



На правах рукописи

Петунин Павел Васильевич

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

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования

Национального исследовательского Томского политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ **Трусова Марина Евгеньевна**
доктор химических наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ **Вацадзе Сергей Зурабович**
ОППОНЕНТЫ доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры органической химии
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Иванов Андрей Викторович
доктор химических наук, директор Иркутского
института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Защита диссертации состоится «21» июня 2019 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.09 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050 Томск, проспект Ленина, 43а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан « __ » мая 2019

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.09



Кузнецова А.С.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Стабильные органические радикалы – относительно молодая область органической химии. Открытие явления электронного парамагнитного резонанса в 1944 году послужило отправной точкой интенсивных исследований в данной области химии. Первоначально исследователей интересовал больше сам феномен стабильности радикалов, нежели поиск 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: делокализации спиновой плотности и эффекты объемного экранирования. Первый подразумевает термодинамическую стабильность – нахождение 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 к получению более сложных систем: радикалов, иммобилизованных на поверхностях или макромолекулах; мультиспиновых систем – молекул, имеющих два или более неспаренных электрона. Также оказалось, что мультиспиновые молекулы проявляют новые полезные свойства (например, магнитные свойства, сходные с металлами). Достижение заданных характеристик материала возможно только подбором структуры веществ, что требует развитой методологии синтеза. 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, 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 поставленной цели необходимо 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.

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).

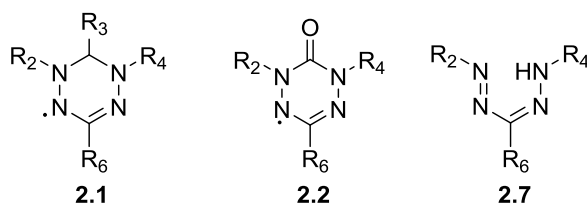
Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, 8 материалов докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Диссертация 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.

Основное содержание работы

1. Синтез и исследование новых вердазильных радикалов – строительных блоков в синтезе мультиспиновых систем. В литературе описаны два основных типа вердазильных радикалов: “Kuhn”-вердазилы **2.1** и 3-оксOVERдазилы **2.2**.



В качестве первоначальных объектов исследований нами были выбраны вердазилы **2.1**, получаемые из формазанов **2.7**. В опубликованных работах синтез формазанов **2.7** был осуществлен с использованием арендиазоний хлоридов, являющихся потенциально взрывоопасными реагентами. Нашей научной группой был разработан новый класс диазониевых солей – арендиазоний тозилатов (АДТ), отличающийся высокой стабильностью и реакционной способностью.

1.1 Арендиазоний тозилаты в синтезе 3-нитроформазанов, как модельной реакции для получения 1,3,5-замещенных формазанов. Для проверки реакционной способности арендиазоний тозилатов (АДТ) в реакциях получения 1,3,5-замещенных формазанов **2.7** нами были проведены синтезы 1,5-замещенных-3-нитроформазанов **2.10**. Первоначально для получения 3-нитроформазанов **2.10a–2.10и** нами были использованы выделенные в индивидуальном виде АДТ, которые были вовлечены в реакцию с нитрометаном (Таблица 1.1).

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 существенно снижается или образуется

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. Также нами было найдено, что использование уксуснокислых растворов АДТ, получающихся при диазотировании ароматических аминов с использованием *t*-BuONO, в комбинации с водным раствором NaOAc обеспечивает высокий уровень селективности образования 3-нитроформазанов (Таблица 1.1).

Таблица 1.1. Синтез 3-нитро-формазанов с использованием АДТ

$\text{ArNH}_2 \xrightarrow[\text{AcOH, rt, 20 min}]{\text{p-TsOH, } t\text{-BuONO}} \left[\text{ArN}_2^+ \text{ OTs}^- \right] \xrightarrow[\text{AcOH-H}_2\text{O, rt, 1-2 h}]{\text{NaOAc, MeNO}_2} \begin{array}{c} \text{Ar} \backslash \\ \text{HN}=\text{N} \\ \text{Ar} / \end{array} \text{C}=\text{NO}_2$ 2.11 2.9 2.10		
Ar	Исходное соединение, условия реакции	Выход 5, %
C ₆ H ₅	2.9, NaOH, H ₂ O, 1 экв. MeNO ₂	60 (5a)
	2.9, AcONa, H ₂ O, 6 экв. MeNO ₂	64 (5a)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 5 экв. MeNO ₂	89 (5a)
4-MeC ₆ H ₄	2.9, NaOH, H ₂ O, 1 экв. MeNO ₂	84 (5б)
	2.9, AcONa, H ₂ O, 6 экв. MeNO ₂	67 (5б)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 8 экв. MeNO ₂	89 (5б)
4-(n-Bu)C ₆ H ₄	2.9, NaOH, H ₂ O, 2 экв. MeNO ₂	81 (5в)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 14 экв. MeNO ₂	81 (5в)
4-MeOC ₆ H ₄	2.9, NaOH, H ₂ O, 2 экв. MeNO ₂	79 ^a (5г)
	2.9, AcONa, H ₂ O, 8 экв. MeNO ₂	60 ^a (5г)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 9 экв. MeNO ₂	82 ^a (5г)
4-BrC ₆ H ₄	2.9, NaOH, H ₂ O, 1 экв. MeNO ₂	52 (5д)
	2.9, AcONa, H ₂ O, 4 экв. MeNO ₂	80 (5д)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 8 экв. MeNO ₂	80 (5д)
4-NCC ₆ H ₄	2.9, AcONa, H ₂ O, 4 экв. MeNO ₂	75 (5е)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 6 экв. MeNO ₂	87 (5е)
4-O ₂ NC ₆ H ₄	2.9, AcONa, H ₂ O, 4 экв. MeNO ₂	65 (5ж)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 4 экв. MeNO ₂	85 (5ж)
4-(MeO ₂ C)C ₆ H ₄	2.11, AcONa, H ₂ O, 4 экв. MeNO ₂	78 (5и)
	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 8 экв. MeNO ₂	77 (5и)
2-MeC ₆ H ₄	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 15 экв. MeNO ₂	72 (5к)
4-IC ₆ H ₄	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 15 экв. MeNO ₂	91 (5л)
4-PhC ₆ H ₄	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 12 экв. MeNO ₂	96 (5м)
4-(C ₆ H ₅ -N=N)C ₆ H ₄	2.11, p-TsOH, t-BuONO, AcOH; AcONa, H ₂ O, 11 экв. MeNO ₂	58 (5н)

^a Суммарный выход двух изомеров

Стоит отметить, что в случае использования *опе-рот* метода, нитрометан берется в достаточно большом избытке, при этом избыток нитрометана по отношению к исходному соответствует электронным эффектам: для акцепторных заместителей соотношение S : R равно 1:5 – 1:10, а для донорных – 1:10 – 1:15. Это связано с активностью диазониевого катиона: для донорных заместителей

активность diazonиевого катиона, как электрофила падает, для акцепторных – наоборот. Формаза́ны выделялись простым фильтрованием, и продукт уже обладал достаточной чистотой (соединения **2.10г**, **2.10д**, **2.10л–2.10н** были дополнительно переосаждены из 1,4-диоксана водой).

Таким образом, нами был разработан новый метод синтеза 3-нитроформаза́нов, имеющих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, с высокими выходами.

1.2 Анализ изомерии полученных 3-нитроформаза́нов. Известно, что для формаза́нов характерно наличие геометрической изомерии, поэтому мы проанализировали полученные 3-нитроформаза́ны с целью установить их конформацию. При анализе ^1H ЯМР и электронных спектров формаза́нов было установлено, что формаза́ны находятся в TSSC (*trans-syn*, *s-cis*) конформации. Исключением являлся формаза́н **2.10г**, он характеризовался наличием двух геометрических изомеров, что было установлено с использованием спектроскопии ^1H ЯМР, а также с использованием ВЭЖХ.

Смесь изомеров была разделена с использованием колоночной хроматографии, соотношение изомеров составило 84:16. Изучение индивидуальных спектров ^1H ЯМР изомеров показывает, что основной изомер также следует отнести к TSSC конформации, аналогично остальным соединениям. Анализ спектров поглощения двух изомеров не позволил идентифицировать конформационные изомеры, основываясь на положении максимумов.

Так как наличие конформаций, отличных от *trans-syn*, *s-cis* не было описано для 3-нитроформаза́нов, мы использовали теорию функционала плотности с целью установления возможности существования иных конформаций. Оптимизация структуры изомеров формаза́на **2.10г** была осуществлена в газовой фазе на DFT\B3LYP\def2-TZVP уровне теории. Проведенные вычисления показывают, что TSSC-конформер является наиболее термодинамически выгодным, а минорный продукт нами был идентифицирован как *trans-anti*, *s-cis* (TASC) конформер с относительной энергией 2.08 ккал/моль (рисунок 1.1). Все остальные конформеры имели большие относительные энергии, и их образование было маловероятным. В дополнение к расчетам энергий, были выполнены расчеты химических сдвигов протонов и вертикальных полос поглощения и их силы осцилляторов с использованием TDDFT/B3LYP/def2-TZVP метода.

Соответствие расчетных и экспериментальных величин подтверждает наше предположение о существовании TSSC и TASC изомеров для формазана **2.10г**.

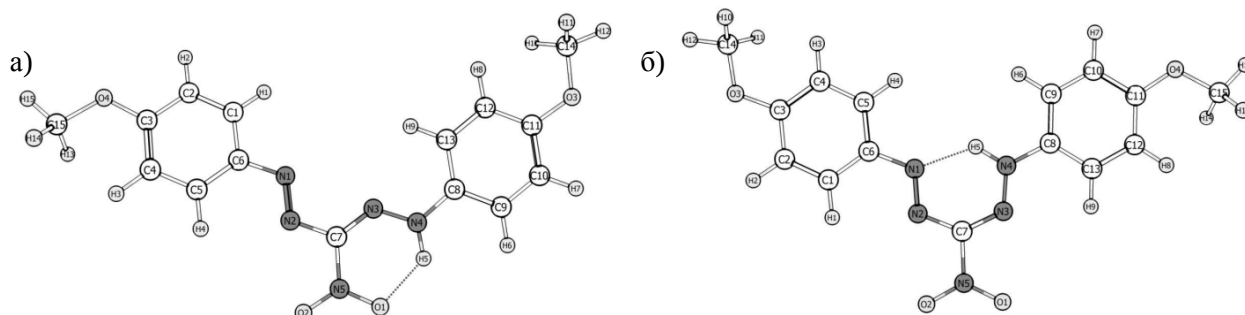


Рисунок 1.1. а) TASC (*trans-anti, s-cis*) конформер **2.10г** (относит. энергия 2.08 ккал/моль);
б) TSSC (*trans-syn, s-cis*) конформер **2.10г** (относит. энергия 0 ккал/моль).

1.3 Анализ электронных спектров формазанов. В связи с тем, что 3-нитроформазаны находят свое применение в качестве лигандов для получения красителей, то их спектральные характеристики играют не менее значимую роль, чем их пространственная изомерия. Анализ спектров поглощения демонстрирует, что электронные эффекты в бензольном кольце 3-нитроформазанов **2.10а – 2.10н** существенно влияет на положение максимумов и коэффициентов экстинкции. В связи с этим, становится актуальным вопрос о связи между структурой формазана и его электронным строением. Для решения этой задачи нами были применены квантово-химические методы.

Для вычисления энергий вертикальных электронных переходов и сил осцилляторов был использован TDDFT-метод. А также *ab initio* метод RI-CC2. Анализ проводился на полученных нами 3-нитроформазанах **2.10а – 2.10и, 2.10м**.

Таблица 1.2. 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

Метод/ заместитель	TDDFT ($S_0 \rightarrow S_1$)		RI-CC2 ($S_0 \rightarrow S_1$)		$\lambda_{\text{Ф}}^a$	TDDFT ($S_0 \rightarrow S_2$)		RI-CC2 ($S_0 \rightarrow S_2$)	
	ν , cm^{-1}	f	ν , cm^{-1}	f		ν , cm^{-1}	f	ν , cm^{-1}	f
2.10г (-OCH ₃)	17477	0,0091	20394	0,004	19400	17810	0,0265	21655	0,08
2.10в (-C ₄ H 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

^aПоложение максимума первой полосы экспериментального спектра поглощения

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 1.2, а модельный (TDDFT) и экспериментальный электронные спектры поглощения для 1,5-дифенил-3-нитроформаза **2.10a** приведены на рисунке 1.2.

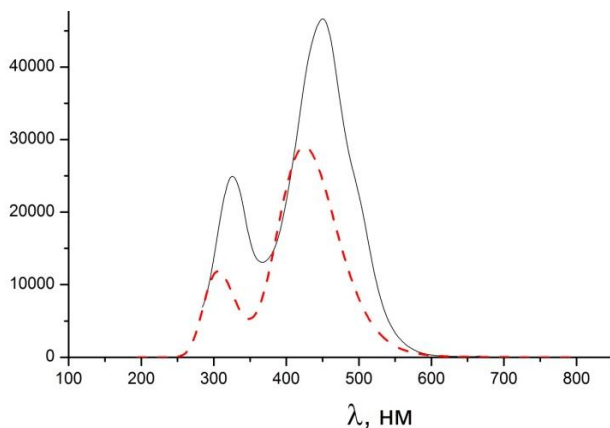


Рисунок 1.2. Электронные спектры поглощения 1,5-дифенил-3-нитроформаза **2.10a**. Сплошной линией показан экспериментальный, а пунктирной – лоренцевый теоретический (TDDFT) с полушириной 2685 см^{-1} спектры поглощения

Несмотря на некоторое расхождение экспериментальных и теоретических спектров (рисунок 1.2), видно, что форма полос и положение модельных и экспериментальных спектров хорошо согласуется друг с другом.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность моделирования адсорбционных характеристик соединений на основе формазапов, что может применяться в разработках красителей и лигандов.

1.4 Синтез 2,3,4,6-замещенных вердазильных радикалов – спин-содержащих строительных блоков. Так как АДТ показали себя удобными и эффективными реагентами в синтезе 3-нитроформазапов, то мы приступили к синтезу 1,3,5-арил-формазапов. Выбор заместителей был обусловлен поставленными задачами по синтезу мультиспиновых систем по реакциям Соногашира и амидирования.

В результате реакции гидразонов **2.6** с АДТ нами были получены формазапы **2.7** (Таблица 1.3). Вердазильные радикалы **2.1** получали по реакции формазапов VnBr. Нами было найдено, что при нагревании формазапов в растворе ДМФА в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образуется формазанат бария, который быстро реагирует с VnBr с образованием вердазильных радикалов **2.1** (Таблица 1.3). Предложенный нами метод позволил сократить количество используемого основания и бромистого бензила с сохранением высоких выходов и чистоты продуктов. Полученные соединения были исследованы методами ЭПР и УФ-спектроскопии, а также ЦВА. Полученные нами данные подтверждают успешность формирования неспаренного электрона в гетероциклической системе.

Таблица 1.3. Синтез 2,3,4,6-замещенных вердазильных радикалов **2.1**

$ \begin{array}{c} \text{R}_6\text{-CHO} + \text{R}_2\text{-NH-NH}_2 \xrightarrow[\text{EtOH, 75}^\circ\text{C, 1h}]{\text{Ar}} \text{R}_6\text{-CH=N-NH-R}_2 \xrightarrow[\text{CHCl}_3, \text{rt, 0.5 h}]{\text{ADT, Et}_3\text{N}} \text{R}_4\text{-N=N-NH-NH-R}_2 \xrightarrow[\text{DMF, 65}^\circ\text{C, 1 h, air}]{\text{Ba(OH)}_2, \text{BnBr}} \text{R}_2\text{-N(Ph)-N(R}_4\text{)-N(R}_6\text{)-N(Ph)} \\ \text{2.6} \qquad \qquad \qquad \text{2.7} \qquad \qquad \qquad \text{2.1} \end{array} $						
№	R ₂	R ₆	R ₄	Выход 2.6 , %	Выход 2.7 , %	Выход 2.1 , %
1	4-Ph-C ₆ H ₄ -	4-Br-C ₆ H ₄ -	4-Ph-C ₆ H ₄ -	80 (2.6a)	64 (2.7a)	91 (2.1a)
2	4-Ph-C ₆ H ₄ -	3-I-C ₆ H ₄ -	4-Ph-C ₆ H ₄ -	81 (2.6б)	57 (2.7б)	89 (2.1б)
3	4-Ph-C ₆ H ₄ -	4-I-C ₆ H ₄ -	4-Ph-C ₆ H ₄ -	81 (2.6в)	62 (2.7в)	90 (2.1в)
4	4-Ph-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	4-I-C ₆ H ₄ -	79 (2.6г)	65 (2.7г)	88 (2.1г)
5	C ₆ H ₅ -	3-I-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	83 (2.6д)	68 (2.7д)	92 (2.1д)
6	C ₆ H ₅ -	4-I-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	80 (2.6е)	70 (2.7е)	89 (2.1е)
7	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	4-I-C ₆ H ₄ -	85 (2.6ж)	66 (2.7ж)	90 (2.1ж)
8	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	4-COOH-C ₆ H ₄ -	85 (2.6з)	75 (2.7и)	92 (2.1и)

Таким образом, нам удалось получить серию вердазильных радикалов, содержащих бром-, йод-, и карбоксильные заместители в бензольных кольцах с высокими выходами и чистотой продуктов, достигаемых при использовании лишь 10% избытка алкилирующего агента и небольшого количество соединений бария.

1.5 Изучение взаимодействия вердазильных радикалов различных типов с комплексами палладия. Трудности реализации палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания с участием стабильных радикалов неоднократно отмечались исследователями. В связи с этим мы подвергли детальному анализу механизм реакций Соногашира с участием вердазильных радикалов.

В дополнении к галоген-содержащим 3-фенилвердазилам **2.1** нами были получены 3-оксOVERдазилы **2.2a–2.2в**. Радикалы **2.2** были получены с использованием известного метода через получение гидразонов **2.6**, α-хлоркарбамоил-гидразонов **2.12** и 2,4,6-замещенных-1,2,4,5-тетразинан-3-онов **2.13**. Нами было найдено, что использование системы K₃[Fe(CN)₆] (6 экв.), K₂CO₃ в двухфазной системе CH₂Cl₂–вода является наиболее оптимальной для окисления тетразинан-3-онов **2.13** (Таблица 1.4).

Таблица 1.4. Получение йод- и бром-содержащих 3-оксOVERдазильных радикалов **2.2**

$ \begin{array}{c} \text{R}_6\text{-CH=N-NH-Ph} \xrightarrow[\text{dry DCM, 3h, r.t.}]{\text{triphosgene, pyridine}} \text{R}_6\text{-CH=N-NH-C(=O)-N(Ph)-Cl} \xrightarrow[\text{EtOH, 65}^\circ\text{C, 12h, Ar}]{\text{Ph-NHNH}_2, \text{Et}_3\text{N}} \text{R}_6\text{-CH=N-NH-C(=O)-N(Ph)-NH-NH-Ph} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}]{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_2\text{CO}_3, [\text{NEt}_4]^+\text{Br}^-, \text{r.t. 2 days}} \text{R}_6\text{-CH=N-N(Ph)-N(Ph)-N(Ph)-N(Ph)} \\ \text{2.6} \qquad \qquad \qquad \text{2.12} \qquad \qquad \qquad \text{2.13} \qquad \qquad \qquad \text{2.2} \end{array} $				
№	R ₆	Выход 2.12 , %	Выход 2.13 , %	Выход 2.2 , %
1	3-I-C ₆ H ₄ -	83 (2.12a)	86 (2.13a)	85 (2.2a)
2	4-I-C ₆ H ₄ -	80 (2.12б)	82 (2.13б)	90 (2.2б)
3	4-Br-C ₆ H ₄ -	80 (2.12в)	78 (2.13в)	90 (2.2в)

Первой стадией любого кросс-сочетания является окислительное присоединение арилгалогенидов к комплексам палладия (0). Мы сравнили реакционную способность полученных нами радикалов **2.1** и **2.2** в окислительном присоединении на примере соединений **2.1e** и **2.2б**. При комнатной температуре полная конверсия радикала **2.1e** была достигнута за 4 часа, а **2.2б** – за 2 часа (Таблица 1.5, Опыт 2, 6), в то время как «классические» арил-йодиды реагируют намного быстрее (5 – 30 минут). Это свидетельствует о том, что вердазильные радикалы значительно уступают «классическим» арил-йодидам в реакционной способности на стадии окислительного присоединения. При увеличении температуры реакции до 65°C, наблюдалось снижению времени конверсии до 1 часа для 3-фенилвердазилов **2.1д**, **2.1e** (Таблица 1.5, Опыты 1, 3) и 30 минут для 3-оксовердазилов **2.2а**, **2.2б** (Таблица 1.5, Опыты 5,7).

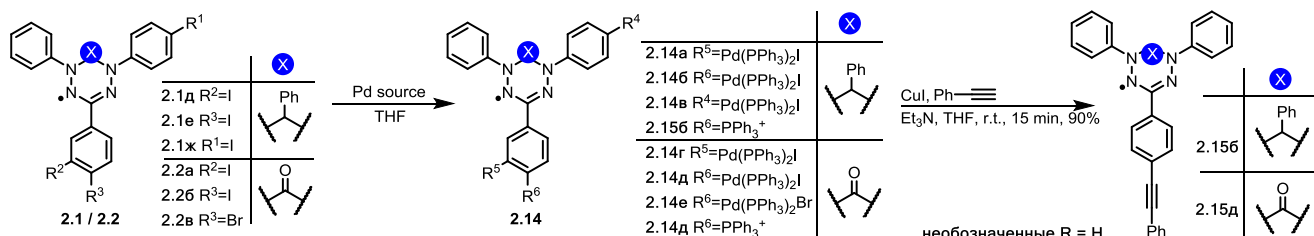


Схема 1.1. Взаимодействие вердазильных радикалов **2.1** и **2.2** с комплексами палладия

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, локализуемой на реакционном центре и ускоряющей процесс присоединения. Бром-содержащий 3-оксовердазил **2.2в** оказался практически нереакционноспособным в окислительном присоединении, и выход палладиевого аддукта не превышал 39% после 24 часов (Таблица 1.5, Опыты 8 – 10). Если в качестве исходного палладиевого комплекса был использован Pd(PPh₃)₂Cl₂, то образовывался продукт нуклеофильного замещения йода на трифенилфосфин с образованием (согласно HR-MS) фосфониевой соли **2.15** (Таблица 1.5, Опыты 11, 12). Это подтверждается тем, что контрольный эксперимент в отсутствие соединений палладия и добавкой K₂CO₃ привел к аналогичным соединениям (Таблица 1.5, Опыты 13,14).

Далее полученные палладий-вердазины **2.14б** и **2.14д** были введены в реакцию с фенилацетиленом (с добавкой CuI 20% мол.) в ТГФ с добавлением Et₃N

при комнатной температуре (Схема 1.1). В обоих случаях наблюдалось быстрое взаимодействие с фенилацетиленом с образованием этинильных производных **2.16б** и **2.16д** с 90% выходами. Этот эксперимент показывает, что трансметаллирования и восстановительное элиминирования в случае вердазильных радикалов – быстрые стадии, а окислительное присоединение – лимитирующая стадия в реакции Соногашира. В то время как для диамагнитных арил-иодидов трансметаллирование является лимитирующей стадией.

Таблица 1.5. Результаты реакций окислительного присоединения вердазильных радикалов к комплексам палладия

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

Для палладий-вердазильных соединений **2.14г-2.14е** нам удалось установить кристаллическую структуру с использованием РСА (Рисунок 1.3). Полученные нами вещества не отличаются от других палладий-ароматических соединений по конфигурации палладиевого фрагмента: транс-конфигурация, длины связей и валентные углы отличаются на незначительные величины. ЭПР-спектры (Рисунок 1.3, слева) демонстрируют значительные изменения в константах СТВ в сравнении с исходными радикалами. Константы 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**. В то же самое время константы СТВ на атомах N2, N4 уменьшаются на 0.1 – 0.15 Гс, что свидетельствует о значительном влиянии палладиевого фрагмента на распределение электронной плотности. Еще большее влияние было обнаружено для соединения **2.14в**, где константа расщепления для N-2 увеличилась на 1.7 Гс в сравнение с исходным радикалом **2.1ж**. Мы связываем это с локализацией SOMO

на данном заместителе, и большим сопряжением вердазильного цикла и палладием, что согласуется с полученными данными экспериментов.

Электрохимические исследования продуктов окислительного присоединения **2.14a** – **2.14e** в сравнении с исходными радикалами **2.1д** – **2.1ж**, **2.2a** – **2.2в** демонстрируют, что при добавление в структуру радикала палладия добавляется еще один необратимый окислительно-восстановительный процесс в области 0.75 – 1.05 В (в дополнение к двум обратимым процессам, характерным для вердазильных радикалов). При этом происходит сдвиг потенциала в анодную область, как для процесса окисления, так и для процесса восстановления в сравнении с исходными соединениями **2.1** и **2.2** (Рисунок 1.3, в центре). Таким образом, палладиевый фрагмент – донор для вердазильных радикалов.

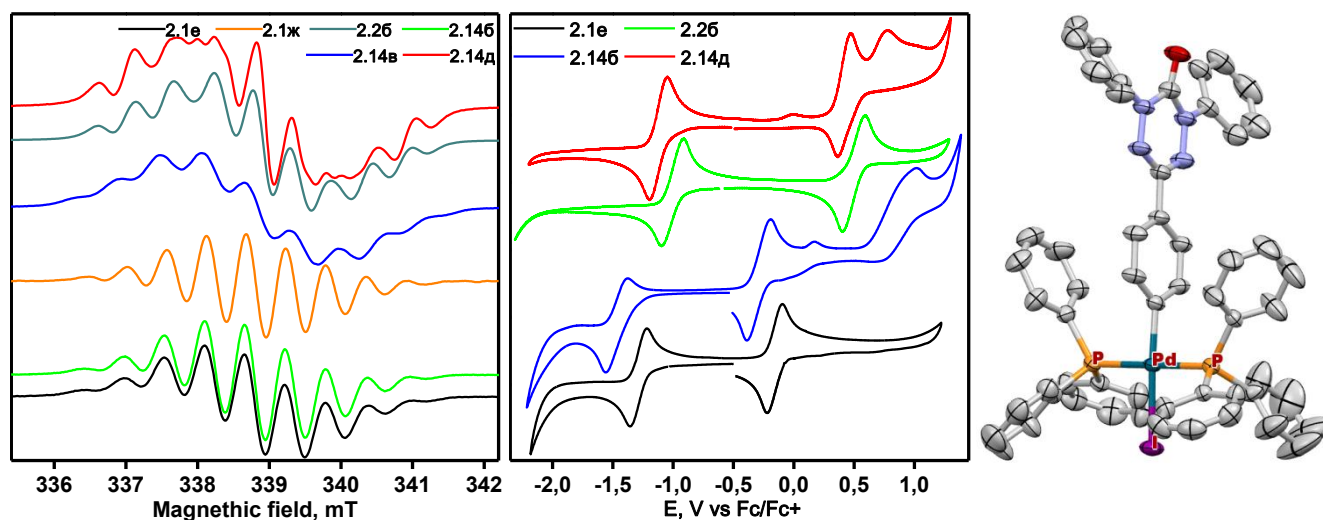


Рисунок 1.3. Сравнение ЭПР спектров (слева), ЦВА (центр) исходных вердазильных радикалов **2.1**, **2.2** и их палладиевых аддуктов **2.14**. Кристаллическая структура **2.14д** (справа)

На основании полученных экспериментальных данных мы можем сделать следующие выводы: реакция Соногашира осуществима для вердазильных радикалов; для кросс-сочетания радикалов приемлемы только катализаторы на основе палладия (0); окислительное присоединение является лимитирующей стадией; 3-оксовердазильные радикалы более реакционноспособны в сравнении с 3-фенилвердазильными, а бром-содержащие радикалы обладают крайне низкой реакционной способностью.

2. Исследование функционализации стабильных вердазильных радикалов.

2.1. Исследование реакции Соногашира галоген-содержащих вердазильных радикалов с терминальными ацетиленами. В качестве объектов исследования были выбраны соединения **3.1a** – **3.1ж** (Схема 2.1). Анализ реакционной способности показал, что радикал **3.1a** является нереакционноспособным, ни в

условиях широко распространенного протокола реакции Соногашира ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , PPh_3 , Et_3N в ДМФА), ни в случае использования более активного катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, замене растворителя на ТГФ и увеличения температуры реакции. Отсутствие реакции с бром-содержащим вердазилом **3.1a** подтверждает тот факт, что реакционная способность вердазильных радикалов значительно уступает арил-галогенидам, не имеющих неспаренных электронов в своей структуре, в данном типе превращения. Напротив, для йод-содержащего радикала **3.1b** нам удалось получить продукта **3.3ba** с 74% выходом. Стоит отметить, что использование $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ в качестве катализатора или ДМФА в качестве растворителя существенно снижает выход целевого соединения.

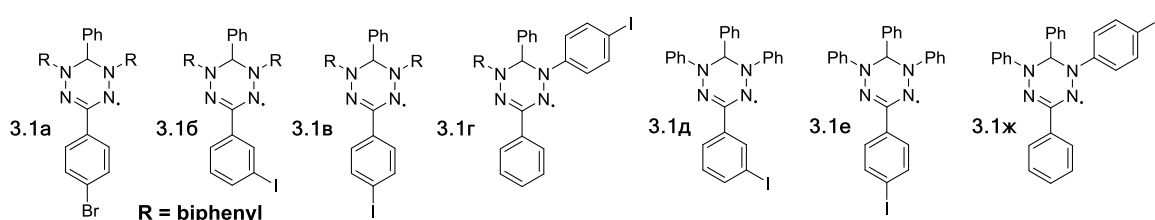
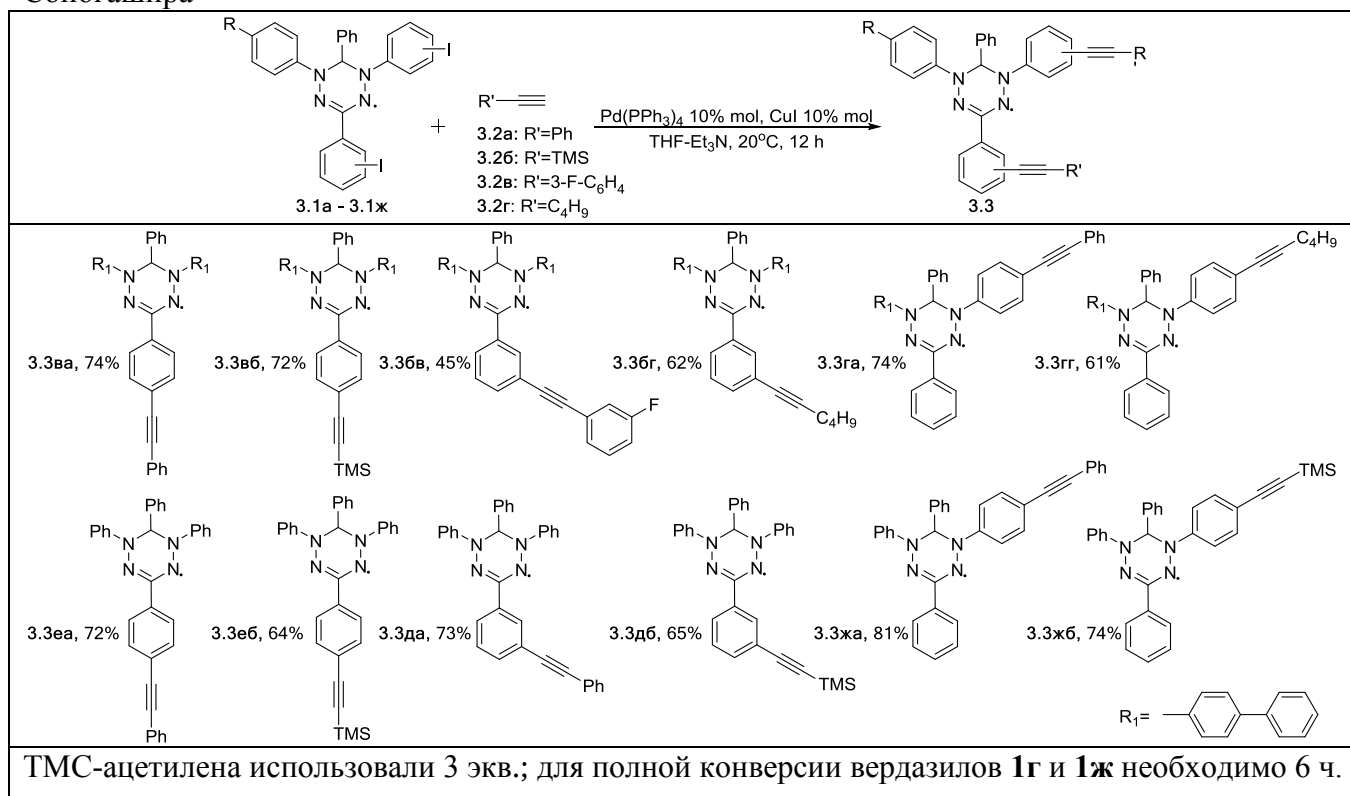


Схема 2.1. Структура используемых радикал-содержащих строительных блоков

В найденных оптимальных условиях нами был получен ряд этинильных производных (Таблица 2.1). Стоит отметить, что радикалы **3.1г** и **3.1ж** проявили большую реакционную способность в сравнении с остальными. Эта тенденция сохранилась вне зависимости от природы алкина.

Таблица 2.1. Получение этинильных производных вердазильных радикалов по реакции Соногашира



Исследование локализации SOMO (на DFT/B3LYP/def2-TZVP уровне теории) объяснило различие в реакционной способности: у N-замещенных радикалов **3.1г**, **3.1ж** орбиталь локализуется на реакционном центре и ускоряет реакцию в отличие от C-замещенных радикалов **3.1б**, **3.1в**, **3.1д**, **3.1е** (Рисунок 2.1).

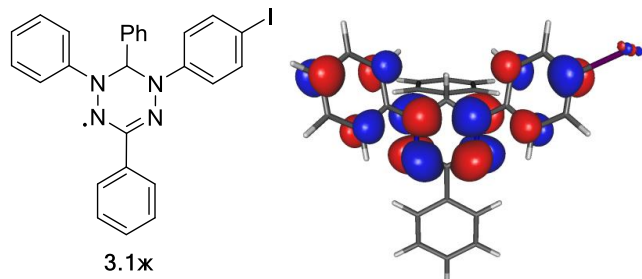


Рисунок 2.1. Локализация SOMO
в вердазильном радикале **3.1ж**

Таким образом, нами был получен широкий ряд этинильных производных радикалов 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. Не менее важным является тот факт, что мы обнаружили положительное влияние локализации орбитали неспаренного электрона на реакционном центре, в то время как литературные данные предполагают обратный эффект.

2.2. Исследование вердазильных радикалов в реакции амидирования.

Известно, что реакция амидирования также применяется для синтеза мультиспиновых систем. В связи с этим, нами были проведены исследования радикала **3.1и** в реакции образования амидных связей с 4-амино-ТЕМПО **3.4а** и amino-проксильными радикалами **3.4б**, **3.4в** (схема 2.2). Мы использовали метод активации карбоксильной группы системой DCC/HOBt в ТГФ, и в результате были получены три гетеро-бирадикала **3.6** с высокими выходами.

Циклические вольтамперограммы бирадикалов **3.6** имеют три обратимых окислительно-восстановительных процесса: два соответствуют вердазильному фрагменту, третий – нитроксильному (Рисунок 3.2). Потенциалы редокс процессов практически не отличаются от потенциалов исходных соединений, что свидетельствует о малой степени сопряжения двух радикальных центров.

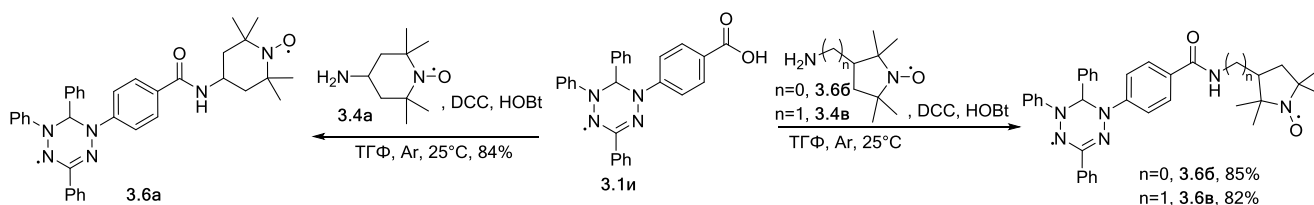


Схема 2.2. Синтез нитроксил-вердазильных гетеро-бирадикалов **3.6**

Нам не удалось провести моделирование ЭПР-спектров полученных бирадикалов, так как наблюдалось отклонение в константах СТВ для вердазильного радикала. Аномалии в спектрах ЭПР были объяснены неожиданно-быстрой релаксацией вердазильного фрагмента в бирадикалах **3.6**, ранее не наблюдаемой в соединениях подобного типа.

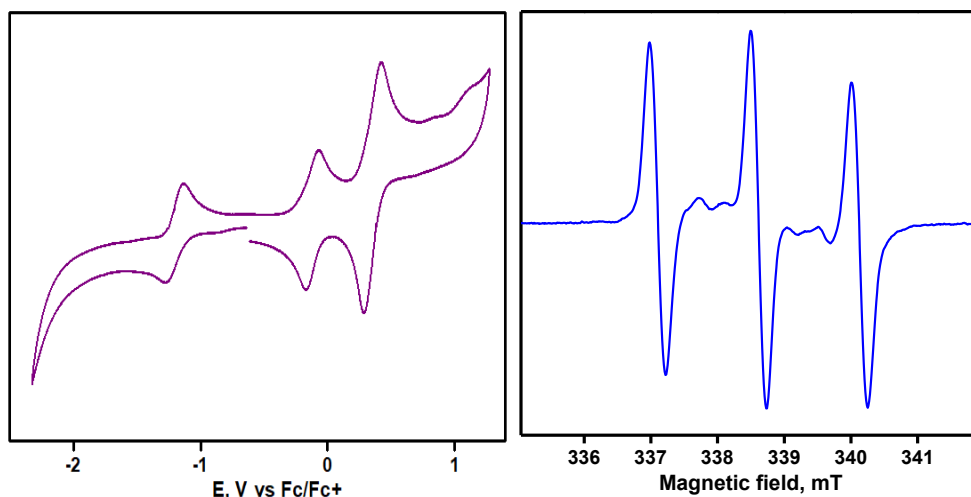


Рисунок 2.2.
ЦВА (слева) и
ЭПР-спектр (справа)
радикала **3.6a**

Таким образом, нами был разработан эффективных метод синтеза вердазил-нитроксильных бирадикалов по реакции амидирования. Гетеро-бирадикалы были охарактеризованы спектральными и электрохимическими методами. Обнаружена аномально-быстрая релаксация вердазильного фрагмента в составе вердазил-нитроксильных бирадикалов.

2.3 Исследование ароматичности как критерия стабильности вердазильных радикалов с точки зрения теории магнитно-индуцированного тока. С целью поиска количественных показателей стабильности радикалов нами были проведены исследования серии вердазильных радикалов (Рисунок 2.3) с точки зрения теории ароматичности методом измерения магнитно-индуцированного тока (GIMIC).

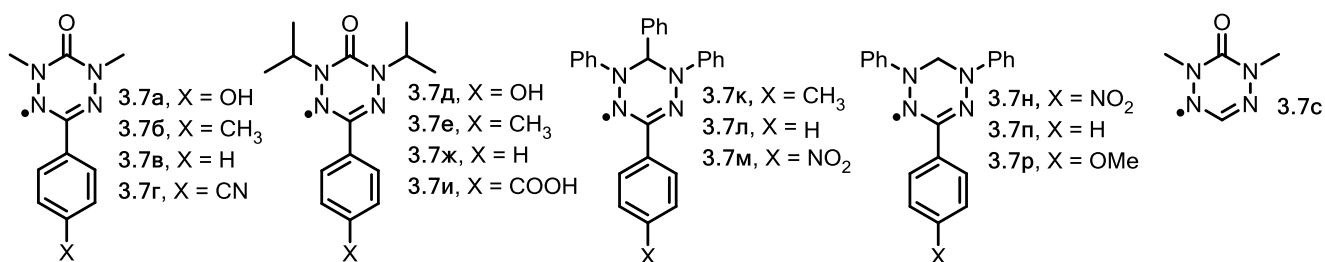


Рисунок 2.3. Структура исследуемых вердазильных радикалов

Геометрия всех выбранных соединений была оптимизирована в газовой фазе на DFT/B3LYP/def2-TZVP уровне теории, а затем магнитно-индуцированные токи были вычислены с использованием GIMIC метода, 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.

Так как в общем случае ароматический характер соединения приводит к более стабильному состоянию, нежели неароматические или антиароматические, мы предположили, что по аналогичному принципу можно выстраивать радикалы в ряд стабильности. Полученные нами результаты (на примере радикала **3.7в**) представлены на рисунке 2.4. 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). В случае лейковердазила диатропическая составляющая значительно меньше и молекула становится антиароматичной (ток -3.73 нА/Тл). Известно, что лейковердазилы самопроизвольно окисляются кислородом воздуха в радикалы, а те в свою очередь достаточно легко 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.

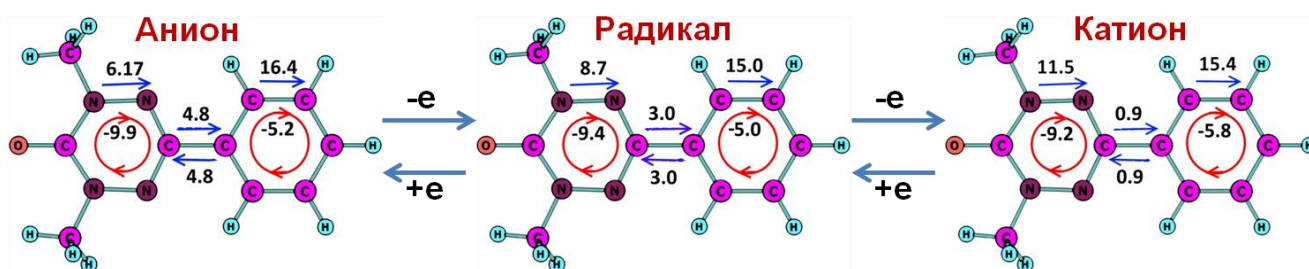


Рисунок 2.4. Схематическое распределение сил токов в радикале **3.7в**, его катионе и анионе.

Диатропические токи показаны синими стрелками, паратропические – красными.

Все выбранные радикалы по силам токов можно разделить на три группы (Таблица 2.2): 3-оксовердазилы **3.7а** – **3.7и**; 2,4,6-замещенные вердазильные радикалы **3.7н** – **3.7р** и 2,3,4,6-замещенные вердазины **3.7к** – **3.7м**, проявляющие самые сильные ароматические свойства.

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 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 2.5. Высокая степень делокализации спинового тока для вердаизлов **3.7а** – **3.7и** в сравнении с другими радикалами **3.7** обеспечивает их большую стабильность. Стоит отметить, что анализ радикала **3.7с**, у которого полностью отсутствует заместитель при С6, показывает аналогичный уровень ароматичности и малое влияние заместителя. Однако стерический фактор данным методом не учитывается, а он играет большую роль в кинетической стабильности.

Таблица 2.2. Силы токов (нА/Тл) радикалов **3.7** и их катионов и анионов

Соединения	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

С целью подтверждения высокой эффективности метода нами были вычислены энергии SOMO, а также определен этот параметр методом циклической вольтамперометрии. Сравнение экспериментальных и теоретических величин показало высокую сходимость, а, главное, корректное описание изменений энергий орбиталей при переходе от 3-оксовердазилов к Kuhn-вердазилам.

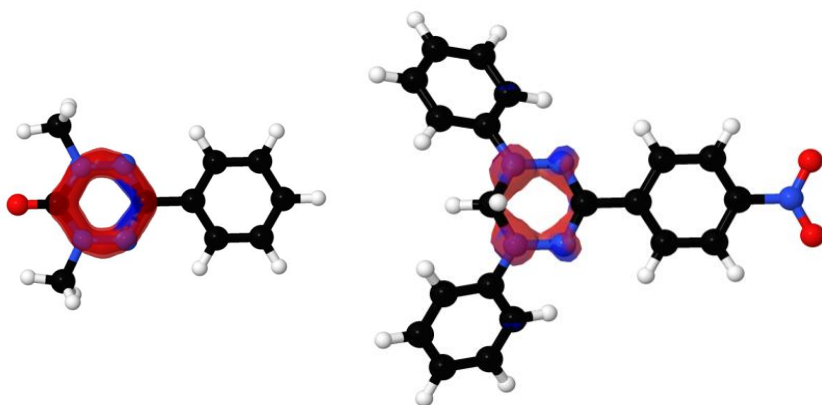


Рисунок 2.5. Плотности спинового тока радикалов **3.7в** (слева) и **3.7н** (справа)

Таким образом, мы можем сказать, что применение метода вычисления магнитно-индуцированного 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.

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.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. **Петунин П.В.** General and Simple Method for the Synthesis of 3-nitroformazan Using Arenediazonium Tosylates [Article, Electronic resource] / Petunin P.V., Valiev R.R., Kalinin R.G., Trusova M.E., Zhdankin V.V., Postnikov P.S. // Current Organic Synthesis. - 2016 - Vol. 13. - Issue 4. - p. 623-628;
2. **Петунин П.В.** Complex study of electronic states and spectra of 3-nitroformazans [Article, Electronic resource] / Valiev R.R., Drozdova A.K., Petunin P.V., Postnikov P.S., Trusova M.E., Cherepanov V.N. // Russian Physics Journal. - 2016 - Vol. 59 - №. 2. - p. 197-203;
3. **Петунин П.В.** Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions [Article, Electronic resource] / Petunin P.V., Martynko E.A., Trusova M.E., Kazantsev M.S., Rybalova T.V., Valiev R.R., Uvarov M.N., Mostovich E.A., Postnikov P.S. // European Journal of Organic Chemistry. - 2018 - №. 34. - p. 4802-4811;
4. **Петунин П.В.** The aromaticity of verdazyl radicals and their closed-shell charged species [Article, Electronic resource] / Valiev R.R., Drozdova A.K., Petunin P.V., Postnikov P.S., Trusova M.E., Cherepanov V.N., Sundholm D. // New Journal of Chemistry. - 2018 - Vol. 42 - №. 24. - p. 19987-19994;
5. **Петунин П.В.** Создание бирадикальных систем на основе вердазильных радикалов через образование амидной связи [материалы конференции, электронный ресурс] / Мартынка Е.А., Петунин П.В. // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 27-29 Ноября 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С. 196-197
6. **Петунин П.В.** Исследование вердазильных радикалов в палладий-катализируемых реакциях кросс-сочетания [материалы конференции, электронный ресурс] **Петунин П.В.** // V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии: сборник тезисов, Владикавказ, 10-14 Сентября 2018. - Владикавказ: Профобриздат, 2018 – С. 427
7. **Петунин П.В.** Синтез бирадикальных систем через образование амидной связи [материалы конференции, электронный ресурс] / Мартынка Е.А., Петунин П.В., Воткина Д.Е. // Актуальные проблемы органической химии - 2018: сборник

тезисов Всероссийской молодежной школы конференции, Новосибирск, 9-16 Марта 2018. - Новосибирск: НИОХ СО АН, 2018 - С. 142

8. **Петунин П.В.** Вердазильные радикалы в реакции Соногашира [материалы конференции, электронный ресурс] / Петунин П.В., Постников П.С., Трусова М.Е., Мостович Е.А. // Актуальные проблемы органической химии - 2018: сборник тезисов Всероссийской молодежной школы конференции, Новосибирск, 9-16 Марта 2018. - Новосибирск: НИОХ СО АН, 2018 - С. 154

9. **Петунин П.В.** Obtaining magnetic materials from verdazyl radicals via amide bond [материалы конференции, электронный ресурс] / Martynko E.A., Petunin P.V., Postnikov P.S., Trusova M.E. // Design of Magnetoactive Compounds: Abstracts and Program of 2nd Scientific School for Young Scientists, Irkutsk, August 22-26, 2017 - p. 28

10. **Петунин П.В.** Investigation of palladium cross-coupling reaction on verdazyl radicals [материалы конференции, электронный ресурс] / Petunin P.V., Martynko E.A., Mostovich E.A., Postnikov P.S., Trusova M.E. // Design of Magnetoactive Compounds: Abstracts and Program of 2nd Scientific School for Young Scientists, Irkutsk, August 22-26, 2017 - p. 42

11. **Петунин П.В.** Conventional synthesis and structure of halogen-substituted “kuhn” verdazyl building blocks [материалы конференции, электронный ресурс] / Petunin P.V., Martynko E.A., Postnikov P.S., Trusova M. E. // High-spin Molecules and Molecular Magnets: Abstracts and Program of VII International Conference, Novosibirsk, September 19-23, 2016. - Novosibirsk: SB RAS, 2016 - p. 110

12. **Петунин П.В.** The Synthesis of new Fluorescent Formazans and ITS Metal Complexes [материалы конференции, электронный ресурс] / Petunin P.V., Valiev R.R., Trusova M.E., Postnikov P.S. // Organic Synthesis - Driving Force of Life Development: 3rd International Conference of Organic Chemistry, Tbilisi, September 25-28, 2014. - Tbilisi: Universal, 2014 - p. 191-192

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 выполнении 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.