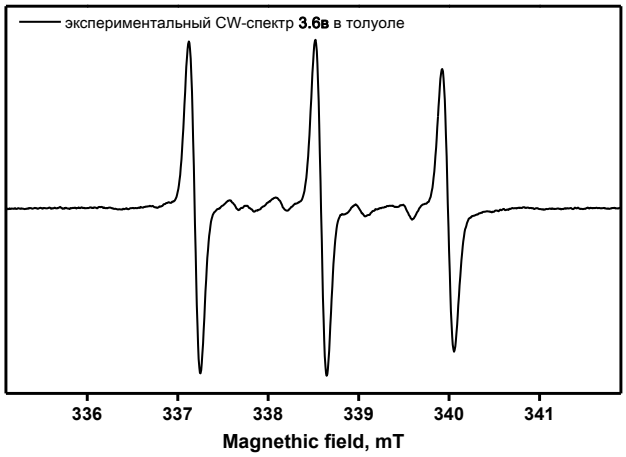


Гетеро-бирадикал 3.6в. В соответствии в типовой методикой вердазил **3.1и** (0.1 ммоль, 43.3 мг) в результате реакции с 3-аминометилен-PROXYL (18.8 мг, 0.11 ммоль) дал продукт **3.6в** (48 мг, 82% выход) в виде зеленого мелкокристаллического порошка(Тпл = 69.1°C (разл.)). ESI HRMS: m/z^+ вычислено для $C_{36}H_{38}N_6O_2$: 586.30562. Найдено: 586.30516. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 705 (ε = 1510), 430 (ε = 3420), 407 (ε = 3740), 334 (ε = 6900), 280 (ε = 13200) нм. ИК (KBr disc): 3064, 2966, 2926, 2854, 2037, 1635, 1606,



1261, 1134, 694 см$^{-1}$. Вычислено для $C_{36}H_{38}N_6O_2$: C 73.69; H 6.53; N 14.32. Найдено: C 73.39; H 6.50; N 14.28.





Выводы

1. Разработана эффективная общая методика *one-pot* синтеза 3-нитроформазанов с использованием АДТ. Обнаружено, что арендиазоний тозилаты позволяют получать целевые 3-нитроформазаны с большими выходами и чистотой продуктов в сравнении с другими типами солей диазония. Анализ геометрии полученных 3-нитроформазанов показал, что они находятся в TSSC (*trans-syn, s-cis*) конформации, однако было обнаружено, что 1,5-ди(4-метоксифенил)-3-нитроформазан существует в виде двух геометрических изомеров: TSSC (*trans-syn, s-cis*) и TASC (*trans-anti, s-cis*), что удалось объяснить с использованием квантовомеханических методов анализа.
2. Проанализированы и теоретически рассчитаны электронные спектры 3-нитроформазанов и показано, что спектры поглощения могут быть предсказаны теоретически, что является важным при проектировании красителей.
3. Разработан метод получения галоген-содержащих строительных блоков на основе вердазильных радикалов различных классов. На основании анализа механизма реакции Соногашира доказано, что 3-оксовердазилы обладают наибольшей реакционной способностью среди всех других типов вердазильных радикалов. Также было установлено, что наличие вердазильного фрагмента критически снижает реакционную способность ароматических галогенидов в реакциях кросс-сочетания. С использованием реакции Соногашира был получен ряд этинильных производных 3-фенилвердазилов с хорошими выходами.
4. Разработан метод получения первых вердазил-нитроксильных бирадикалов по реакции амидирования в условиях активации системой дициклогексилкарбодиимид/1-гидроксибензотриазол. Было обнаружено, что введение нитроксильного фрагмента в цепь сопряжения с вердазильным радикалом приводит к значительному ускорению релаксации спина вердазила в экспериментах электронного парамагнитного резонанса.
5. Изучены аспекты стабильности вердазильных радикалов различных классов с точки зрения метода измерения магнитно-индуцированных токов в радикалах. Впервые была проведена корреляция между ароматичностью и стабильностью разных редокс форм вердазильных радикалов и объяснены их взаимопревращения.

Список используемых сокращений

ДФПГ – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

АДТ – арендиазоний тозилаты

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

РСА – рентгеноструктурный анализ

DCC – дициклогексилкарбодиимид

NHS – N-гидроксисукцинимид

ТГФ – тетрагидрофуран

ДМФА – N,N-диметилформамид

SOMO – однократно занятая молекулярная орбиталь

HOMO – высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь

Список литературы

1) Schmidt, M. J.; Borbas, J.; Drescher, M.; Summerer, D. A Genetically Encoded Spin Label for Electron Paramagnetic Resonance Distance Measurements //Journal of the American Chemical Society. - 2014. - Vol. 136. - №4. - pp 1238–1241.
2) Joseph, B.; Tormyshev, V. M.; Rogozhnikova, O. Y.; Akhmetzyanov, D.; Bagryanskaya, E. G.; Prisner, T. F. Selective High-Resolution Detection of Membrane Protein–Ligand Interaction in Native Membranes Using Trityl–Nitroxide PELDOR //Angewandte Chemie - International Edition. - 2016. - Vol. 55. - №38. - pp 11538–11542.
3) Weinrich, T.; Gränz, M.; Grünewald, C.; Prisner, T. F.; Göbel, M. W. Synthesis of a Cytidine Phosphoramidite with Protected Nitroxide Spin Label for EPR Experiments with RNA //European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - Vol. 2017. - №3. - pp 491–496.
4) Marchand, V.; Levêque, P.; Driesschaert, B.; Marchand-Brynaert, J.; Gallez, B. In Vivo EPR Extracellular PH-Metry in Tumors Using a Triphosphonated Trityl Radical //Magnetic Resonance in Medicine. - 2017. - Vol. 77. - №6. - pp 2438–2443.
5) Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Rovira, C.; Veciana, J. Attaching Persistent Organic Free Radicals to Surfaces: How and Why //Chemical Reviews. - 2012. - Vol. 112. - №4. - pp 2506–2527.
6) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries //Chemical Reviews. - 2016. - Vol. 116. - №16. - pp 9438–9484.
7) Tomlinson, E. P.; Hay, M. E.; Boudouris, B. W. Radical Polymers and Their Application to Organic Electronic Devices //Macromolecules. - 2014. - Vol. 47. - №18. - pp 6145–6158.
8) Gaudenzi, R.; De Bruijckere, J.; Reta, D.; Moreira, I. D. P. R.; Rovira, C.; Veciana, J.; Van Der Zant, H. S. J.; Burzurí, E. Redox-Induced Gating of the Exchange Interactions in a Single Organic Diradical //ACS Nano. - 2017. - Vol. 11. - №6. - pp 5879–5883.
9) Lahti, P. M. Structure-Property Relationships for Metal-Free Organic Magnetic Materials //Advances in Physical Organic Chemistry. - 2011. - Vol. 45. - pp 93–169.
10) Ayabe, K.; Sato, K.; Nakazawa, S.; Nishida, S.; Sugisaki, K.; Ise, T.; Morita, Y.; Toyota, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; et al. Pulsed Electron Spin Nutation Spectroscopy for Weakly Exchange-Coupled Multi-Spin Molecular Systems with Nuclear Hyperfine Couplings: A General Approach to Bi-and Triradicals and Determination of Their Spin Dipolar and Exchange Interactions //Molecular Physics. - 2013. - Vol. 111. - №18–19. - pp 2767–2787.
11) Gomberg, M. An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl. //Journal of the American Chemical Society. - 1900. - Vol. 22. - №11. - pp 757–771.

12) T. Jagadeeswar Reddy; Tetsuo Iwama; Howard J. Halpern, and; Viresh H. Rawal. General Synthesis of Persistent Trityl Radicals for EPR Imaging of Biological Systems //Journal of Organic Chemistry. - 2002. - Vol. 67. - №14. - pp 4635–4639.

13) Veciana, J.; Carilla, J.; Miravitlles, C.; Molins, E. Free Radicals as Clathrate Hosts: Crystal and Molecular Structure of 1: 1 Perchlorotriphenylmethyl Radical-Benzene //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. - 1987. - No. 11. - pp 812–814.

14) Torres, J. L.; Carreras, A.; Jiménez, A.; Brillas, E.; Torrelles, X.; Rius, J.; Juliá, L. Reducing Power of Simple Polyphenols by Electron-Transfer Reactions Using a New Stable Radical of the PTM Series, Tris(2,3,5,6-Tetrachloro-4-Nitrophenyl) Methyl Radical //Journal of Organic Chemistry. - 2007. - Vol. 72. - №10. - pp 3750–3756.

15) Mesa, J. A.; Velázquez-Palenzuela, A.; Brillas, E.; Torres, J. L.; Juliá, L. Synthesis of a New Stable and Water-Soluble Tris(4- Hydroxysulfonyltetrachlorophenyl)Methyl Radical with Selective Oxidative Capacity //Tetrahedron. - 2011. - Vol. 67. - №17. - pp 3119–3123.

16) Jassoy, J. J.; Berndhäuser, A.; Duthie, F.; Kühn, S. P.; Hagelueken, G.; Schiemann, O. Versatile Trityl Spin Labels for Nanometer Distance Measurements on Biomolecules In Vitro and within Cells //Angewandte Chemie - International Edition. - 2017. - Vol. 56. - №1. - pp 177–181.

17) Dhimitruka, I.; Velayutham, M.; Bobko, A. A.; Khramtsov, V. V.; Villamena, F. A.; Hadad, C. M.; Zweier, J. L. Large-Scale Synthesis of a Persistent Trityl Radical for Use in Biomedical EPR Applications and Imaging //Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. - 2007. - Vol. 17. - №24. - pp 6801–6805.

18) Koelsch, C. F. Syntheses with Triarylvinylmagnesium Bromides. α,γ-Bisdiphenylene-α-Phenylallyl, a Stable Free Radical //Journal of the American Chemical Society. - 1957. - Vol. 79. - №16. - pp 4439–4441.

19) Kuhn, R.; Neugebauer, A. Über Substituierte Bis-Biphenylen-Allyl-Radikale //Monatshefte für Chemie. - 1964. - Vol. 95. - №1. - pp 3–23.

20) Breslin, D. T.; Fox, M. A. Characterization of the Excited-State Reactivity of a Persistent Aryl-Substituted Allyl Free Radical //Journal of Physical Chemistry. - 1993. - Vol. 97. - №50. - pp 13341–13347.

21) Lebedev, O.L.; Kazarnovskii, S.N. Catalytic oxidation of aliphatic amines with hydrogen peroxide //Trudy po Khimii i Khim Technologii (Gorkii). – 1959 – Vol. 8 – pp 649-652.

22) Schattling, P.; Jochum, F. D.; Theato, P. Multi-Responsive Copolymers: Using Thermo, Light- and Redox Stimuli as Three Independent Inputs towards Polymeric Information Processing //Chemical Communications. - 2011. - Vol. 47. - №31. - pp 8859–8861.

23) Zakrzewski, J. Reactions of Nitroxides XIII: Synthesis of the Morita-Baylis-Hillman Adducts Bearing a Nitroxyl Moiety Using 4-Acryloyloxy-2,2,6,6- Tetramethylpiperidine-1-Oxyl as a

Starting Compound, and DABCO and Quinuclidine as Catalysts //Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2012. - Vol. 8. - pp 1515–1522.

24) Yapici, N. B.; Jockusch, S.; Moscatelli, A.; Mandalapu, S. R.; Itagaki, Y.; Bates, D. K.; Wiseman, S.; Gibson, K. M.; Turro, N. J.; Bi, L. New Rhodamine Nitroxide Based Fluorescent Probes for Intracellular Hydroxyl Radical Identification in Living Cells //Organic Letters. - 2012. - Vol. 14. - №1. - pp 50–53.

25) Ullman, E. F.; Osiecki, J. H.; Boocock, D. G. B.; Darcy, R. Stable Free Radicals. X. Nitronyl Nitroxide Monoradicals and Biradicals as Possible Small Molecule Spin Labels //Journal of the American Chemical Society. - 1972. - Vol. 94. - №20. - pp 7049–7059.

26) Zhao, M.; Li, Z.; Peng, L.; Tang, Y. R.; Wang, C.; Zhang, Z.; Peng, S. Novel 1-Oxyl-2-Substitutedphenyl-4,4,5,5-Tetramethylimidazolines: Synthesis, Selectively Analgesic Action, and QSAR Analysis //Bioorganic and Medicinal Chemistry. - 2007. - Vol. 15. - №8. - pp 2815–2826.

27) Zhao, M.; Liu, J.; Wang, C.; Wang, L.; Liu, H.; Peng, S. Synthesis and Biological Activity of Nitronyl Nitroxide Containing Peptides //Journal of Medicinal Chemistry. - 2005. - Vol. 48. - №13. - pp 4285–4292.

28) Ravat, P.; Ito, Y.; Gorelik, E.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M. Tetramethoxypyrene-Based Biradical Donors with Tunable Physical and Magnetic Properties //Organic Letters. - 2013. - Vol. 15. - №17. - pp 4280–4283.

29) Tanifuji, N.; Irie, M.; Matsuda, K. New Photoswitching Unit for Magnetic Interaction: Diarylethene with 2,5-Bis(Arylethynyl)-3-Thienyl Group //Journal of the American Chemical Society. - 2005. - Vol. 127. - №38. - pp 13344–13353.

30) Rajadurai, C.; Ivanova, A.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M. Study on the Heteroatom Influence in Pyridine-Based Nitronyl Nitroxide Biradicals with Phenylethynyl Spacers on the Molecular Ground State //Journal of Organic Chemistry. - 2003. - Vol. 68. - №26. - pp 9907–9915.

31) Sayre, R. The Identity of Heilpern's "Pinacolylthiourea" and the Preparation of Authentic 2-Thiono-4,4,5,S-Tetramethylimidazolidine //Journal of the American Chemical Society. - 1955. - Vol. 77. - №24. - pp 6689–6690.

32) Hirel, C.; Vostrikova, K. E.; Pécaut, J.; Ovcharenko, V. I.; Rey, P. Nitronyl and Imino Nitroxides: Improvement of Ullman's Procedure and Report on a New Efficient Synthetic Route //Chemistry - A European Journal. - 2001. - Vol. 7. - №9. - pp 2007–2014.

33) Fidan, I.; Önal, E.; Yerli, Y.; Luneau, D.; Ahsen, V.; Hirel, C. Synthesis and Straightforward Quantification Methods of Imino Nitroxide-Based Hexaradical Architecture on a Cyclotriphosphazene Scaffold //Inorganic Chemistry. - 2016. - Vol. 55. - №21. - pp 11447–11453.

34) Praveen, V. K.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Tsunobuchi, Y.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S. I.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. Translation of the Assembling Trajectory by Preorganisation: A Study of the Magnetic Properties of 1D Polymeric Unpaired Electrons Immobilised on a Discrete Nanoscopic Scaffold //Chemical Communications. - 2015. - Vol. 51. - №7. - pp 1206–1209.

35) Önal, E.; Yerli, Y.; Cosut, B.; Pilet, G.; Ahsen, V.; Luneau, D.; Hirel, C. Nitronyl and Imino Nitroxide Free Radicals as Precursors of Magnetic Phthalocyanine and Porphyrin Building Blocks //New Journal of Chemistry. - 2014. - Vol. 38. - №9. - pp 4440–4447.

36) Akpinar, H.; Schlueter, J. A.; Lahti, P. M. 2-(9,10-Anthraquinon-2-Yl)-4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-Dihydro-1H-Imidazole-3- Oxide-1-Oxyl: Polymorphism in a Conjugated Anthraquinone-Substituted Nitronylnitroxide //Chemical Communications. - 2013. - Vol. 49. - №32. - pp 3345–3347.

37) Pointillart, F.; Bernot, K.; Poneti, G.; Sessoli, R. Crystal Packing Effects on the Magnetic Slow Relaxation of TB(III)-Nitronyl Nitroxide Radical Cyclic Dinuclear Clusters //Inorganic Chemistry. - 2012. - Vol. 51. - №22. - pp 12218–12229.

38) Greve, S.; Näther, C.; Friedrichsen, W. Synthesis of Dipolar Nitronyl Nitroxides //Organic Letters. - 2000. - Vol. 2. - №15. - pp 2269–2270.

39) Matsushita, M. M.; Izuoka, A.; Sugawara, T.; Kobayashi, T.; Wada, N.; Takeda, N.; Ishikawa, M. Hydrogen-Bonded Organic Ferromagnet //Journal of the American Chemical Society. - 1997. - Vol. 119. - №19. - pp 4369–4379.

40) Zhang, J.; Zhao, M.; Cui, G.; Peng, S. A Class of Novel Nitronyl Nitroxide Labeling Basic and Acidic Amino Acids: Synthesis, Application for Preparing ESR Optionally Labeling Peptides, and Bioactivity Investigations //Bioorganic and Medicinal Chemistry. - 2008. - Vol. 16. - №7. - pp 4019–4028.

41) Keana, J. F. W. Newer Aspects of the Synthesis and Chemistry of Nitroxide Spin Labels //Chemical Reviews. - 1978. - Vol. 78. - №1. - pp 37–64.

42) Hideg, K.; Kálai, T.; Sár, C. P. Recent Results in Chemistry and Biology of Nitroxides //Journal of Heterocyclic Chemistry. - 2005. - Vol. 42. - №3. - pp 437–450.

43) Murray, R. W.; Singh, M. A Convenient High Yield Synthesis of Nitroxides //Tetrahedron Letters. - 1988. - Vol. 29. - №37. - pp 4677–4680.

44) Murray, R. W.; Jeyaraman, R. Dioxiranes: Synthesis and Reactions of Methyldioxiranes //Journal of Organic Chemistry. - 1985. - Vol. 50. - №16. - pp 2847–2853.

45) Rajca, A.; Vale, M.; Rajca, S. Diarylnitroxide Diradicals: Low-Temperature Oxidation of Diarylamines to Nitroxides //Journal of the American Chemical Society. - 2008. - Vol. 130. - №28. - pp 9099–9105.

46) Brik, M. E. Oxidation of Secondary Amines to Nitroxides with Oxone in Aqueous Buffered Solution //Tetrahedron Letters. - 1995. - Vol. 36. - №31. - pp 5519–5522.

47) Dupeyre, R. M.; Rassat, A.; Ronzaud, J. Nitroxides. LII. Synthesis and Electron Spin Resonance Studies of N,N′-Dioxy-2,6-Diazaadamantane, a Symmetrical Ground State Triplet //Journal of the American Chemical Society. - 1974. - Vol. 96. - №21. - pp 6559–6568.

48) Rajca, A.; Pink, M.; Rojsajjakul, T.; Lu, K.; Wang, H.; Rajcat, S. X-Ray Crystallography and Magnetic Studies of a Stable Macrocyclic Tetranitroxide. Intramolecular Dimer of Nitroxides in a Constrained Geometry of the Upper Rim of Calix[4]Arene //Journal of the American Chemical Society. - 2003. - Vol. 125. - №28. - pp 8534–8538.

49) Field, L. M.; Lahti, P. M.; Palacio, F.; Paduan-Filho, A. Manganese(II) and Copper(II) Hexafluoroacetylacetonate 1:1 Complexes with 5-(4-[N-Tert-Butyl-N-Aminoxyl]Phenyl)Pyrimidine: Regiochemical Parity Analysis for Exchange Behavior of Complexes between Radicals and Paramagnetic Cations //Journal of the American Chemical Society. - 2003. - Vol. 125. - №33. - pp 10110–10118.

50) Aso, M.; Matsui, Y.; Yang, B.; Sasagaki, M.; Okado, D.; Usui, K.; Koga, N.; Suemune, H. Synthesis of 5-N-Tert-Butylaminoxylcytidine and EPR Studies on Its Base Pairing Properties //Tetrahedron. - 2015. - Vol. 71. - №33. - pp 5414–5419.

51) Kaneko, T.; Aso, M.; Koga, N.; Suemune, H. Synhesis and EPR Studies of 2-N-Tert-Butylaminoxylpurine Derivatives. //Organic Letters. - 2005. - Vol. 7. - №2. - pp 303–306.

52) Braslau, R.; Axon, J. R.; Lee, B. Synthesis of N-Hydroxy Peptides: Chemical Ligation of O-Acyl Hydroxamic Acids //Organic Letters. - 2000. - Vol. 2. - №10. - pp 1399–1401.

53) Kuhn, R.; Trischmann, H. Suprisingly Stable Nitrogenous Free Radicals //Angewandte Chemie International Edition. - 1963. - Vol. 2. - №3. - pp 155.

54) Blatter, H. M.; Lukaszewski, H. A New Stable Free Radical //Tetrahedron Letters. - 1968. - Vol. 9. - №22. - pp 2701–2705.

55) Neugebauer, F. A.; Fischer, H. 6-Oxoverdazyls //Angewandte Chemie International Edition in English. - 1980. - Vol. 19. - №9. - pp 724–725.

56) Katritzky, A. R.; Belyakov, S. A.; Durst, H. D.; Xu, R.; Dalal, N. S. Syntheses of 3-(Substituted)-2,4,6-Triphenylverdazyls //Canadian Journal of Chemistry. - 1994. - Vol. 72. - №8. - pp 1849–1856.

57) Neugebauer, F. A.; Bernhardt, R. Verdazyle, 22. Darstellung Und Reaktionen Amino-substituierter Verdazyle //Chemische Berichte. - 1974. - Vol. 107. - №2. - pp 529–536.

58) Mito, M.; Takeda, K.; Mukai, K.; Azuma, N.; Gleiter, M. R.; Krieger, C.; Neugebauer, F. A. Magnetic Properties and Crystal Structures of 1,5-Diphenylverdazyls with Electron Acceptor

Groups in the 3-Position //The Journal of Physical Chemistry B. - 1997. - Vol. 101. - №46. - pp 9517–9524.

59) Hicks R. (ed.). Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons, 2011.

60) Paré, E. C.; Brook, D. J. R.; Brieger, A.; Badik, M.; Schinke, M. Synthesis of 1,5-Diisopropyl Substituted 6-Oxoverdazyls //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2005. - Vol. 3. - №23. - pp 4258–4261.

61) Neugebauer, F. A.; Fischer, H.; Krieger, C. Verdazyls. Part 33. EPR and ENDOR Studies of 6-Oxo- and 6-Thioxoverdazyis. X-Ray Molecular Structure of 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl and 3-Tert-Butyl- 1,5-Diphenyl-6-Thioxoverdazyl //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. - 1993. - No. 3pp 535–544.

62) Milcent, R.; Barbier, G.; Capelle, S.; Catteau, J.-P. New General Synthesis of Tetrahydro-1,2,4,5-Tetrazin-3(2 H)-One Derivatives and Stable 3,4-Dihydro-3-Oxo-1,2,4,5-Tetrazin-1(2 H)-Yl Radical Derivatives //Journal of Heterocyclic Chemistry. - 1994. - Vol. 31. - №2. - pp 319–324.

63) Le, T. N.; Grewal, H.; Changoco, V.; Truong, V.; Brook, D. J. R. Water Soluble, Chiral, Verdazyl Radicals Derived from Aldoses //Tetrahedron. - 2016. - Vol. 72. - №41. - pp 6368–6374.

64) Yang, A.; Kasahara, T.; Chen, E. K. Y.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions Initiated with the 1,5-Dimethyl-3- Phenyl-6-Oxoverdazyl Radical //European Journal of Organic Chemistry. - 2008. - No. 27pp 4571–4574.

65) Fico, R. M.; Hay, M. F.; Reese, S.; Hammond, S.; Lambert, E.; Fox, M. A. Electronic Interactions in Verdazyl Biradicals //Journal of Organic Chemistry. - 1999. - Vol. 64. - №26. - pp 9386–9392.

66) Hicks, R. G.; Koivisto, B. D.; Lemaire, M. T. Synthesis of Multitopic Verdazyl Radical Ligands. Paramagnetic Supramolecular Synthons //Organic Letters. - 2004. - Vol. 6. - №12. - pp 1887–1890.

67) Jankowiak, A.; Pociecha, D.; Szczytko, J.; Monobe, H.; Kaszyński, P. Liquid Crystalline Radicals: Discotic Behavior of Unsymmetrical Derivatives of 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl //Journal of Materials Chemistry C. - 2014. - Vol. 2. - №2. - pp 319–324.

68) Seber, G.; Brook, D. J. R.; Taylor, P. S.; Allão Cassaro, R.; Lahti, P. M. Magnetostructural Effects of Changing Spin Unit Structure and Molecular Connectivity on 1H-Benzimidazole Functionalized Radicals Dedicated to George Christou in Celebration of His 60th Birthday //Polyhedron. - 2014. - Vol. 76. - pp 36–44.

69) Cumaraswamy, A. A.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. Verdazyl Radicals as Substrates for Organic Synthesis: The Synthesis and Characterization of [12]-, [13]-, and [21]-Paraheteraphanes //European Journal of Organic Chemistry. - 2012. – Vol. 2012. - No. 9 - pp 1717–1722.

70) Dang, J. D.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. The Synthesis of a Verdazyl Radical-Derived Biphenylophane //Tetrahedron Letters. - 2012. - Vol. 53. - №36. - pp 4877–4879.

71) Brook, D. J. R.; Richardson, C. J.; Haller, B. C.; Hundley, M.; Yee, G. T. Strong Ferromagnetic Metal-Ligand Exchange in a Nickel Bis(3,5-Dipyridylverdazyl) Complex //Chemical Communications. - 2010. - Vol. 46. - №35. - pp 6590–6592.

72) Gilroy, J. B.; McKinnon, S. D. J.; Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals //Organic Letters. - 2007. - Vol. 9. - №23. - pp 4837–4840.

73) Chahma, M.; Wang, X. S.; Van Der Est, A.; Pilkington, M. Synthesis and Characterization of a New Family of Spin Bearing TTF Ligands //Journal of Organic Chemistry. - 2006. - Vol. 71. - №7. - pp 2750–2755.

74) Eusterwiemann, S.; Matuschek, D.; Stegemann, L.; Klabunde, S.; Doerenkamp, C. C.; Daniliuc, C. G.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Eckert, H.; Studer, A. Effect of the C(3)-Substituent in Verdazyl Radicals on Their Profluorescent Behavior //CHIMIA International Journal for Chemistry. - 2016. - Vol. 70. - №3. - pp 172–176.

75) Barclay, T. M.; Hicks, R. G.; Lemaire, M. T.; Thompson, L. K.; Xu, Z. Synthesis and Coordination Chemistry of a Water-Soluble Verdazyl Radical. Structures and Magnetic Properties of $M(H_2O)_2(VdCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (M = Co, Ni; $VdCO_2$ = 1,5-Dimethyl-6-Oxo-Verdazyl-3-Carboxylate) //Chemical Communications. - 2002. - Vol. 2. - №16. - pp 1688–1689.

76) Neugebauer, F. A.; Umminger, I. Über 1,4-Dihydro-1,2,4-Benzotriazinyl-Radikale //Chemische Berichte. - 1980. - Vol. 113. - №4. - pp 1205–1225.

77) Kadirov, M. K.; Buzykin, B. I.; Gazetdinova, N. G. Electron Spin and Electron Nuclear Double Resonances of the Stable 1-(4-Nitrophenyl)-3-Phenyl-1,4-Dihydro-1,2,4-Benzotriazin-4-Yl Free Radical //Russian Chemical Bulletin. - 2002. - Vol. 51. - №10. - pp 1796–1799.

78) Koutentis, P. A.; Lo Re, D. Catalytic Oxidation of N -Phenylamidrazones to 1,3-Diphenyl-1,4-Dihydro-1, 2,4-Benzotriazin-4-Yls: An Improved Synthesis of Blatters Radical //Synthesis. - 2010. - No. 12pp 2075–2079.

79) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A. Stable N- and N/S-Rich Heterocyclic Radicals: Synthesis and Applications// Advances in Heterocyclic Chemistry. - 2016. - Vol. 119. - pp 173–207.

80) Catala, L.; Le Moigne, J.; Kyritsakas, N.; Rey, P.; Novoa, J. J.; Turek, P. Towards a Better Understanding of the Magnetic Interactions within M-Phenylene α-Nitronyl Imino Nitroxide Based Biradicals //Chemistry - A European Journal. - 2001. - Vol. 7. - №11. - pp 2466–2480.

81) Dulog, L.; Kim, J. S. Eine Stabile Triradikal-Verbindung Und Ihre Ungewöhnlichen Magnetischen Eigenschaften //Angewandte Chemie. - 1990. - Vol. 102. - №4. - pp 403–404.

82) Kuhn, R.; Neugebauer, F. A.; Trischmann, H. Über Ein Triradikal //Angewandte Chemie. - 1965. - Vol. 77. - №1. - pp 43–43.

83) Kuhn, R.; Neugebauer, F. A.; Trischmann, H. Stabile N-Haltige Biradikale Und Triradikale //Monatshefte für Chemie. - 1966. - Vol. 97. - №2. - pp 525–553.

84) Inoue, K.; Iwamura, H. 2-[p(N-Tert-Butyl-N-Oxyamino)Phenyl]-4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-Dihydroimidazol-3-Oxide-1-Oxyl, a Stable Diradical with a Triplet Ground State //Angewandte Chemie International Edition in English. - 1995. - Vol. 34. - №8. - pp 927–928.

85) Kurata, T.; Koshika, K.; Kato, F.; Kido, J.; Nishide, H. An Unpaired Electron-Based Hole-Transporting Molecule: Triarylamine- Combined Nitroxide Radicals //Chemical Communications. - 2007. - Vol. 2. - №28. - pp 2986–2988.

86) Lahti, P. M.; Esat, B.; Liao, Y.; Serwinski, P.; Lan, J.; Walton, R. Heterospin Organic Molecules: Nitrene-Radical Linkages //Polyhedron. - 2001. - Vol. 20. - №11–14. - pp 1647–1652.

87) Serwinski, P. R.; Esat, B.; Lahti, P. M.; Liao, Y.; Walton, R.; Lan, J. Photolysis and Oxidation of Azidophenyl-Substituted Radicals: Delocalization in Heteroatom-Based Radicals //Journal of Organic Chemistry. - 2004. - Vol. 69. - №16. - pp 5247–5260.

88) Hiraoka, S.; Okamoto, T.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. A Stable Radical-Substituted Radical Cation with Strongly Ferromagnetic Interaction: Nitronyl Nitroxide-Substituted 5,10-Diphenyl-5,10-Dihydrophenazine Radical Cation //Journal of the American Chemical Society. - 2004. - Vol. 126. - №1. - pp 58–59.

89) Masuda, Y.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. Preparation and Magnetic Properties of Verdazyl-Substituted Dihydrophenazine Radical Cation Tetrachloroferrate Salts //Polyhedron. - 2009. - Vol. 28. - №9–10. - pp 1950–1954.

90) Gallagher, N. M.; Bauer, J. J.; Pink, M.; Rajca, S.; Rajca, A. High-Spin Organic Diradical with Robust Stability //Journal of the American Chemical Society. - 2016. - Vol. 138. - №30. - pp 9377–9380.

91) Mukai, K.; Yano, H.; Ishizu, K. ESR Studies of a New Phenoxyl-Nitroxide Hetero Biradical //Tetrahedron Letters. - 1981. - Vol. 22. - №20. - pp 1903–1904.

92) Ionita, P.; Tuna, F.; Andruh, M.; Constantinescu, T.; Balaban, A. T. Synthesis and Characterization of Some Novel Homo- and Hetero-Diradicals of Hydrazyl and Nitroxide Type //Australian Journal of Chemistry. - 2007. - Vol. 60. - №3. - pp 173–179.

93) Dane, E. L.; Maly, T.; Debelouchina, G. T.; Griffin, R. G.; Swager, T. M. Synthesis of a BDPA-TEMPO Biradical //Organic Letters. - 2009. - Vol. 11. - №9. - pp 1871–1874.

94) Suzuki, S.; Furui, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. Nitroxide-Substituted Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide //Journal of the American Chemical Society. - 2010. - Vol. 132. - №45. - pp 15908–15910.

95) Tsujimoto, H.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. Synthesis and Magnetic Properties of (Pyrrolidin-1-Oxyl)-(Nitronyl Nitroxide)/(Iminonitroxide)-Dyads //Chemistry - An Asian Journal. - 2018. **DOI:** 10.1002/asia.201801615

96) Haller, B. C.; Chambers, D.; Cheng, R.; Chemistruck, V.; Hom, T. F.; Li, Z.; Nguyen, J.; Ichimura, A.; Brook, D. J. R. Oxidation of Electron Donor-Substituted Verdazyls: Building Blocks for Molecular Switches //Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - Vol. 119. - №43. - pp 10750–10760.

97) Catala, L.; Turek, P.; Le Moigne, J.; De Cian, A.; Kyritsakas, N. Synthesis of Nitronyl- and Imino-Nitroxide-Triradicals Interconnected by Phenyl Ethynyl Spacer //Tetrahedron Letters. - 2000. - Vol. 41. - №7. - pp 1015–1018.

98) Shinomiya, M.; Higashiguchi, K.; Matsuda, K. Evaluation of the β-Value of the Phenylene Ethynylene Unit by Probing the Exchange Interaction between Two Nitronyl Nitroxides //Journal of Organic Chemistry. - 2013. - Vol. 78. - №18. - pp 9282–9290.

99) Miura, Y.; Ushitani, Y. Synthesis and Characterization of Poly(1,3-Phenyleneethynylene) with Pendant Nitroxide Radicals //Macromolecules. - 1993. - Vol. 26. - №25. - pp 7079–7082.

100) Stroh, C.; Mayor, M.; Von Hänisch, C. Rigid Nitronyl-Nitroxide-Labelled Anchoring Molecules: Syntheses, Structural and Magnetic Investigations //Tetrahedron Letters. - 2004. - Vol. 45. - №52. - pp 9623–9626.

101) Romero, F. M.; Ziessel, R. Pyridine-Based Nitronyl Nitroxides as Versatile Synthons for the Synthesis of Elongated Ethynyl-Bridged Radicals //Tetrahedron Letters. - 1999. - Vol. 40. - №10. - pp 1895–1898.

102) Keddie, D. J.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. The Palladium-Catalysed Copper-Free Sonogashira Coupling of Isoindoline Nitroxides: A Convenient Route to Robust Profluorescent Carbon-Carbon Frameworks //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2008. - Vol. 6. - №17. - pp 3135–3143.

103) Miura, Y.; Issiki, T.; Ushitani, Y.; Teki, Y.; Itoh, K. Synthesis and Magnetic Behaviour of Polyradical: Poly(1,3-Phenyleneethynylene) with π-Toporegulated Pendant Stable Aminoxyl and Imine N-Oxide-Aminoxyl Radicals //Journal of Materials Chemistry. - 1996. - Vol. 6. - №11. - pp 1745–1750.

104) Stroh, C.; Mayor, M.; Von Hänisch, C. Suzuki Reactions with Stable Organic Radicals - Synthesis of Biphenyls Substituted with Nitronyl-Nitroxide Radicals //European Journal of Organic Chemistry. - 2005. - Vol. 2005. - №17. - pp 3697–3703.

105) Takahashi, Y.; Miura, Y.; Yoshioka, N. Introduction of Three Aryl Groups to Benzotriazinyl Radical by Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction //Chemistry Letters. - 2014. - Vol. 43. - №8. - pp 1236–1238.

106) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Loizou, G. Synthesis of 7-Aryl/Heteraryl-1,3-Diphenyl-1,2,4-Benzotriazinyls via Palladium Catalyzed Stille and Suzuki-Miyaura Reactions //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2011. - Vol. 9. - №9. - pp 3122–3125.

107) Le, T. N.; Trevisan, T.; Lieu, E.; Brook, D. J. R. Suzuki–Miyaura Coupling of Verdazyl Radicals //European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - Vol. 2017. - №7. - pp 1125–1131.

108) Kurusu, Y.; Yoshida, H.; Okawara, M. Synthesis of Polystyrene Containing Verdazyl Structure //Tetrahedron Letters. - 1967. - Vol. 8. - №37. - pp 3595–3597.

109) Kinoshita, M.; Schulz, R. C. Polyradikale Mit Verdazyl-Gruppen //Die Makromolekulare Chernie. - 1968. - Vol. 111. - №2607. - pp 137–145.

110) Miura, Y.; Kinoshita, M.; Imoto, M. Vinyl Polymerization. 263. Anionic Polymerization of Vinyl Verdazyl //Die Makromolekulare Chemie. - 1971. - Vol. 146. - №1. - pp 69–77.

111) Chemie, M. Anionic Polymerization of Acryloyl- and Methacryloyl Verdazyls //Die Makromolekulare Chemie. - 1972. - Vol. 157. - pp 51–61.

112) Kamachi, M.; Enomoto, H.; Shibasaka, M.; Mori, W.; Kishita, M. Magnetic Properties of Polymer Containing Verdazyl in the Side Chain //Polymer Journal. - 1986. - Vol. 18. - №5. - pp 439–441.

113) Mtura, Y.; Kita, N. M.; Kinoshita, M. Synthesis of Polymers Containing Free Radical Verdazyl //Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry. - 1973. - Vol. 7. - №4. - pp 1007–1012.

114) Miura, Y.; Kinoshita, M. Polymers Containing Stable Free Radicals, 4. Preparation of 2,4-diphenyl-6-(3-maleoyliminophenyl)-3,4-dihydro-s-tetrazin-1(2H)-yl and Its Anionic Polymerization //Die Makromolekulare Chemie. - 1974. - Vol. 175. - №1. - pp 23–29.

115) Neugebauer, F. A.; Trischmann, H. Polyverdazyls (1) //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. - 1968. - Vol. 6. - №3. - pp 255–256.

116) Bosch, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; Castro, C.; Palacio, F. Synthesis and Study of a Stable Polyradical Macromolecule with a Helical Structure. A Poly(Iminomethylene) with Verdazyl Radicals as Side Groups //Synthetic Metals. - 1993. - Vol. 55. - №2–3. - pp 1141–1146.

117) Miura, Y.; Issiki, T.; Ushitani, Y.; Teki, Y.; Itoh, K. Synthesis and Magnetic Behaviour of Polyradical: Poly(1,3-Phenyleneethynylene) with π-Toporegulated Pendant Stable Aminoxyl and Imine N-Oxide-Aminoxyl Radicals //Journal of Materials Chemistry. - 1996. - Vol. 6. - №11. - pp 1745–1750.

118) Tanimoto, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. Nitronyl Nitroxide as a Coupling Partner: Pd-Mediated Cross-Coupling of (Nitronyl Nitroxide-2-Ido)(Triphenylphosphine)Gold(I) with Aryl Halides //Chemistry Letters. - 2014. - Vol. 43. - №5. - pp 678–680.

119) Tretyakov, E.; Okada, K.; Suzuki, S.; Baumgarten, M.; Romanenko, G.; Bogomyakov, A.; Ovcharenko, V. Synthesis, Structure and Properties of Nitronyl Nitroxide Diradicals with Fused-Thiophene Couplers //Journal of Physical Organic Chemistry. - 2016. - Vol. 29. - №12. - pp 725–734.

120) Slota, M.; Keerthi, A.; Myers, W. K.; Tretyakov, E.; Baumgarten, M.; Ardavan, A.; Sadeghi, H.; Lambert, C. J.; Narita, A.; Müllen, K.; et al. Magnetic Edge States and Coherent Manipulation of Graphene Nanoribbons //Nature. - 2018. - Vol. 557. - №7707. - pp 691–695.

121) Suzuki, S.; Nakamura, F.; Naota, T. A Direct Synthetic Method for (Nitronyl Nitroxide)-Substituted π-Electronic Compounds *via* a Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction with a Zinc Complex //Materials Chemistry Frontiers. - 2018. - Vol. 2. - №3. - pp 591–596.

122) Liu, Y.; Villamena, F. A.; Sun, J.; Xu, Y.; Dhimitruka, I.; Zweier, J. L. Synthesis and Characterization of Ester-Derivatized Tetrathiatriarylmethyl Radicals as Intracellular Oxygen Probes //Journal of Organic Chemistry. - 2008. - Vol. 73. - №4. - pp 1490–1497.

123) Liu, Y.; Villamena, F. A.; Rockenbauer, A.; Zweier, J. L. Trityl-Nitroxide Biradicals as Unique Molecular Probes for the Simultaneous Measurement of Redox Status and Oxygenation //Chemical Communications. - 2010. - Vol. 46. - №4. - pp 628–630.

124) Reginsson, G. W.; Kunjir, N. C.; Sigurdsson, S. T.; Schiemann, O. Trityl Radicals: Spin Labels for Nanometer-Distance Measurements //Chemistry - A European Journal. - 2012. - Vol. 18. - №43. - pp 13580–13584.

125) Novitchi, G.; Shova, S.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Train, C. Verdazyl Radical, a Building Block for a Six-Spin-Center 2p-3d-4f Single-Molecule Magnet //Inorganic Chemistry. - 2016. - Vol. 55. - №23. - pp 12122–12125.

126) Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. The Magnetochemistry of Verdazyl Radical-Based Materials //Coordination Chemistry Reviews. - 2005. - Vol. 249. - №23. - pp 2612–2630.

127) Norel, L.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y.; Oms, O.; Chastanet, G.; Train, C. Verdazyl-Lanthanide(Iii) One Dimensional Compounds: Synthesis, Structure and Magnetic Properties //Chemical Communications. - 2009. - No. 17. - pp 2381–2383.

128) Andruh, M. Heterotrimetallic Complexes in Molecular Magnetism //Chemical Communications. - 2018. - Vol. 54. - №29. - pp 3559–3577.

129) Almubayedh, S.; Chahma, M. Electrosynthesis and Characterization of Stable Radical-Functionalized Oligo/Polythiophenes //New Journal of Chemistry. - 2015. - Vol. 39. - №10. - pp 7738–7741.

130) Brook, D. J. R.; Fleming, C.; Chung, D.; Richardson, C.; Ponce, S.; Das, R.; Srikanth, H.; Heindl, R.; Noll, B. C. An Electron Transfer Driven Magnetic Switch: Ferromagnetic Exchange and Spin Delocalization in Iron Verdazyl Complexes //Dalton Transactions. - 2018**.** - Vol. 47. - №18. - pp 6351–6360.

131) Filimonov, V. D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E. A.; Lee, Y. M.; Hwang, H. Y.; Kim, H.; Chi, K. W. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability //Organic Letters. - 2008**.** - Vol. 10. - №18. - pp 3961–3964.

132) Gilroy, J. B.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Hicks, R. G. Synthesis and Characterization of Palladium Complexes of 3-Nitroformazans //Inorganica Chimica Acta. - 2008**.** - Vol. 361. - №12–13. - pp 3388–3393.

133) Gilroy, J. B.; Otieno, P. O.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Hicks, R. G. Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of β-Diketimine Ligands //Inorganic Chemistry. - 2008**.** - Vol. 47. - №4. - pp 1279–1286.

134) Von Eschwege, K. G. Synthesis and Kinetics of Electronically Altered Photochromic Dithizonatophenylmercury(II) Complexes //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2013**.** - Vol. 252. - pp 159–166.

135) Pel'kis, P.S.; Pupko, L.S.; Dubenko, R.G. Issledovaniya v oblasti zameshchennykh 1,5-difeniltiokarbazona// Zhurnal Obshchei Khimii. – 1957. – Vol. 27 – pp 1849 – 1852.

136) Valiev, R. R.; Cherepanov, V. N.; Artyukhov, V. Y.; Sundholm, D. Computational Studies of Photophysical Properties of Porphin, Tetraphenylporphyrin and Tetrabenzoporphyrin //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2012**.** - Vol. 14. - №32. - pp 11508–11517.

137) Valiev, R. R.; Ermolina, E. G.; Kuznetsova, R. T.; Cherepanov, V. N.; Sundholm, D. Computational and Experimental Studies of the Electronic Excitation Spectra of EDTA and DTPA Substituted Tetraphenylporphyrins and Their Lu Complexes //Journal of Molecular Modeling. - 2013**.** - Vol. 19. - №11. - pp 4631–4637.

138) Valiev, R. R.; Ermolina, E. G.; Kalugina, Y. N.; Kuznetsova, R. T.; Cherepanov, V. N. Electronic Absorption Spectrum of Monoamine Tetraphenylporphyrin with the Complexon of Ethylenediaminetetraacetic Acid as Substitute //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2012**.** - Vol. 87. - pp 40–45.

139) Valiev, R. R.; Fliegl, H.; Sundholm, D. The Aromatic Character of Thienopyrrole-Modified 20π-Electron Porphyrinoids //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2014**.** - Vol. 16. - №22. - pp 11010–11016.

140) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange //The Journal of Chemical Physics. - 1993**.** - Vol. 98. - №7. - pp 5648–5652.

141) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density //Physical Review B. - 1988. - Vol. 37. - №2. - pp 785–789.

142) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2005. - Vol. 7. - №18. - pp 3297.

143) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. - 1993. - Vol. 2. - №5. - pp 799–805.

144) Poiger, T.; Richardson, S. D.; Baughman, G. L. Analysis of Anionic Metallized Azo and Formazan Dyes by Capillary Electrophoresis-Mass Spectrometry //Journal of Chromatography A. - 2000. - Vol. 886. - №1–2. - pp 259–270.

145) Edwards, L. C.; Freeman, H. S.; Claxton, L. D. Developing Azo and Formazan Dyes Based on Environmental Considerations: Salmonella Mutagenicity //Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. - 2004. - Vol. 546. - №1–2. - pp 17–28.

146) Edwards, L. C.; Freeman, H. S. Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations. Part 4: Aquatic Toxicity of Iron-Complexed Formazan Dyes //Coloration Technology. - 2005. - Vol. 121. - №5. - pp 271–274.

147) Casida, M. Recent Advances in Density Functional Methods Part I, Singapore: World Scientific, 1999.

148) Hättig, C.; Weigend, F. CC2 Excitation Energy Calculations on Large Molecules Using the Resolution of the Identity Approximation //Journal of Chemical Physics. - 2000. - Vol. 113. - №13. - pp 5154–5161.

149) Hättig, C.; Köhn, A. Transition Moments and Excited-State First-Order Properties in the Coupled-Cluster Model CC2 Using the Resolution-of-the-Identity Approximation //Journal of Chemical Physics. - 2002. - Vol. 117. - №15. - pp 6939–6951.

150) Bancerz, M.; Prack, E.; Georges, M. K. Triphenyl Verdazyl Radicals' Reactivity with Alkyne Carboxylates as a Synthetic Route to 1-(Phenyldiazenyl)Isoquinoline-3,4-Dicarboxylates //Tetrahedron Letters. - 2012. - Vol. 53. - №31. - pp 4026–4029.

151) Frolova, N. A.; Vatsadze, S. Z.; Stash, A. I.; Rakhimov, R. D.; Zyk, N. V. Oxidation of 3-(3-or 4-Pyridyl)-1,5-Diphenylformazans in Tetrazolium Trichlorometallates: Structural and Electrochemical Investigation //Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2006. - Vol. 42. - №11. - pp 1444–1456.

152) Katritzky, A. R.; Belyakov, S. A.; Cheng, D.; Durst, H. D. Syntheses of Formazans under Phase-Transfer Conditions //Synthesis-Stuttgart. - 1995. - Vol. 1995. - №5. - pp 577–581.

153) Jasiński, M.; Gerding, J. S.; Jankowiak, A.; Geĭbicki, K.; Romański, J.; Jastrzeĭbska, K.; Sivaramamoorthy, A.; Mason, K.; Evans, D. H.; Celeda, M.; et al. Functional Group Transformations in Derivatives of 6-Oxoverdazyl //Journal of Organic Chemistry. - 2013. - Vol. 78. - №15. - pp 7445–7454.

154) Ciastek, S.; Jasiński, M.; Kaszyński, P. 3-Substituted 6-Oxoverdazyl Bent-Core Nematic Radicals: Synthesis and Characterization //RSC Advances. - 2015. - Vol. 5. - №42. - pp 33328–33333.

155) Fauvarque, J. F.; Pflüger, F.; Troupel, M. Kinetics of Oxidative Addition of Zerovalent Palladium to Aromatic Iodides //Journal of Organometallic Chemistry. - 1981. - Vol. 208. - №3. - pp 419–427.

156) Fitton, P.; Rick, E. A. The Addition of Aryl Halides to Tetrakis(Triphenylphosphine) Palladium(0) //Journal of Organometallic Chemistry. - 1971. - Vol. 28. - №2. - pp 287–291.

157) van der Voort, E.; van der Sluis, P.; Spek, A. L. Structure of Iodo(Methylthiomethylphenyl)Bis(Triphenylphosphine)Palladium(II) //Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. - 1987. - Vol. 43. - №3. - pp 461–463.

158) Zhang, S.; Zhang, Z.; Fu, H.; Li, X.; Zhan, H.; Cheng, Y. Synthesis of Polyfluorene Containing Simple Functional End Group with Aryl Palladium(II) Complexes as Initiators //Journal of Organometallic Chemistry. - 2016. - Vol. 825–826. - pp 100–113.

159) Chinchilla, R.; Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry //Chemical Reviews. - 2007. - Vol. 107. - №3. - pp 874–922.

160) Cherkasov, F. G.; Ovchinnikov, I. V.; Turanov, A. N.; L'vov, S. G.; Goncharov, V. A.; Vitols, A. Y. Electron Paramagnetic Resonance Measurements of Static Magnetic Susceptibility //Low Temperature Physics. - 1997. - Vol. 23. - №2. - pp 174–176.

161) Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. Gaussian 09, Revision A.1., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

162) Sheldrick, G.M. SADABS, Program for area detector adsorption correction, Institute for Inorganic Chemistry, University of Gottingen, Germany, 1996.

163) Sheldrick, G.M. SHELX-97 – Programs for Crystal Structure Analysis, Release 97-2, University of Gottingen, Gottingen, Germany;

164) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX //Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2008. - Vol. 64. - №1. - pp 112–122.

165) Spek, A.L.; Platon, A. Multipurpose Crystallographic Tool (Version 10M). Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2003.

166) Spek, A. L. Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON //Journal of Applied Crystallography. - 2003. - Vol. 36. - №1. - pp 7–13.

167) Simas, A. B. C.; Pereira, V. L. P.; Barreto, C. B.; De Sales, D. L.; De Carvalho, L. L. An Expeditious and Consistent Procedure for Tetrahydrofuran (ТГФ) Drying and Deoxygenation by the Still Apparatus //Quimica Nova. - 2009. - Vol. 32. - №9. - pp 2473–2475.

168) Chattaway, F. D.; Drewitt, J. G. N.; Parkes, G. D. 376. The Action of Diazonium Salts on the Trichloro-α-Nitro-β-Acetoxy-Paraffins //J. Chem. Soc. - 1936. - Vol. 1936. - pp 1693–1694.

169) Hubbard, D. M.; Scott, E. W. Synthesis of Di-Beta-Naphthylthiocarbazone and Some of Its Analogs //Journal of the American Chemical Society. - 1943. - Vol. 65. - №12. - pp 2390–2393.

170) Maksimov, U.V.; Kvitko, S.M.; Perekalin, V.V. Reaction of nitromalon aldehyde with diazonium salts// Zhurnal Organicheskoi Khimii. – 1972. – Vol. 8. - pp 332 – 336.

171) Pel'kis, P.S.; Dubenko, R.G.; Pupko, L. S. Substituted 1,5-diphenylthiocarbazones. VI. Synthesis and the study of properties of mono- and dihalo-substituted 1,5-diphenylthiocarbazones// Zhurnal Obshchei Khimii. – 1957. – Vol. 27. – pp 2134 – 2136.

172) Westphal, G.; Stroh, H.-H. Anwendung Der Hammett-Beziehung Zur Berechnung Der Basizitätskonstanten Substituierter Phenylhydrazine //Zeitschrift für Chemie. - 2010. - Vol. 7. - №5. - pp 192–192.

173) Tunç, T.; Tezcan, H.; Sağlam, S.; Dilek, N. Comparative Experimental and Theoretical Studies of N-(4-Methylbenzylidene) -N′-(2-Carboxyphenyl) Hydrazine Novel Schiff Base //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2014. - Vol. 127. - pp 490–497.

174) Sanz, C. A.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. Classical and Non-Classical Redox Reactions of Pd(II) Complexes Containing Redox-Active Ligands //Chemical Communications. - 2014. - Vol. 50. - №79. - pp 11676–11678.

175) Rich D. H., Singh J. The carbodiimide method //Major Methods of Peptide Bond Formation. – 1979. – C. 241-261

176) Baur, J. E.; Wang, S.; Brandt, M. C. Fast-Scan Voltammetry of Cyclic Nitroxide Free Radicals //Analytical Chemistry. - 1996. - Vol. 68. - №21. - pp 3815–3821;

177) Kavala, M.; Brezová, V.; Švorc, Ľ.; Vihonská, Z.; Olejníková, P.; Moncol, J.; Kožíšek, J.; Herich, P.; Szolcsányi, P. Synthesis, Physicochemical Properties and Antimicrobial Activity of Mono-/Dinitroxyl Amides //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2014. - Vol. 12. - №25. - pp 4491–4502;

178) Rozantsev E. Free nitroxyl radicals. – Springer Science & Business Media, 2013

179) Gilroy, J. B.; McKinnon, S. D. J.; Kennepohl, P.; Zsombor, M. S.; Ferguson, M. J.; Thompson, L. K.; Hicks, R. G. Probing Electronic Communication in Stable Benzene-Bridged Verdazyl Diradicals //Journal of Organic Chemistry. - 2007. - Vol. 72. - №21. - pp 8062–8069.

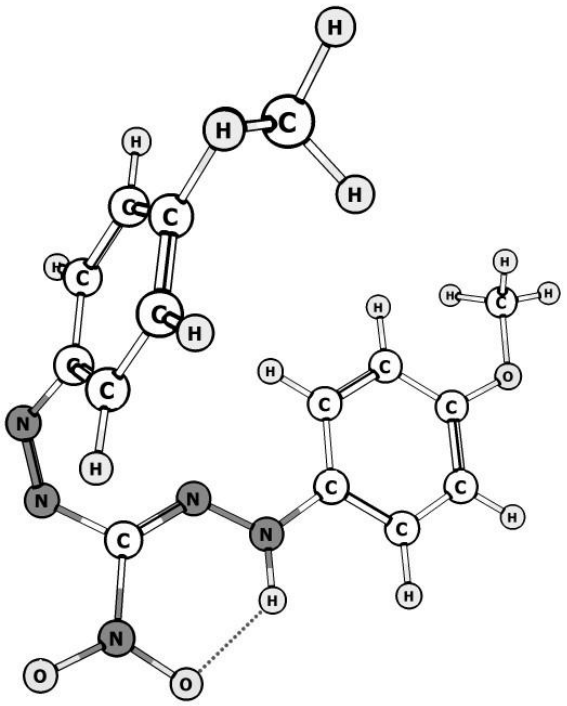
180) Hicks, R. G.; Lemaire, M. T.; Öhrström, L.; Richardson, J. F.; Thompson, L. K.; Xu, Z. Strong Supramolecular-Based Magnetic Exchange in π-Stacked Radicals. Structure and Magnetism of a Hydrogen-Bonded Verdazyl Radical: Hydroquinone Molecular Solid //Journal of the American Chemical Society. - 2001. - Vol. 123. - №29. - pp 7154–7159.

181) Mukai, K.; Nuwa, M.; Suzuki, K.; Nagaoka, S.; Achiwa, N.; Jamali, J. B. Magnetic Properties of 3-(4-R-Phenyl)-1,5-Diphenyl-6-Oxo- and -Thioxoverdazyl Radical Crystals (R = OCH_3 , CH_3 , CN, and NO_2) //The Journal of Physical Chemistry B. - 1998. - Vol. 102. - №5. - pp 782–787.

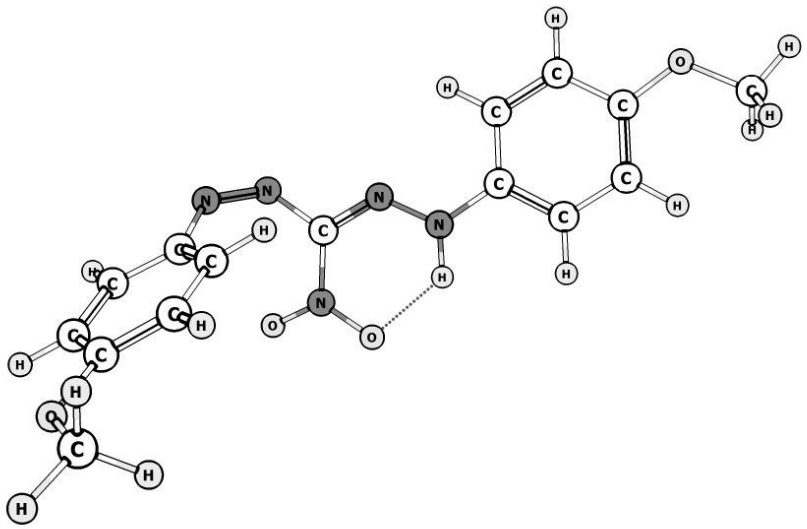
182) Fliegl, H.; Taubert, S.; Lehtonen, O.; Sundholm, D. The Gauge Including Magnetically Induced Current Method //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2011. - Vol. 13. - №46. - pp 20500–20518.

Приложение А.

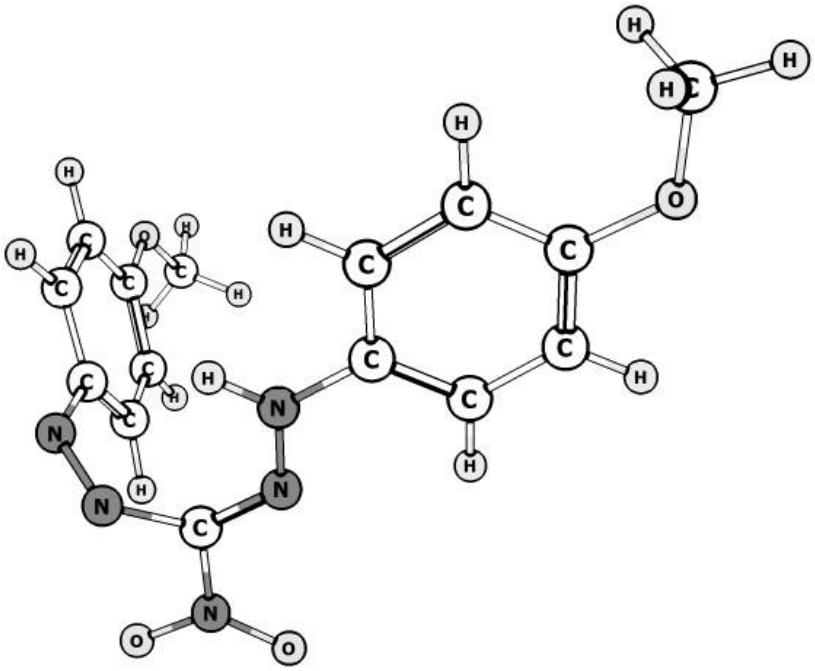
Оптимизированные геометрии изомеров 1,5-(4-метоксифенил)-3-нитроформазана



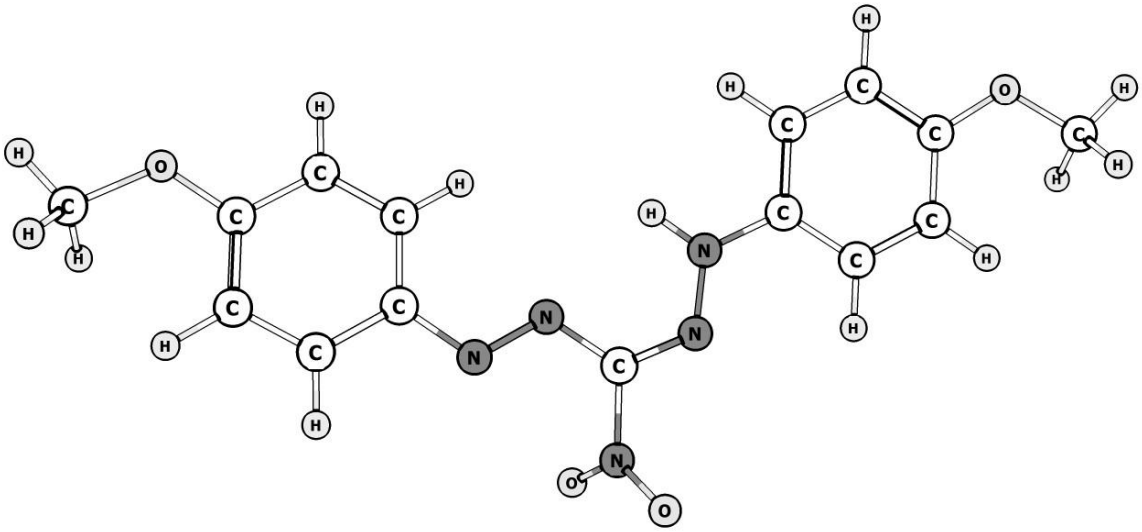
CASC (*cis-anti, s-cis*) изомер. Относительная энергия: 17.04 ккал/моль



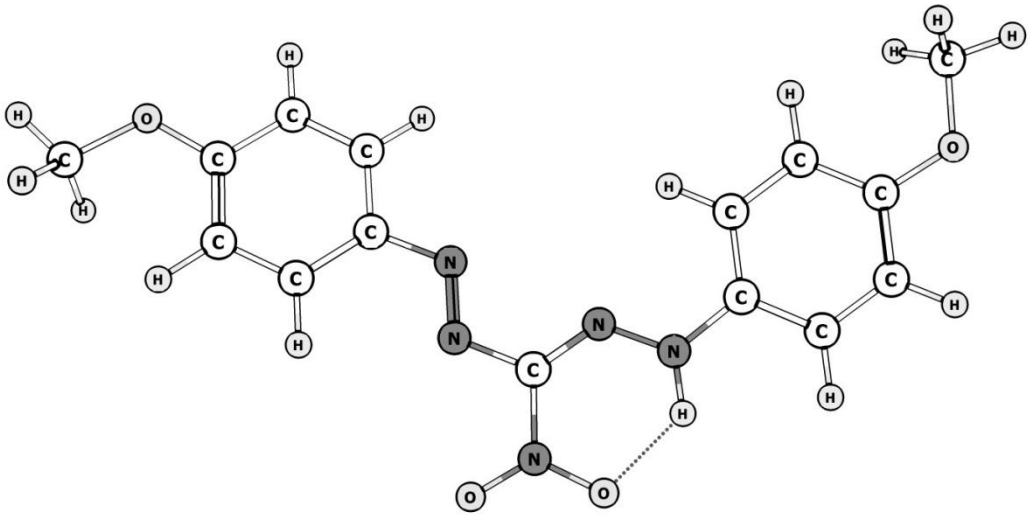
CAST (*cis-anti, s-trans*) изомер. Относительная энергия: 18.13 ккал/моль



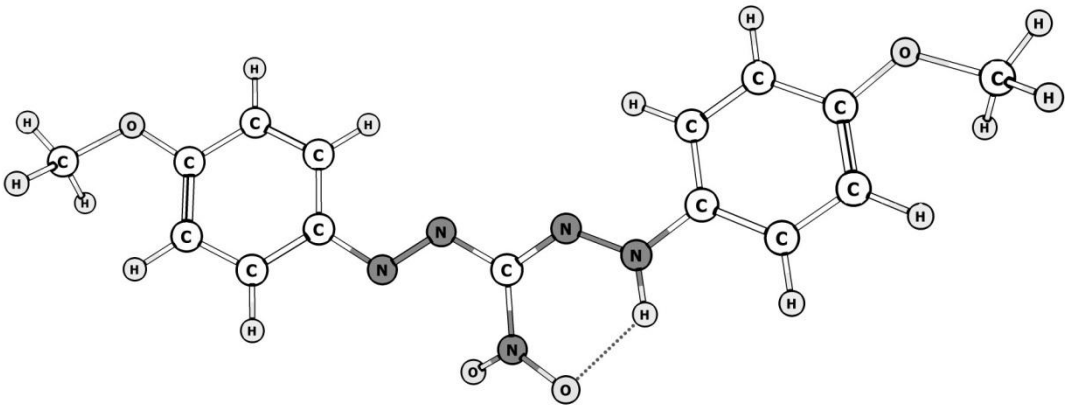
CSSC (*cis-syn, s-cis*) изомер. Относительная энергия: 20.26 ккал/моль



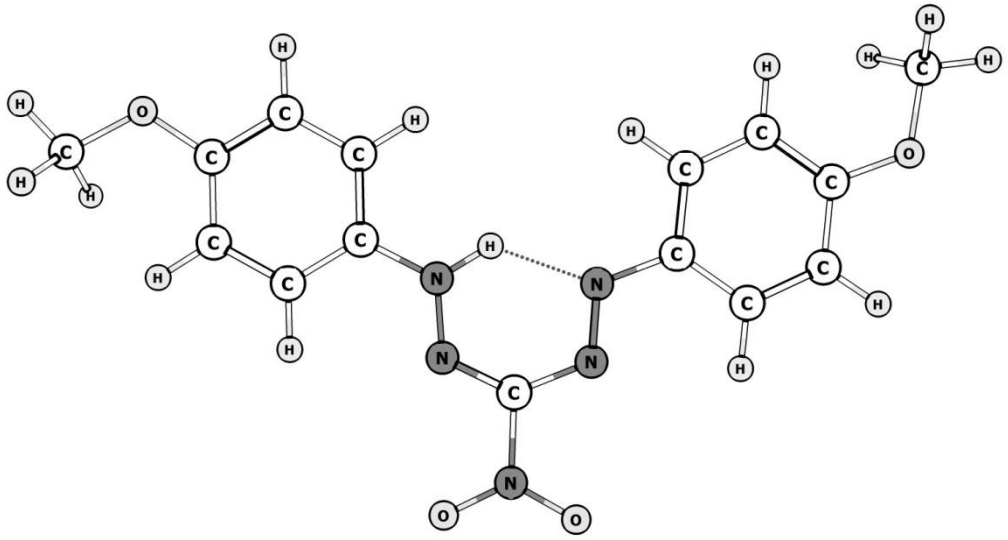
CSST (*cis-syn, s-trans*) изомер. Относительная энергия: 4.70 ккал/моль



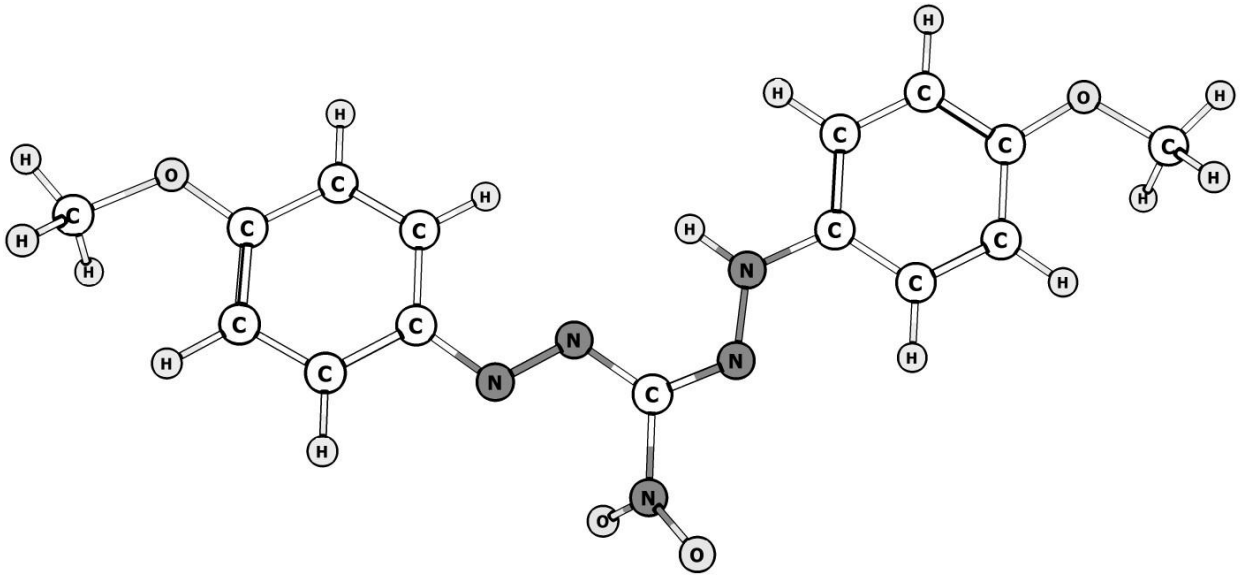
TASC (*trans-anti, s-cis*) изомер. Относительная энергия: 2.07 ккал/моль



TAST (*trans-anti, s-trans*) изомер. Относительная энергия: 3.95 ккал/моль



TSSC (*trans-syn, s-cis*) изомер. Относительная энергия: 0 ккал/моль



TSST (*trans-syn, s-trans*) изомер. Относительная энергия: 4.70 ккал/моль

Приложение Б.

Параметры кристаллической решетки и эксперимента соединений **2.1а, 2.1б, 2.1г**.

	2.1а	**2.1б**	**2.1г**
Empirical formula	$C_{38}H_{28}BrN_4$	$C_{38}H_{28}IN_4$	$C_{32}H_{24}IN_4$
Formula weight	620.55	667.54	591.45
Temperature K	296(2)	299(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*Pn*	*P21/c*	*P21/c*
Unit cell dimensions	8.7342(3)	28. 3021(9)	12.9264(6)
b Å	6.8197(2)	12.9846(4)	11.4616(6)
c Å	25.7830(9)	17. 5379(5)	18.4281(9)
β °	93.876(1)	107. 318 (1)	107.080(2)
Volume $Å^3$	1532.24(9)	6152.9(3)	2609.8(2)
Z	2	8	4
Density (calcd.)	1.345	1.441	1.505
Absorption	1.375	1.074	1.255
F(000)	638	2696	1188
Crystal size mm^3	0.60×0.32×0.09	0.36×0.09×0.035	0.65×0.06×0.03
Θ range for data	1.58 - 25.66	0.75 – 25.07	1.65 – 25.12
Index ranges	-10 ≤ h ≤10, -8 ≤ k ≤8, -	-32 ≤ h ≤33, -15 ≤ k ≤14,	-15 ≤ h ≤15, -13 ≤
Reflections collected	35993	75938	48041
Independent	5748 [0.0396]	10867 [0.0473]	4646[0.0608]
Reflections observed	5227	7640	3459
Completeness to θ %	99.8	99.4	99.6
Data / restraints /	5748/2/388	10867/0/775	4646/0/334
Goodness-of-fit on F^2	1.136	1.111	1.129
Final R indices I >	R_1 0.0304, wR_2 0.0812	R_1 0.0370, wR_2 0.0995	R_1 0.0480, wR_2
Final R indices (all	R_1 0.0381, wR_2 0.0936	R_1 0.0660, wR_2 0.1277	R_1 0.0838, wR_2
Largest diff. peak /	0.221 / -0.290	0.630 / -0.747	0.843 / -1.566

Парметры кристаллической решетки и эксперимента соединений **2.14г** – **2.14е**.

	2.14г	**2.14д**	**2.14е**
Empirical formula	$C_{56}H_{44}IN_4OP_2Pd$·solvent	$C_{56}H_{44}IN_4OP_2Pd$·solvent	$C_{56}H_{44}BrN_4OP_2Pd·CH_2Cl_2$
Formula weight	1084.19	1084.19	1122.13
Temperature K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
Unit cell dimensions *a* Å	9.2359(6)	12.4819(5)	10.7741(3)
b Å	11.991(1)	15.2493(6)	12.8315(4)
c Å	23.8581(18)	15.4903(6)	19.8161(6)
α	85.044(4)	65.585(2)	92.147(2)
β °	81.344(3)	82.390(2)	98.758(2)
γ	75.570(4)	73.138(2)	109.794(2)
Volume $Å^3$	2526.4(3)	2569.07(18)	2535.91(13)
Z	2	2	2
Density (calcd.) $g.cm^{-3}$	1.425	1.402	1.470
Absorption coefficient	1.084	1.066	1.367
F(000)	1090	1090	1138
Crystal size mm^3	0.45 × 0.14 × 0.02	0.34 × 0.17 × 0.04	0.33 × 0.32 × 0.20
Θ range for data	0.86 − 27.49	1.44 − 28.81	1.04 − 26.74
Index ranges	$-11 \le h \le 11$, $-15 \le k \le$ $-30 \le l \le 30$	$-16 \le h \le 16$, $-20 \le k \le$ $-20 \le l \le 20$	$-13 \le h \le 13$, $-16 \le k \le$ $-25 \le l \le 25$
Reflections collected	45150	81032	45253
Independent reflections	11493	13404	10750
Reflections observed (I >	8552	9240	8482
Completeness to θ %	99.4	99.9	99.6
Data / restraints /	11493/0/586	13404 / 1 / 586	10750 /0 / 613
Goodness-of-fit on F^2	1.216	1.026	1.085
Final R indices I > 2σ(I),	0.0551 / 0.1575	0.0465 / 0.1283	0.04130 / 0.113
Final R indices (all data),	0.0793 / 0.1641	0.0748 / 0.1398	.0607 / 0.1337
Largest diff. peak / hole	0.765 / -1.188	1.058 / -0.647	1.087 / -0.771