

Заякин Игорь Алексеевич

«Разработка эффективных методов кросс-сочетания арилиодидов и арилбромидов с золотоорганическими производными 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила»

Шифр специальности –1.4.3. –органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <https://zioc.ru>

22 августа 2024 года

Дата приема к защите

02 сентября 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

03 сентября 2024 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



ЗАЯКИН ИГОРЬ АЛЕКСЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ
АРИЛИОДИДОВ И АРИЛБРОМИДОВ
С ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
4,4,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРО-1H-ИМИДАЗОЛ-3-ОКСИД-1-ОКСИЛА**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина (№3) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Третьяков Евгений Викторович**
доктор химических наук, заведующий
Лабораторией гетероциклических соединений им.
академика А.Е. Чичибабина (№3) Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Вараксин Михаил Викторович**
доктор химических наук, доцент, директор химико-
технологического института ФГАОУ ВО
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"

Голомолзина Ирина Владимировна
кандидат химических наук, научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых координационных
соединений, ФГБУН Институт «Международный
томографический центр» СО РАН

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева РАН

Защита диссертации состоится «6» ноября 2024 г. в 11:00 часов на заседании
Диссертационного совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу:
119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <https://zioc.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу:
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета
ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук



Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Молекулярный дизайн магнитно-активных материалов служит одной из активно развивающихся междисциплинарных областей научных исследований. Перспективным направлением исследований в данной области служит получение органических высокоспиновых соединений, обладающих необходимой совокупностью свойств, в частности устойчивостью при обычных условиях. В этом отношении в качестве строительных блоков высокоспиновых систем хорошо зарекомендовали себя стабильные парамагнетики с делокализованной спиновой плотностью, в том числе непредельные нитроксильные радикалы, в структуре которых NO-группа сопряжена с ненасыщенным фрагментом.

Главный объект настоящей диссертационной работы – 2-R-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилы (NN-R) или более известные как нитронилнитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда, занимают уникальное положение среди представителей непредельных нитроксидов. Они сыграли большую роль в развитии молекулярного магнетизма, выступая как в качестве самостоятельного органического парамагнитного блока, так и в координации с ионами металлов в составе гетероспиновых координационных соединений.

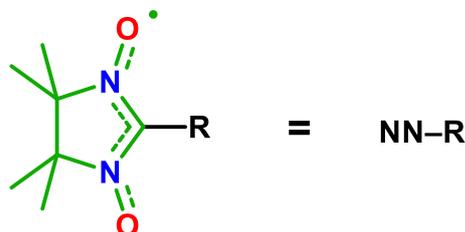


Схема 1. 2-R-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (NN-R).

Эффективным способом получения нитронилнитроксидов 2-имидазолинового ряда служит подход, заключающийся в использовании реакций кросс-сочетания 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила с арил(гетероарил)галогенидами в условиях Pd(0)-катализа. При этом, ключевую роль в данном методе играют золотоорганические производные нитронилнитроксила NN-AuL (где L – стабилизирующий лиганд). Особенность этих производных заключается в том, что их можно выделить в индивидуальном виде и использовать как эффективные агенты для введения нитронилнитроксильного фрагмента в структуру ароматического субстрата. Первым синтезированным представителем данного класса соединений служит комплекс состава NN-AuPPh₃. Его применение привело к получению новых высокоспиновых органических парамагнетиков, синтез которых другими методами ранее не представлялся возможным. К числу таких относятся

фенотиазин-, вердазил-, триазинилзамещенные нитронилнитроксилы, а также спин-меченая графеновая нанолента.

Однако, несмотря на вышеупомянутые достижения, описанный метод синтеза парамагнетиков посредством реакции кросс-сочетания с участием золотоорганического производного нитронилнитроксила NN-AuPPh_3 обладает следующими существенными недостатками и ограничениями:

- Низкая (термо)устойчивость золотоорганического производного (NN-AuPPh_3) в условиях реакции Pd(0)-катализируемого кросс-сочетания;
- Низкая реакционная способность золотоорганического производного (NN-AuPPh_3) в реакциях кросс-сочетания с арил(гетероарил)бромидами;
- При длительных временах реакций в условиях нагрева происходит процесс дезоксигенирования получаемого нитронилнитроксила с образованием соответствующего иминонитроксила и нитрона, что снижает выход целевого радикала.

Первый из недостатков приводит к тому, что при длительных временах реакций в условиях нагрева исходное золотоорганическое производное (NN-AuPPh_3) подвергается разложению с образованием т. н. «золотого зеркала» и, таким образом, выводится из сферы реакции.

Золотоорганическое производное (NN-AuPPh_3) активно вступает в реакцию кросс-сочетания в первую очередь с арил(гетероарил)иодидами. Аналогичные процессы с участием бромсодержащих субстратов протекают медленнее и с меньшими (часто следовыми) выходами целевых нитронилнитроксилов, особенно в случае, когда субстрат не содержит активирующих электроноакцепторных заместителей. Так, при синтезе спин-меченой графеновой наноленты степень замещения атомов брома не превышала 1.3%.

Кроме того, недостаточно высокая реакционная способность комплекса NN-AuPPh_3 требует увеличения времен реакций, что приводит к снижению выходов целевых продуктов и усложнению их выделения, поскольку образующийся нитронилнитроксил подвержен в условиях реакции процессу дезоксигенирования с образованием иминонитроксила и других побочных продуктов.

Еще один важный фактор, который играет существенную роль при синтезе функциональнoзамещенных нитронилнитроксилов с применением реакции кросс-сочетания заключается в том, что доступность необходимых бромсодержащих субстратов выше, чем соответствующих иод- и полииодпроизводных.

Таким образом, принимая во внимание всё вышеперечисленное, развитие методов кросс-сочетания 2-золотоорганических производных нитронилнитроксила и поиск более эффективных условий реакции, позволяющих реализовать их потенциал в полной мере – важная и актуальная задача в области молекулярного магнетизма, на изучение которой и направлена данная работа.

Цель работы заключалась в разработке эффективных методов синтеза функциональнозамещенных нитронилнитроксилов 2-имидазолинового ряда с использованием золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила; а также изучении структуры и свойств новых, получаемых с применением разработанных в данной работе методов, высокоспиновых парамагнетиков.

Научная новизна работы. В результате исследования были синтезированы новые золотоорганические производные 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила, содержащие фосфиновые лиганды: $^t\text{BuPPh}_2$, $^t\text{Bu}_2\text{PPh}$, XPhos, $^{\text{Me}}\text{CgPPh}$, TTMPP, $^n\text{Bu}_3\text{P}$, $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$. Синтезированные комплексы были получены в виде монокристаллических фаз, установлены их молекулярные и кристаллические структуры. Соединения $\text{NN-AuP}^n\text{Bu}_3$ и $\text{NN-AuP}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ служат первым примером золотоорганических производных нитронилнитроксила, в твердой фазе которых имеется межмолекулярное ауорофильное взаимодействие. Впервые был определен ряд активности полученных золотоорганических производных в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами и показано, что они образуют целевые спин-меченые арены с высокими выходами. Для золотоорганических производных NN-AuPPh_3 , NN-AuXPhos , $\text{NN-Au}^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ и NN-AuTTMPP впервые была исследована термоустойчивость в растворе методами спектроскопии ЯМР ^{31}P и ESI- HRMS , также впервые установлены продукты, образующиеся при их термическом разложении.

Изучение реакций кросс-сочетания золотоорганического производного нитронилнитроксила NN-AuPPh_3 с использованием $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ и широкого ряда органических фосфинов привело к разработке активной Pd(0)-каталитической системы, позволяющей получать целевые функциональнозамещенные нитронилнитроксильные радикалы при комнатной температуре с использованием арил(гетероарил)иодидов.

С применением разработанного нами метода были синтезированы ранее недоступные высокоспиновые вердазил- и триазинилзамещенные

нитронилнитроксильные тетрадикалы. Установлена их молекулярная и кристаллическая структура, а также с использованием методов ЭПР и SQUID-магнетометрии изучены их магнитные свойства и взаимосвязь структуры с магнитным поведением.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты характеризуются общеметодологическим значением для развития области молекулярного дизайна магнетиков. В ходе проведенной работы были получены новые золотоорганические производные нитронилнитроксила, которые проявили высокую эффективность в синтезе функциональнозамещенных нитронилнитроксилов. Новые золотоорганические производные позволили впервые реализовать синтез стабильных высокоспиновых тетрадикалов. Данный метод, несомненно, будет востребован исследователями, работающими в области химии стабильных органических радикалов, спектроскопии ЭПР, и молекулярного дизайна магнетиков.

Молекулярные и кристаллические структуры полученных моно-, би- и полирадикалов установлены методом РСА. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

Основные положения, выносимые на защиту

- Синтез, структура и исследование реакционной способности серии золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания;
- Изучение термической стабильности комплексов NN–AuPPh₃, NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPP методами спектроскопии ЯМР ³¹P и ESI-HRMS;
- Метод Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила как эффективный инструмент для получения высокоспиновых функциональнозамещенных нитронилнитроксилов;
- Синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции новых высокоспиновых вердазил- и триазинилзамещенных нитронилнитроксильных тетрадикалов.

Достоверность результатов. Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены совокупностью спектральных методов: ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, а также данными элементного анализа. Структура парамагнетиков установлена методом рентгеноструктурного анализа, их радикальная природа подтверждена методом ЭПР, магнитные свойства исследованы SQUID-магнетометрией.

Личный вклад автора. С участием автора были поставлены цели и задачи работы, проработаны пути и методы их решения. Непосредственно автором выполнены работы по синтезу и очистке всех описанных в работе соединений, включая как золотоорганические производные нитронилнитроксила, так и синтезированные с их применением высокоспиновые органические парамагнетики, получены монокристалльные фазы новых синтезированных соединений для проведения рентгеноструктурного анализа, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения. Автором выполнялись поиск, систематизация и анализ имеющихся в литературе сведений, сравнение их с данными, полученными в текущей работе, а также подготовка материалов диссертации к публикации.

Апробация работы. По материалам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science, Scopus и входящих в список ВАК, а также 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), при финансовой поддержке грантов РНФ № 21-73-20079 (руководитель Е.В. Третьяков), Минобрнауки «Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова» (№ 2019-05-588-0002-003), Посольства Франции в России им. М.В. Остроградского (№ 124494N). Раздел 2.4 диссертации выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), изложения и обсуждения полученных результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 200 страницах машинописного текста и содержит 55 рисунков, 31 схему, 20 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Как следует из изложенного в диссертации литературного обзора, исследований зависимостей между структурой золотоорганического производного нитронилнитроксила и его реакционной способностью в реакциях кросс-сочетания не проводилось. В свою очередь, можно ожидать существование двух возможных вариантов такого взаимодействия: 1) через стерическое влияние лиганда и 2) через его электронное влияние. Таким образом, для решения вышеописанных задач и достижения целей работы нами было предложено синтезировать парамагнетики состава $NN-AuPR_3$, содержащие различные лиганды фосфинового ряда, и изучить как их варьирование повлияет на реакционные свойства золотоорганического производного в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами.

1. Синтез, строение и реакционная способность золотоорганических производных нитронилнитроксила $NN-AuP^tBuPh_2$ и $NN-AuP^tBu_2Ph$

На первом этапе работы нами была получена пара новых золотоорганических производных нитронилнитроксила, содержащих фосфиновые лиганды с объемными трет-бутильными заместителями, а именно $NN-AuP^tBuPh_2$ (**1**) и $NN-AuP^tBu_2Ph$ (**2**). Данные парамагнетики были синтезированы подщелачиванием ($NaOH/MeOH$) раствора, содержащего эквивалентные количества $Cl-AuP^tBu_nPh_{3-n}$ и $NN-H$ с выходами 96 и 88%, соответственно. Радикалы **1** и **2** устойчивы как в растворе органического растворителя, так и в твердой фазе. Их монокристаллические образцы были получены путем медленного испарения системы растворителей $CH_2Cl_2/Et_2O/n$ -гептан при $-5\text{ }^\circ C$ в течение нескольких дней (Схема 2).

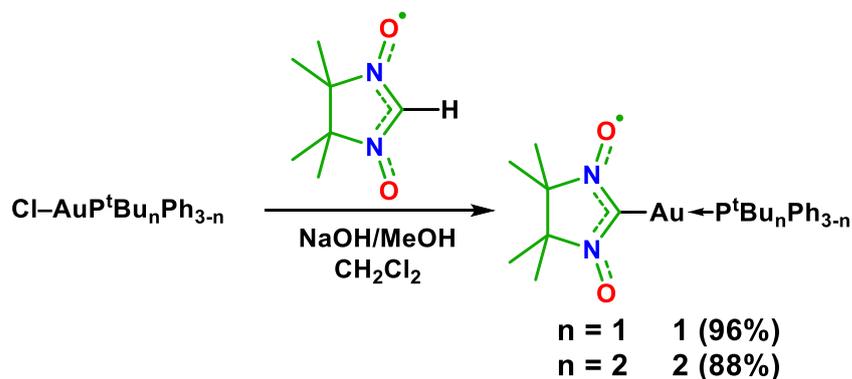


Схема 2. Синтез золотоорганических производных нитронилнитроксила, содержащих фосфиновые лиганды с *трет*-бутильными заместителями.

Проведенное рентгеноструктурное исследование* выявило, что парамагнетик **1** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе ($P2_12_12$), в то время как для радикала **2** характерна триклинная пространственная группа ($P-1$). Молекулярные структуры соединений **1** и **2** (одна из независимых молекул) изображены на рисунке 1.

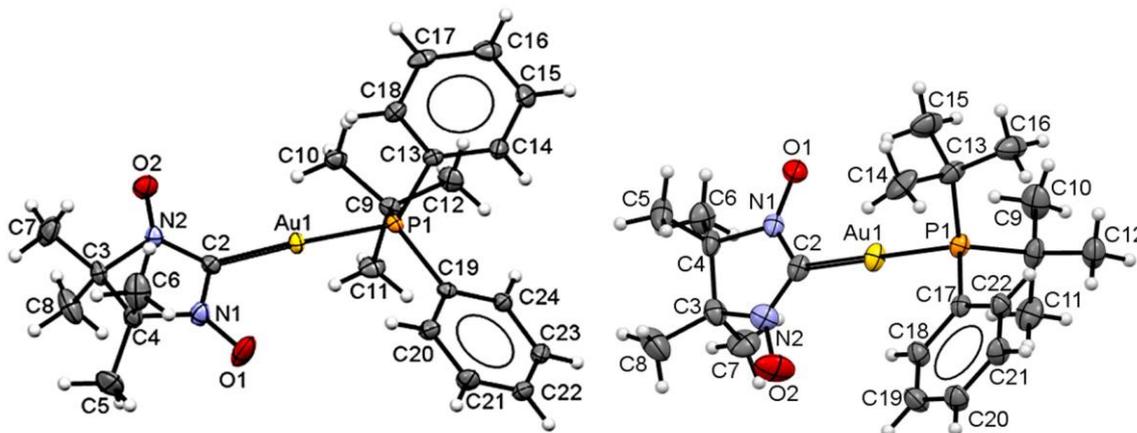


Рисунок 1. ORTEP-изображения соединений **1** и **2** (одна из независимых молекул) с эллипсоидами смещения на уровне 50% вероятности.

Для изучения взаимосвязи структуры золотоорганического производного нитронитроксила и его химического поведения в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания мы в качестве тестовой выбрали реакцию NN–AuPPh₃ с активным 4-бромнитробензолом, которую проводили в присутствии Pd(PPh₃)₄. Нами было установлено, что при проведении такого превращения в толуоле при 70 °С в условиях 4-BrC₆H₄NO₂ (1.0 экв), NN–AuPPh₃ (1.0 экв) и Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%), выход целевого нитронитроксила **3** составил 88%, при времени реакции 3ч. Далее, мы провели аналогичную реакцию с участием золотоорганических производных **1** и **2**, содержащих одну и две трет-бутильные группы, соответственно. Как оказалось, в этих случаях времена реакций практически совпадали с полученными для комплекса NN–AuPPh₃ и составили 3.5 ч. Выходы продукта **3** при этом находились в диапазоне 84–88% (Схема 3).

* Автор выражает благодарность д.х.н. Багрянской И.Ю. (НИОХ СО РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований.

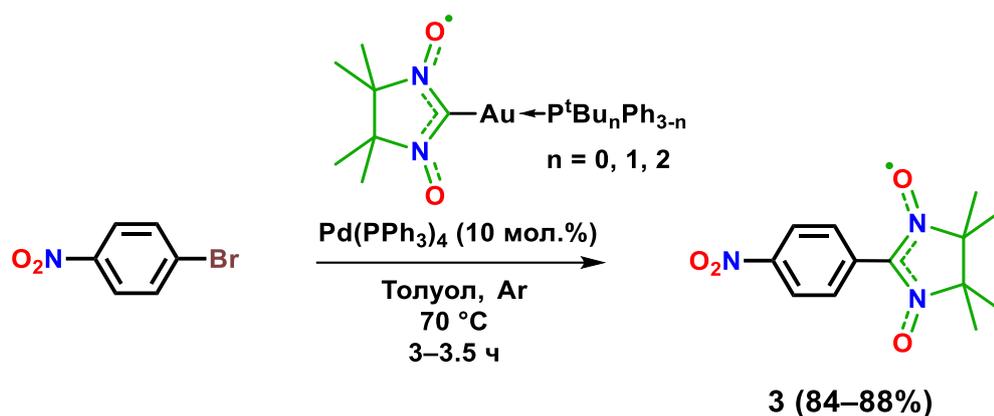


Схема 3. Реакции кросс-сочетания NN–AuPPh₃, NN–AuPⁿBuPh₂ (**1**) и NN–AuPⁿBu₂Ph (**2**) с 4-BrC₆H₄NO₂.

2. Синтез и строение золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuPⁿBu₃ и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃, проявляющих внутримолекулярное ауофильное взаимодействие

На дальнейшем этапе развития работы, нами была синтезирована пара ранее неизвестных золотоорганических производных нитронилнитроксила, а именно NN–AuPⁿBu₃ (**4**) и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃ (**5**), содержащих в своей структуре фосфин с *n*-бутильными и 4-фторфенильными заместителями, соответственно. Данные парамагнетики были получены с высокими выходами (95–98%) подщелачиванием (NaOH/MeOH) раствора в CH₂Cl₂, содержащего эквивалентные количества NN–H и получаемого *in situ* из хлоро(тетрагидроотиофен)золота(I) и соответствующего фосфина (соотношение 1:1) Cl–AuPR₃ (Схема 4). Аналитически чистые кристаллические образцы радикалов были получены путем медленного испарения раствора комплексов при +5 °С в течение нескольких дней: CH₂Cl₂/н-гептан для парамагнетика **4** и ацетон/н-гептан для соединения **5** (кристаллизуется в виде дигидрата **5**·2H₂O).

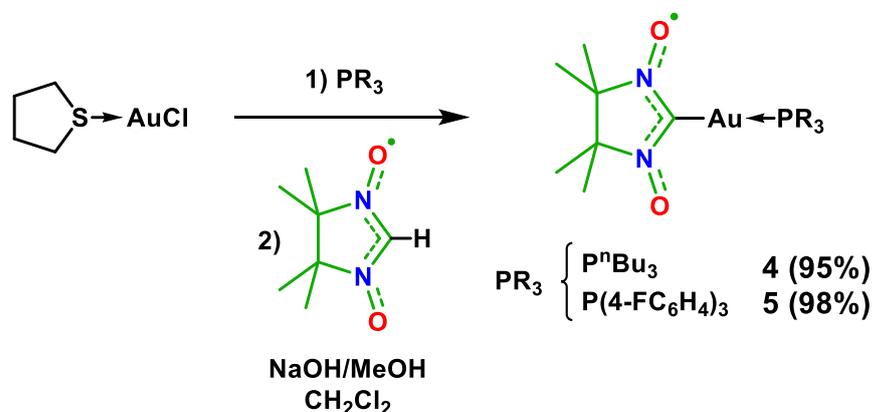


Схема 4. Синтез золотоорганических производных нитронилнитроксила, содержащих три-*n*-бутильный (**4**) и 4-фторфенильный (**5**) фосфиновый лиганд.

Проведенное рентгеноструктурное исследование показало, что отличительной особенностью золотоорганических производных **4** и **5** служит наличие в кристаллической фазе данных парамагнетиков межмолекулярного ауروفильного взаимодействия.[†] Это приводит к тому, что молекулы парамагнетиков образуют димеры $\{4\}_2$ и $\{5\}_2$ (Рисунок 2). В отличие от описанных в литературе золотоорганических производных нитронилнитроксила, в которых ауروفильное взаимодействие достигалось за счет специальной геометрии фосфинового лиганда и было расположено внутри одной молекулы, в парамагнетиках NN–AuPⁿBu₃ (**4**) и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃ (**5**) взаимодействие Au–Au происходит самопроизвольно с участием атомов золота разных молекул. Очевидно, что большей тенденцией к такому взаимодействию обладают золотоорганические производные, не содержащие объемных лигандов (например, PⁿBu₃ вместо P^tBu₃).

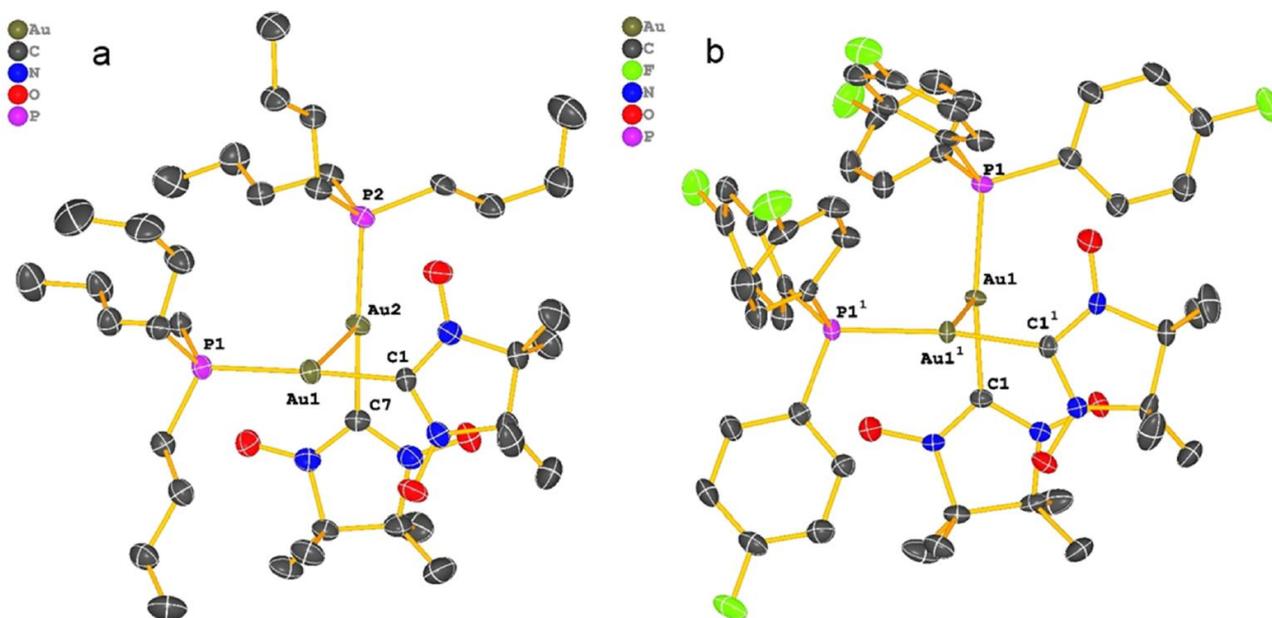


Рисунок 2. ORTEP-изображения димеров $\{4\}_2$ (a) и $\{5\}_2$ (без учета сольватных молекул H₂O) (b) с эллипсоидами смещения на уровне 50% вероятности.

[†] Автор выражает благодарность д.х.н. Корлюкову А.А. (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований.

3. Синтез, строение и реакционная способность в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPP

На следующем этапе работы мы обратили свое внимание на ряд фосфиновых лигандов, используемых в современных каталитических системах, с помощью которых был осуществлен синтез золотоорганических производных нитронилнитроксила, а именно NN–AuXPhos (**6**), NN–Au^{Me}CgPPh (**7**) и NN–AuTTMPP (**8**). Выбор таких лигандных систем обусловлен коммерческой и синтетической доступностью исходных органических фосфинов. Данные парамагнетики были получены с высокими выходами (90–95%) при обработке основанием (NaOH/MeOH) раствора в CH₂Cl₂, содержащего эквивалентные количества NN–H и Cl–AuPR₃ (Схема 5). Последний получается из хлор(тетрагидротиофен)золота(I) и соответствующего фосфина или генерируется *in situ* при соотношении реагентов 1:1.

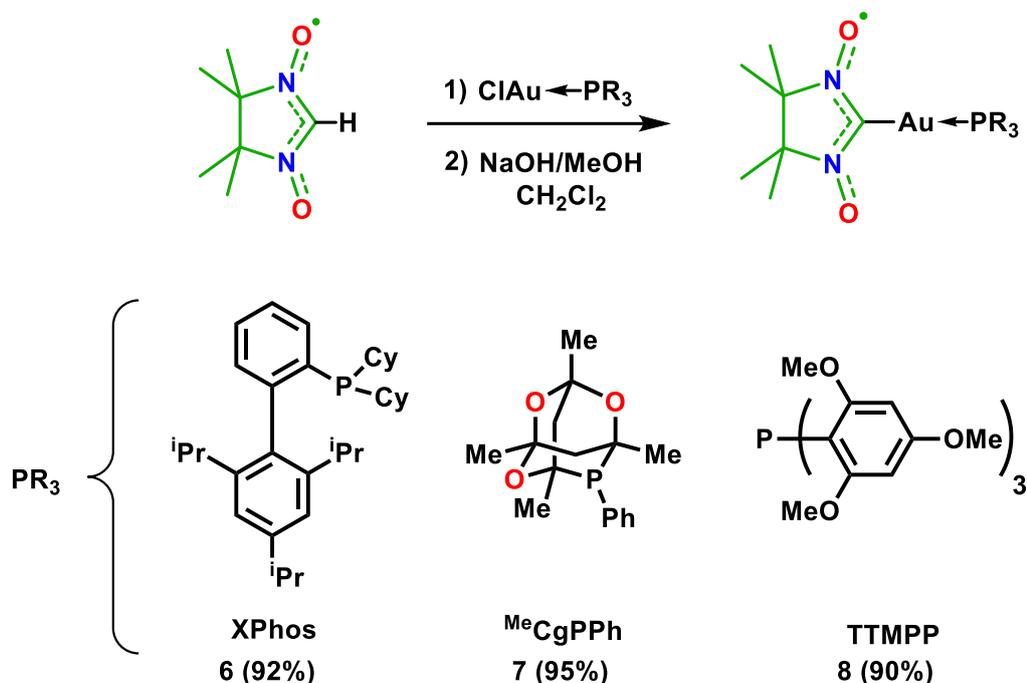


Схема 5. Получение золотоорганических производных, содержащих фосфиновые лиганды XPhos, ^{Me}CgPPh и TTMPP.

Кристаллы производных **6** и **8** для рентгеноструктурного анализа были получены медленным испарением раствора в смеси CH₂Cl₂/н-гептан при 5 °С. К сожалению, для парамагнетика **7** не удалось расшифровать кристаллическую структуру. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что соединение **6** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе P2₁2₁2₁, а парамагнетик **8** – в триклинной пространственной группе P-1. ORTEP-изображения радикалов **6** и **8**, представленные с эллипсоидной вероятностью 50%, показаны на рисунке 3.

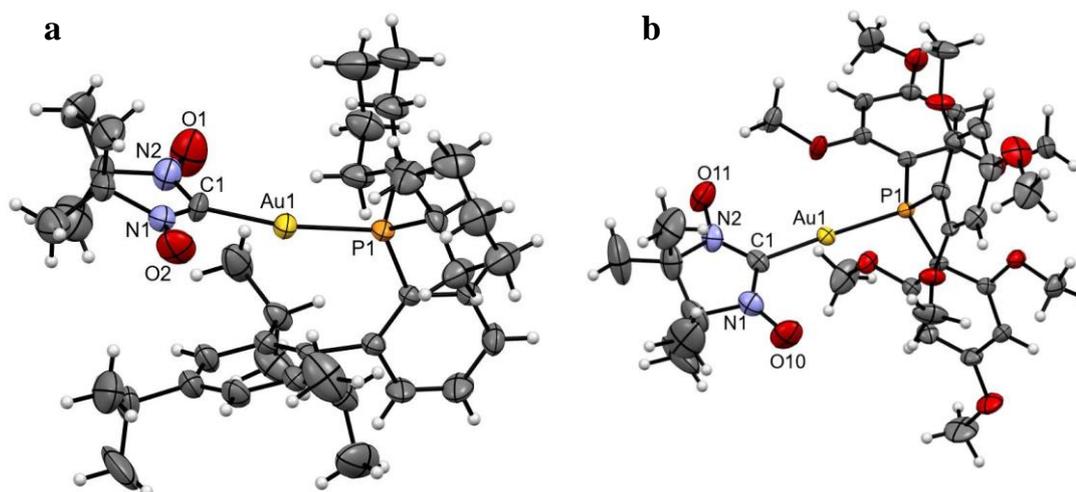


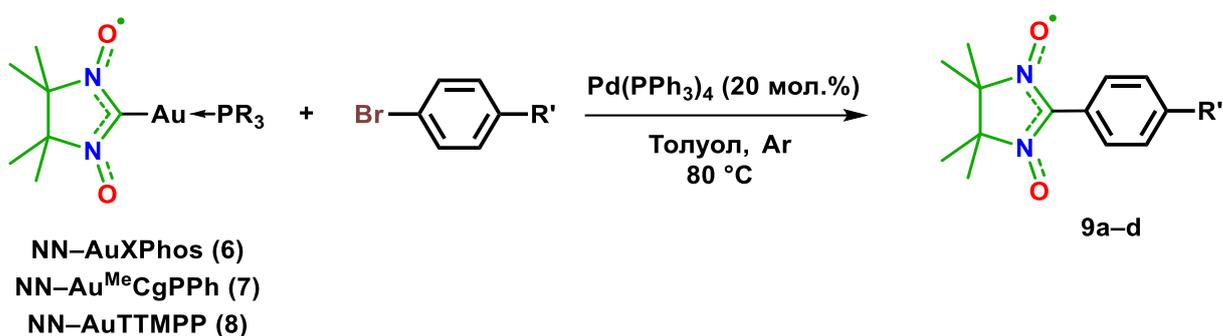
Рисунок 3. ORTEP-изображения парамагнетиков **6** (a) и **8** (b).

Наиболее интересным для нас было исследование реакционной способности золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuXPhos (**6**), NN–Au^{Me}CgPPh (**7**) и NN–AuTTMPP (**8**) в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами. Все превращения проводили в атмосфере аргона при 80 °С с использованием Pd(PPh₃)₄ (20 мол.%) в качестве катализатора и толуола в качестве растворителя. Как уже упоминалось ранее, наименьшей реакционной способностью по отношению к арилбромидам обладает комплекс NN–AuPPh₃. Из всех исследованных нами бромсодержащих субстратов он реагировал только с бромбензолом, давая продукт кросс-сочетания **9a** с умеренным выходом (52%), время реакции составило 6 ч (Таблица 1). Важно отметить, что в случае NN–AuPPh₃ реакционную смесь нагревали при 70 °С, поскольку при более высоких температурах исходный комплекс разлагался с образованием «золотого зеркала».

Производное **6**, содержащее пространственно-затрудненный бифенилфосфин, показал более высокую реакционную способность по сравнению с NN–AuPPh₃. Первый реагировал не только с бромбензолом, образуя при этом продукт кросс-сочетания **9a** с выходом 82% (время реакции 1 ч), но и с деактивированным 4-броманизолом, приводя к продукту **9d** с выходом 60% (время реакции составило 6 ч) (Таблица 1). Комплекс **7** с адамантаноподобным фосфином продемонстрировал еще большую реакционную способность, чем соединение **6**. При использовании парамагнетика **7** времена реакций были вдвое короче, чем у комплекса **6**, а также выходы продуктов были несколько выше и в случае бромбензола достигали 90%. Соединение **8**, содержащее стерически объемный и высокоэлектронообогащенный фосфин, оказалось наиболее реакционноспособным. Этот реагент показал отличную реакционную способность в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами, например,

полная конверсия в случае 4-броманизола достигалась за 30 мин (ср. 6 ч для комплекса **6**) и за 15 мин для бромбензола (ср. 6 ч для NN–AuPPh₃). Несмотря на малое время реакции в случае комплекса **8**, выходы продуктов кросс-сочетания были высокими, таким образом, это золотоорганическое производное можно рассматривать как эффективный реагент для прямого введения нитронилнитроксильной группы в различных областях: от химии стабильных радикалов до дизайна высокоспиновых систем.

Таблица 1. Реакции кросс-сочетания золотоорганических производных NN–AuPPh₃ и **6–8** с арилбромидами (активность золотых комплексов увеличивается слева направо; активность арилбромидов увеличивается снизу вверх).



R'	Выход NN–Ar, %			
	NN–AuPPh ₃	6	7	8
H (a)	52 (6 ч)	82 (1 ч)	90 (40 мин)	92 (15 мин)
Me (b)	Следы	77 (3 ч)	83 (1.5 ч)	82 (20 мин)
Cl (c)	Следы	67 (4 ч)	75 (2 ч)	80 (20 мин)
MeO (d)	Следы	60 (6 ч)	72 (3 ч)	77 (30 мин)

Для выяснения факторов обеспечивающих высокую эффективность полученных золотоорганических производных NN–AuXPhos (**6**), NN–Au^{Me}CgPPh (**7**) и NN–AuTTMPP (**8**) в реакциях кросс-сочетания было проведено механистическое исследование. Для объяснения наблюдаемых эффектов мы рассмотрели две возможные причины: 1) комплексы золота **6–8** обладают более высокой термической стабильностью в условиях реакции чем NN–AuPPh₃; и/или 2) они более активны на стадии переметаллирования за счет совокупности стерических и электронных эффектов, создаваемых фосфиновыми лигандами.

Для оценки термической стабильности синтезированных комплексов плотно закрытые ампулы ЯМР, содержащие растворы соединений **6–8** в дегазированном толуоле, выдерживались при 80 °С. О глубине и скорости разложения парамагнетиков **6–8** можно было судить по появлению в спектрах ЯМР ³¹P{¹H} сигналов

соответствующих фосфиноксидов $O=PPh_3$, $O=XPhos$, $O=^{Me}CgPPh$ или $O=TTMPP$ (Рисунок 4). Наблюдаемое образование фосфиноксидов при термоллизе было дополнительно также доказано методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ESI-HRMS), который позволил обнаружить, кроме этого, и другие продукты разложения радикалов **6–8**, а именно 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол и его *N*-оксид (Схема 6). Проведенные эксперименты показали, что существенно более высокую скорость термического разложения проявляет трифенилфосфиновое золотоорганическое производное $NN-AuPPh_3$. Наглядным свидетельством различий в термической стабильности комплексов золота $NN-AuPPh_3$ и **6–8** в растворе может служить внешний вид растворов этих соединений, полученных после их выдерживания при 80 °C в течение 16 ч и хранения при комнатной температуре в течение месяца (Рисунок 5). Как можно заметить, производное $NN-AuPPh_3$ полностью разложилось, образовав «золотое зеркало» на внутренней поверхности ампулы ЯМР. Соединения **7** и **8** частично разложились, тогда как производное **6**, содержащее $XPhos$, практически не изменилось.

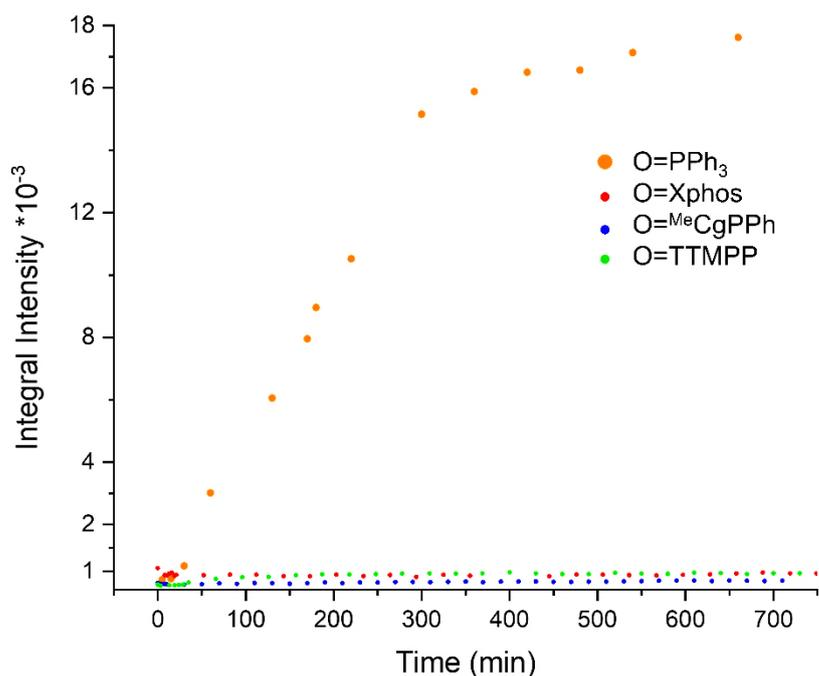


Рисунок 4. Временная зависимость интегральной интенсивности сигналов фосфора в спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ соответствующих фосфиноксидов $O=PPh_3$, $O=XPhos$, $O=^{Me}CgPPh$ или $O=TTMPP$ при нагревании растворов золотоорганических производных $NN-AuPPh_3$, **6–8** в толуоле при 80 °C.[‡]

[‡] Автор благодарит к.х.н. Дмитренко А.С. (ИОХ РАН) за проведение ЯМР экспериментов.

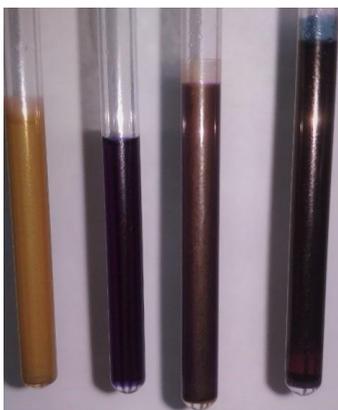


Рисунок 5. Фотография ампул ЯМР, содержащих изначально растворы соединений NN–AuPPh₃ и **6–8** в толуоле, после нагревания при 80 °С в течение 16 ч и хранения при комнатной температуре в течение месяца.

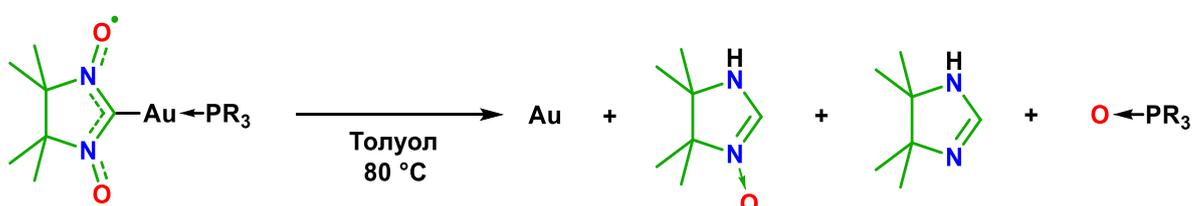


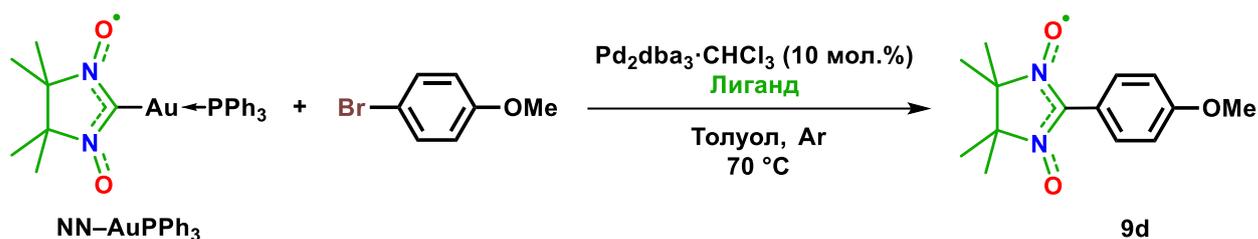
Схема 6. Идентифицированные продукты термолитического разложения золотоорганических производных NN–AuPPh₃ и **6–8** в толуоле.

Таким образом, производное **8** обладает самыми высокими среди известных соединений состава NN–AuPR₃, как термической стабильностью, так и относительной реакционной способностью, что и обеспечивает его высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами.

4. Исследование влияния Pd(0)-каталитической системы на реакции кросс-сочетания с участием золотоорганического производного NN–AuPPh₃

Как следует из вышеизложенных разделов, основным используемым катализатором кросс-сочетания с участием соединения NN–AuPPh₃ служит тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) Pd(PPh₃)₄. Исходя из этого, следующим этапом нашей работы стало изучение влияния фосфиновых лигандов на активность Pd-катализатора в процессе кросс-сочетания. Для проведения данных экспериментов был выбран 4-броманизол, поскольку он обладает относительно невысокой реакционной способностью. Вторым реагентом кросс-сочетания служило золотоорганическое производное NN–AuPPh₃. Pd₂dba₃·CHCl₃ использовался в качестве удобного источника Pd(0). Все остальные условия реакций отличались только добавленным фосфином (R₃P). Все превращения проводили в атмосфере аргона при 70 °С с использованием дегазированного толуола в качестве растворителя. Результаты исследований отражены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние фосфиновых лигандов на активность Pd(0)-каталитической системы в кросс-сочетании 4-BrC₆H₄OMe с NN-AuPPh₃.

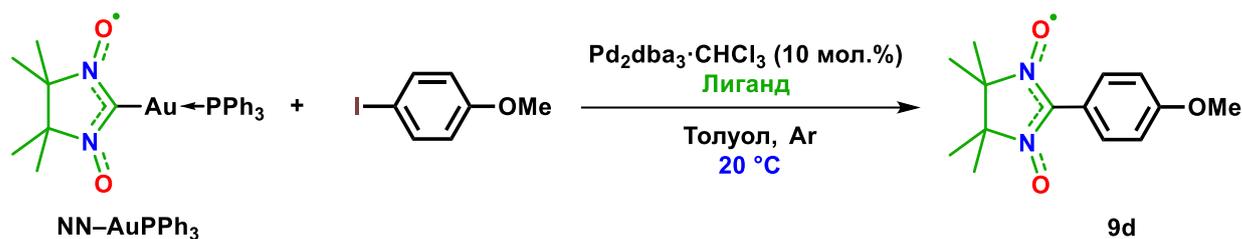


№ эксперимента	Лиганд (40 мол.%)	Время реакции, ч	Выход 9d, %
1	—	6	Следы
2	MeCgPPh	40 мин	72
3		6	65
4	dppf (20 мол.%)	3	47
5		2	40
6	XPhos	4	35
7		4	33
8	^t Bu ₃ P	7	30
9	MeCgP-CH ₂ -OH	3	25
10		5	18
11		5	17
12	SPhos	7	Следы
13	TTMPP	6	Следы
14	rac-BINAP (20 мол.%)	10	Следы
15	(4-Tol) ₃ P	5	Следы
16		5	Следы
17	dppf (10 мол.%)	3	Следы
18	(C ₆ F ₅)PPh ₂	5	Следы
19	(C ₆ F ₅) ₂ PPh	5	Следы
20	(C ₆ F ₅) ₃ P	5	Следы
21	Ph ₃ P	5	Следы

Анализируя результаты исследований, можно заметить, что процессы кросс-сочетания в присутствии 40 мол.% объемных электронообогащенных фосфинов, а именно SPhos, TTMPP, *rac*-BINAP (20 мол.%), трис(4-толил)фосфин, трис(4-метоксифенил)фосфин или *dppf* (10 мол.%) (№ 12–17 в таблице 2), а также без добавления какого-либо лиганда (№ 1) оказались неэффективными и давали желаемый продукт **9d** только лишь в следовых количествах. Аналогичная ситуация наблюдается при переходе к трифенилфосфину или фторированным трифенилфосфинам (№ 18–21). Однако, добавление 20 мол.% *dppf* вместо 10 мол.% увеличивало выход продукта **9d** до 47%, что сопоставимо с таковым, полученным с участием XPhos или ¹Bu₃P (№ 4, 6, 8, соответственно). Значительное увеличение выхода продукта кросс-сочетания было достигнуто при использовании фосфиновых лигандов, содержащих адамантаноподобный ^{Me}CgPR-фрагмент. В этом случае каталитическая эффективность кросс-сочетания находится в широком диапазоне и сильно зависит от заместителя R (№ 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11). Следует отметить, что модификация атома фосфора как электроноакцепторными (№ 9, 10), так и электронодонорными группами (№ 3, 5, 7, 11) не приводит к максимальному значению выхода продукта **9d** и наивысшая каталитическая активность достигается при использовании лиганда ^{Me}CgPPh (№ 2, выход 72%).

Следующим шагом в работе стало исследование различных каталитических систем, в том числе наиболее эффективной (Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh) в реакции кросс-сочетания 4-иоданизола с NN–AuPPh₃ при комнатной температуре. Как и ожидалось, несмотря на снижение температуры использование более активного 4-иоданизола вместо соответствующего бромного производного привело к уменьшению разностей в активностях соответствующих каталитических систем с участием разных фосфиновых лигандов (Таблица 3). Ярким примером такого явления служит результат реакции, проведенной в присутствии (4-Tol)₃P, где в случае 4-броманизола были получены лишь следы целевого продукта, а с 4-иоданизолом выход продукта кросс-сочетания составил 68% (№ 6 в таблице 3). Тем не менее, наибольший выход радикала **9d** в данном случае был получен при использовании фосфина ^{Me}CgPPh (№2 в таблице 3).

Таблица 3. Влияние фосфиновых лигандов на активность Pd(0)-каталитической системы в кросс-сочетании 4-IC₆H₄OMe с NN–AuPPh₃.



№ эксперимента	Лиганд (40 мол.%)	Время реакции, ч	Выход 9d, %
1	—	24	Следы
2	MeCgPPh	18	90
3		24	82
4	dppf (20 мол.%)	24	71
5	XPhos	24	84
6	(4-Tol) ₃ P	24	68

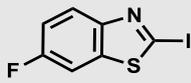
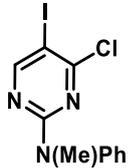
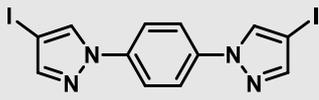
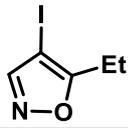
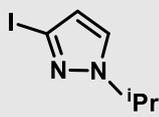
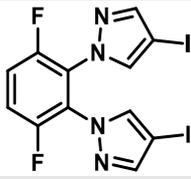
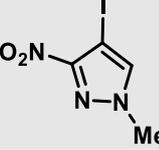
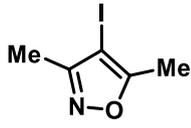
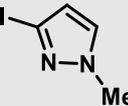
Таким образом, разработав активную Pd(0)-каталитическую систему кросс-сочетания, мы применили ее к ряду иодсодержащих ароматических гетероциклических соединений для получения различных гетероарилзамещенных нитронилнитроксилов NN–Het. В таблице 4 отражены результаты проведения реакций кросс-сочетания Het–I с NN–AuPPh₃ в присутствии каталитической системы Pd₂dba₃·CHCl₃/MeCgPPh при комнатной температуре. Показано, что наиболее активными субстратами служат производные тиофена (№ 2, 3 в таблице 4), и в случае 2,5-дииодтиофена выход бирадикала **10b** достигает 92%. Кроме этого, высокую реакционную способность показали производные пиразола, а именно 4-иод-1-метилпиразол, 5-иод-1-дифторметилпиразол и 1,4-бис(4-иодпиразол-1-ил)бензол (№ 5, 6 и 10, соответственно; выходы 65–82%), фторированные 2-иодбензотиазолы (№ 7, 8; выходы 70–78%), 4-иодпиридин (№ 1; выход 92%), производное 5-иодпиримидина (№ 9; выход 69%), а также 2,4,6-трис(4-иодфенил)-1,3,5-триазин (№ 4; выход 85%). Субстраты на основе 4-иодизоксазола (№ 11, 15, соответственно) и 4-иод-1-метил-3-нитропиразол (№ 14) продемонстрировали умеренную реакционную способность (выходы 42–50%), что, вероятно, служит результатом стерического влияния соседней с реакционным центром алкильной или нитрогруппы, соответственно. Пиразольный фторированный дииодид также проявил среднюю активность, образуя продукт кросс-сочетания бирадикал **10m** с выходом 47% (№ 13). Низкая реакционная способность наблюдается для

3-иод-1-метилпиразола, что, по-видимому, обусловлено блокировкой реакционных центров палладия атомом азота посредством комплексообразования, что препятствует протеканию процесса кросс-сочетания (№ 16; выход 26%). Данное предположение подкреплено тем фактом, что замещение N–Me фрагмента на стерически объемный N–ⁱPr, препятствующий N-комплексообразованию палладия, приводит к двукратному увеличению выхода продукта кросс-сочетания (№ 12; выход 47%). Эксперименты с использованием относительно мало реакционноспособного 5-этил-4-иодизоксазола показали, что наибольшая активность Pd(0)-каталитической системы достигается при соотношении количеств Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh равном 1:4. Двукратное увеличение или уменьшение молярной концентрации ^{Me}CgPPh приводило к снижению выхода целевого продукта кросс-сочетания **10k** (№11).

Таблица 4. Реакции кросс-сочетания гетероарилиодидов с NN–AuPPh₃ в системе Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh при комнатной температуре.

$\text{NN-AuPPh}_3 + \text{Het-I} \xrightarrow[\text{Толуол, Ar, 20 }^\circ\text{C}]{\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 \text{ (10 мол.%)}, \text{ } ^\text{Me}\text{CgPPh (40 мол.%)}} \text{10a-p}$

№ эксперимента	Het-I	Время реакции	Выход 10, %
1 (a)		16 ч	92
2 (b)		24 ч	92
3 (c)		20 ч	91
4 (d)		20 ч	85
5 (e)		18 ч	82
6 (f)		24 ч	80

7 (g)		18 ч	78
8 (h)		18 ч	70
9 (i)		48 ч	69
10 (j)		20 ч	65
11 (k)		24 ч	50 45 (20 мол.% ^{Me} CgPPh) 25 (80 мол.% ^{Me} CgPPh)
12 (l)		48 ч	47
13 (m)		48 ч	47
14 (n)		48 ч	44
15 (o)		72 ч	42
16 (p)		72 ч	26

Кроме того, эффективность предложенной каталитической системы подтверждает тот факт, что использование 2-фтор-5-йодтиофена в качестве активного гетероарилгалогенида и системы NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄ при комнатной температуре приводит к нитронилнитроксилу **10c** с выходом, не превышающим 24%, в то время как применение Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh (1:4) дало радикал **10c** с выходом 91%.

Таким образом, разработанная система Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh (1:4) обладает высокой каталитической активностью и позволяет проводить реакции кросс-сочетания с участием гетероарилиодидов и золотоорганического производного NN–AuPPh₃ в условиях комнатной температуры.

5. Синтез, строение и свойства высокоспиновых вердазил- и триазилилзамещенных нитронилнитроксильных тетрарадикалов

Разработанная нами высокоэффективная Pd(0)-каталитическая система кросс-сочетания ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$ (1:4)) открыла пути к получению высокоспиновых полинитронилнитроксильных тетрарадикалов. Так, нам удалось синтезировать и выделить в кристаллическом виде с высокими выходами пару уникальных тетрарадикалов с сильными внутримолекулярными ферромагнитными обменными взаимодействиями, а именно триазилил- и вердазилзамещенный нитронилнитроксильный тетрарадикал **11** и **12**, соответственно (Схемы **7** и **8**). Свойства каждого из полученных тетрарадикалов были подробно изучены с применением методов РСА, ЦВА, спектроскопии ЭПР, а также SQUID-магнетометрии.

5.1 Синтез, строение и свойства триазилилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала

Триазилилзамещенный нитронилнитроксильный тетрарадикал **11** был синтезирован из соответствующего трииодида путем кросс-сочетания с использованием 3.5 эквивалентов золотоорганического производного NN–AuPPh₃ в условиях палладиевого катализа ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$) в толуоле при комнатной температуре (Схема **7**). Аналитически чистые монокристаллические фазы тетрарадикала **11** были получены при медленном испарении системы растворителей CH_2Cl_2 /н-гептан при 5 °С в течение нескольких дней. Проведенный рентгеноструктурный анализ[§] кристаллов тетрарадикала **11** показал, что он кристаллизуется в виде сольвата **11**· CH_2Cl_2 в моноклинной пространственной группе $\text{P}2_1/\text{c}$ (Рисунок **6**).

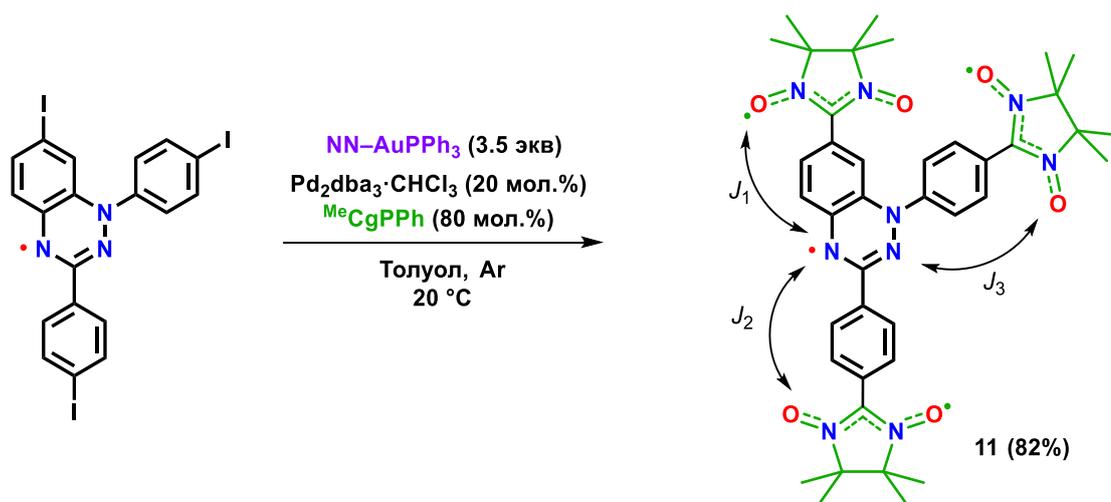


Схема **7**. Получение высокоспинового тетрарадикала **11**. Стрелками обозначены обменные взаимодействия между радикальными центрами.

[§] Автор выражает благодарность д.х.н. Романенко Г.В. (МТЦ СО РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований.

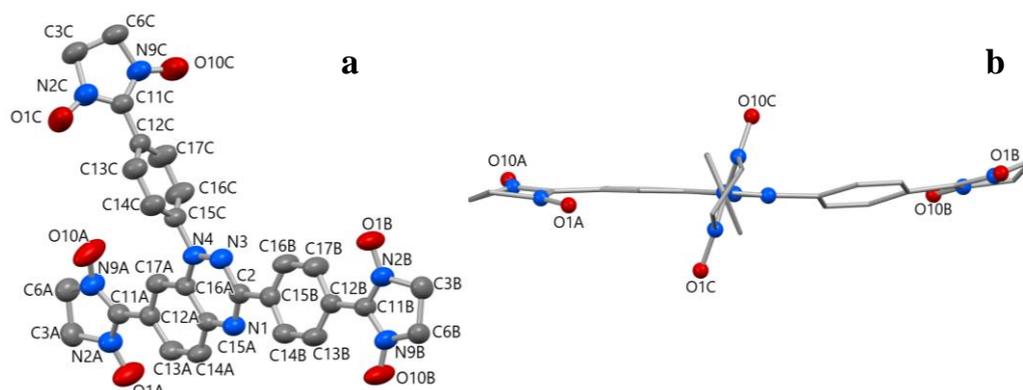


Рисунок 6. ORTEP-изображение структуры тетрадикала **11** (H и CH₃ опущены).

Магнитные свойства полученных поликристаллических образцов тетрадикала **11** были экспериментально исследованы с помощью SQUID-магнетометрии в интервале температур 2–300 К.^{**} Так, при 300 К величина магнитной восприимчивости помноженной на температуру (χT) оказалась равной $1.64 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что находится в диапазоне между теоретическим значением в $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для четырех невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и $1.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и одного парамагнитного центра со спином $S = 1$. Такое поведение служит признаком наличия одного довольно сильного ферромагнитного обменного взаимодействия и двух более слабых взаимодействий. При охлаждении образца величина χT снижается монотонно, достигая $1.50 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 70 К, а затем уменьшается более быстро до значения в $0.42 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (Рисунок 7). Последнее значение может указывать на близость триплетного ($\chi T = 1.0$) и синглетного состояний тетрадикала, хотя и межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия также могут снижать значение χT при низких температурах.

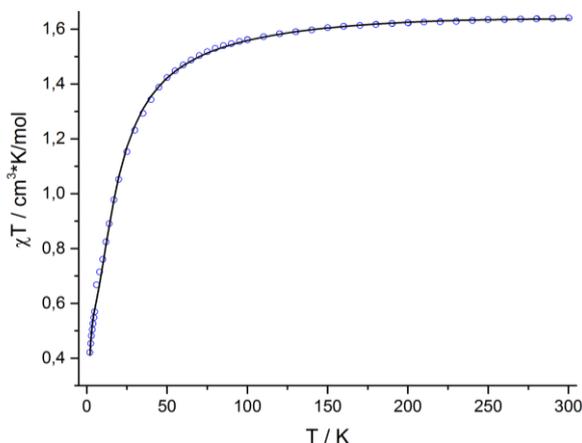


Рисунок 7. Экспериментальная температурная зависимость величины χT для поликристаллической фазы тетрадикала **11**, измеренная в поле 5 кОе (○).

^{**} Автор благодарит Богомякова А.С. (МТЦ СО РАН) за выполнение магнетохимических измерений.

Таким образом, температурная зависимость величины χT была аппроксимирована с использованием внутримолекулярных обменных параметров J_1 , J_2 , J_3 , а также параметра среднего поля zJ' , описывающего межмолекулярные взаимодействия. Лучшее схождение расчетных данных с экспериментальными было достигнуто при следующих параметрах $J_1 = 245 \pm 8$, $J_2 = -14.4 \pm 0.5$, $J_3 = 3.9 \pm 1.1$ cm^{-1} , $zJ' = -0.76 \pm 0.03$ cm^{-1} и $g = 1.98$.

5.2 Синтез, строение и свойства вердазилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала

Вердазилзамещенный нитронилнитроксил **12** был синтезирован из соответствующего трииодида путем кросс-сочетания с использованием 3.5 эквивалентов золотоорганического производного NN–AuPPh₃ в условиях палладиевого катализа ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$) в толуоле при комнатной температуре (Схема 8). При этом, именно применение разработанной нами каталитической системы позволило достичь высокого выхода целевого тетрарадикала, а именно 92%. Важно отметить, что аналогичная реакция с применением золотоорганического производного NN–AuPPh₃ или NN–AuTTMPP при катализе $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в толуоле при 70 °C приводила к смеси радикалов с меньшим числом нитронилнитроксильных групп.

Аналитически чистые монокристаллические фазы тетрарадикала **12** были получены при медленном испарении системы растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n}$ -гептан при 5 °C в течение нескольких дней. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлено, что тетрарадикал **12** кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4_2/n$ и содержит восемь молекул в элементарной ячейке (Рисунок 8).

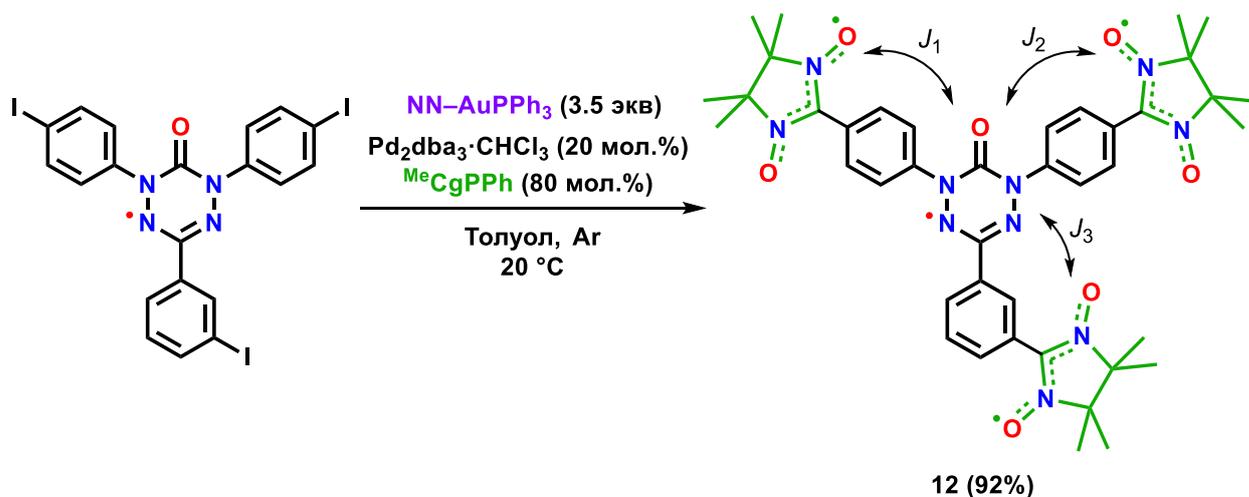


Схема 8. Получение высокоспинового вердазилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала **12**. Стрелками обозначены обменные взаимодействия между радикальными центрами.

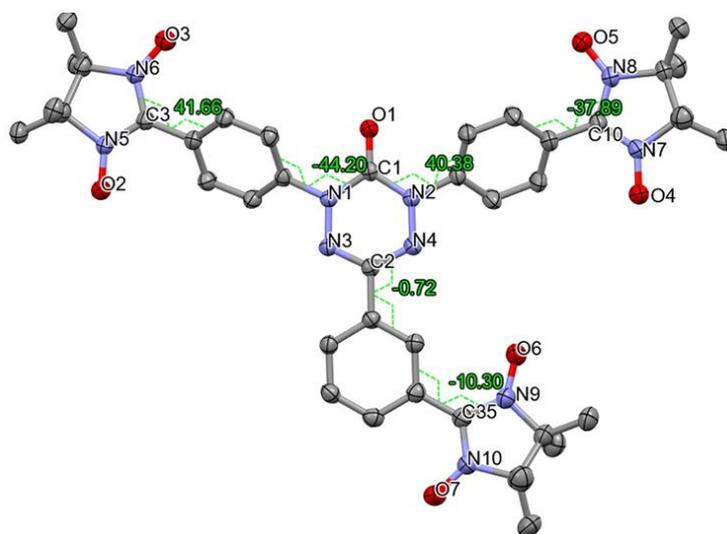


Рисунок 8. ORTEP-изображение молекулярной структуры тетрадикала **12** с приведенными избранными значениями двугранных углов (атомы Н опущены).

Магнитные свойства тетрадикала **12** были изучены с использованием SQUID-магнетометрии. Рисунок 9 отражает температурную зависимость величины магнитной восприимчивости, помноженной на температуру (χT), для поликристаллической фазы образца **12**, полученной из смеси CH_2Cl_2 /н-гептан. Для тетрадикала **12** значение χT при 300 К составило $1.61 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что выше теоретического значения в $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для четырех невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и близко к $1.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и одного парамагнитного центра со спином $S = 1$ и $g_{\text{iso}} = 2$. Это указывает на одно достаточно сильное ферромагнитное обменное взаимодействие и два гораздо более слабых взаимодействия. С понижением температуры величина χT монотонно возрастала, достигая $3.53 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К, что выше чем $3.0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для спина $S = 2$ и $g_{\text{iso}} = 2$. Такое поведение указывает на доминирование ферромагнитных обменных взаимодействий в кристаллах тетрадикала **12**.

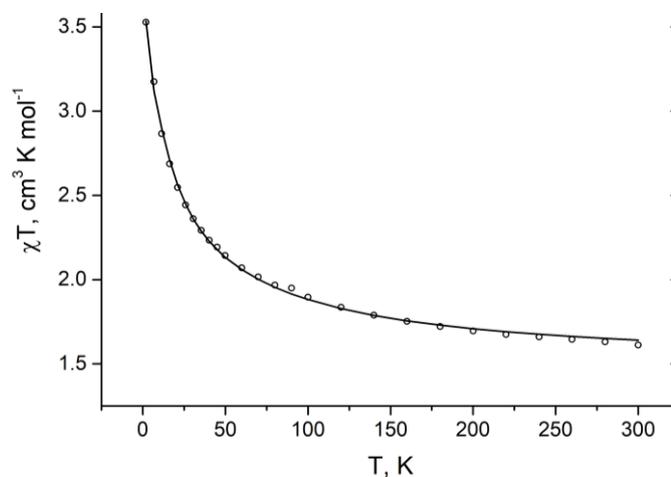


Рисунок 9. Экспериментальная температурная зависимость величины χT для поликристаллической фазы тетрадикала **12**, измеренная в поле 5 кОе (○).

Таким образом, температурная зависимость магнитной восприимчивости (χT от T) (Рисунок 9) была аппроксимирована с использованием переменных параметров J_1 , J_2 , и J_3 , описывающих внутримолекулярные обменные взаимодействия, параметра среднего поля zJ' , отвечающего за межмолекулярные взаимодействия, а также g -фактора. Отметим, что все процедуры моделирования приводили к равенству $J_1 = J_3$. При этом, наилучшее соответствие экспериментальным данным было достигнуто при следующих четырех параметрах: $J_1 = J_3 = 16.2 \pm 0.5$, $J_2 = 53.3 \pm 4.2$, $zJ' = 0.035 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.996 \pm 0.006$, что подтверждает наличие внутримолекулярных ферромагнитных обменных взаимодействий.

Для подтверждения основного квинтетного состояния тетрарадикала 12, были зарегистрированы зависимости намагниченности парамагнетика от прикладываемого магнитного поля при криогенных температурах. Из рисунка 10а видно, что при 2 К и сильном магнитном поле (70 кОе) значение намагниченности близко к $4\mu_B$, что указывает на квинтетное основное состояние ($S = 2$) тетрарадикала 12. Более того, кривые намагниченности в температурном диапазоне 2–6 К (Рисунок 10b) даже превышают функцию Бриллюэна для спина $S = 2$ и больше соответствуют $S = 3$ (при 2 К) и $S = 5/2$ (при 4 и 6 К).

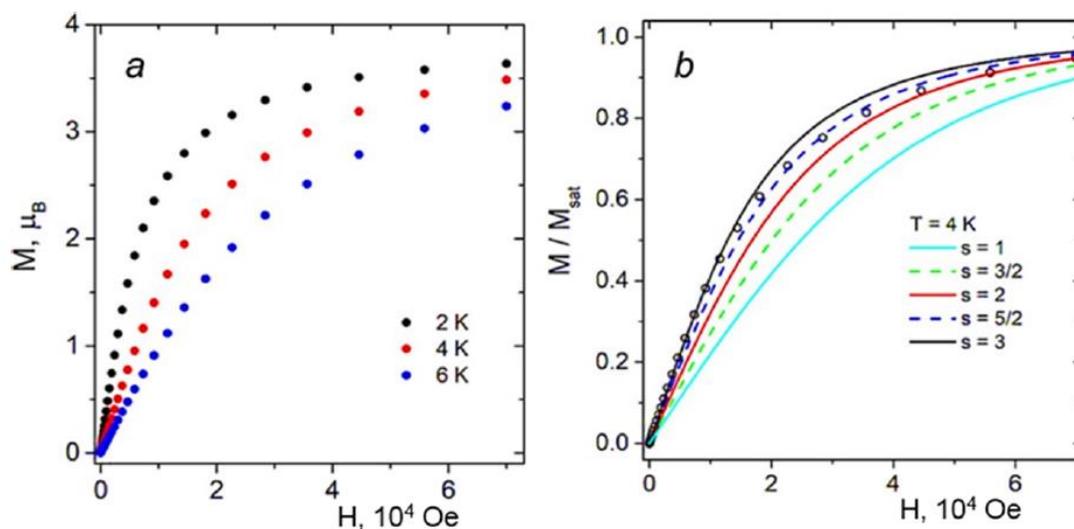


Рисунок 10. Зависимости намагниченности тетрарадикала 12 от величины напряженности магнитного поля при 2 К, 4 К и 6 К (а). Зависимости намагниченности (круглые точки) при 4 К и функции Бриллюэна для $S = 1$ (лазурная сплошная кривая), $S = 3/2$ (зеленая штриховая кривая), $S = 2$ (красная сплошная кривая), $S = 5/2$ (синяя штриховая кривая), $S = 3$ (черная сплошная кривая) (b).

Таким образом, в ходе диссертационного исследования впервые синтезирован и охарактеризован стабильный органический тетрарадикал с основным квинтетным состоянием.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате исследования синтезирован ряд новых золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила NN–AuPR₃, содержащих фосфиновые лиганды, различающиеся своими электронными и стерическими характеристиками. Молекулярная и кристаллическая структура NN–AuPR₃ установлена методом РСА. Показано, что свойства лиганда PR₃ определяют возможность реализации ауروفильного взаимодействия в твердых фазах NN–AuPR₃.
2. Найдено, что соединения NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPP обладают большей термической устойчивостью как в растворе, так и в твердой фазе по сравнению с производным NN–AuPPh₃.
3. Установлено, что реакционная способность полученных NN–AuPR₃ в Pd(PPh₃)₄-катализируемой реакции с 4-броманизолом существенно возрастает в ряду NN–AuP^tBuPh₂ ≈ NN–AuPⁱBu₂Ph ≈ NN–AuPPh₃ << NN–AuXPhos < NN–Au^{Me}CgPPh < NN–AuTTMPP.
4. Показано, что использование каталитической системы Pd₂dba₃/^{Me}CgPPh (1:4) позволяет осуществлять кросс-сочетание арил(гетероарил)иодидов с NN–AuPPh₃ в толуоле при комнатной температуре.
5. Проведена оценка синтетического потенциала системы NN–AuPPh₃/Pd₂dba₃/^{Me}CgPPh в синтезе полифункциональных нитронилнитроксидов и высокоспиновых систем из соответствующих арил(гетероарил)иодидов. Получен ряд новых моно-, би- и полирадикалов, их молекулярная и кристаллическая структура установлена методом РСА. Впервые синтезированы и полностью охарактеризованы стабильные при обычных условиях высокоспиновые тетрадикалы.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. **Zayakin I.**, Bagryanskaya I., Stass D., Kazantsev M., Tretyakov E. Synthesis and Structure of (Nitronyl Nitroxide-2-ido)(tert-butyldiphenylphosphine)gold(I) and - (Di(tert-butyl)phenylphosphine)gold(I) Derivatives; Their Comparative Study in the Cross-Coupling Reaction // Crystals. – 2020. – V. 10. – N. 9. – P. 770. DOI: [10.3390/cryst10090770](https://doi.org/10.3390/cryst10090770).
2. **Zayakin I. A.**, Korlyukov A. A., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Akyeva A. Ya., Syroeshkin M. A., Stass D. V., Tretyakov E. V., Egorov M. P. Au–Au Chemical Bonding in Nitronyl Nitroxide Gold(I) Derivatives // Organometallics. – 2022. – V. 41. – N. 13. – P. 1710–1720. DOI: [10.1021/acs.organomet.2c00200](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00200).
3. **Zayakin I.**, Tretyakov E., Akyeva A., Syroeshkin M., Burykina J., Dmitrenok A., Korlyukov A., Nasyrova D., Bagryanskaya I., Stass D., Ananikov V. Overclocking Nitronyl Nitroxide Gold Derivatives in Cross-Coupling Reactions // Chem. – A Eur. J. – 2023. – V. 29. – N. 6. – P. e202203118. DOI: [10.1002/chem.202203118](https://doi.org/10.1002/chem.202203118).
4. **Zayakin I.**, Romanenko G., Bagryanskaya I., Ugrak B., Fedin M., Tretyakov E. Catalytic System for Cross-Coupling of Heteroaryl Iodides with a Nitronyl Nitroxide Gold Derivative at Room Temperature // Molecules. – 2023. – V. 28. – N. 22. – P. 7661. DOI: [10.3390/molecules28227661](https://doi.org/10.3390/molecules28227661).
5. Tretyakov E., **Zayakin I.**, Dmitriev A., Fedin M., Romanenko G., Bogomyakov A., Akyeva A., Syroeshkin M., Yoshioka N., Gritsan N. Nitronyl Nitroxide-Substituted Benzotriazinyl Tetraradical // Chem. – A Eur. J. – 2023. – V. 30. – N. 8. – P. e202303456. DOI: [10.1002/chem.202303456](https://doi.org/10.1002/chem.202303456).
6. **Zayakin I. A.**, Petunin P. V., Postnikov P. S., Dmitriev A. A., Gritsan N. P., Dorovatovskii P., Korlyukov A., Fedin M. V., Bogomyakov A. S., Akyeva A. Ya., Novikov R. A., Shangin P. G., Syroeshkin M. A., Burykina J. V., Tretyakov E. V. Toward New Horizons in Verdazyl-Nitroxide High-Spin Systems: Thermally Robust Tetraradical with Quintet Ground State // J. Am. Chem. Soc. – 2024. – V. 146. – N. 19. – P. 13666–13675. DOI: [10.1021/jacs.4c04391](https://doi.org/10.1021/jacs.4c04391).

Тезисы докладов на конференциях:

1. **И. А. Заякин**, И. Ю. Багрянская, Д. В. Стась, М. С. Казанцев, Е. В. Третьяков. Синтез, структура и реакционная способность золотоорганических производных нитронилнитроксила, стабилизированных фосфиновыми лигандами. Международная научная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии», Екатеринбург, 2020, с. 346.
2. **И. А. Заякин**, Е. В. Третьяков. Золотоорганические производные нитронилнитроксила, эффективные в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами. IX Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва, 2021, с. 153.
3. **I. Zayakin**, E. Tretyakov, I. Bagryanskaya. Nitronyl nitroxide organogold derivatives: stable compounds highly active in cross-coupling reactions. IX Международная конференция «High-spin molecules and molecular magnets», Нижний Новгород, 2021, с. 120.
4. **И. А. Заякин**, Е. В. Третьяков. Золотоорганические производные нитронилнитроксила – ключевые соединения для получения нитронилнитроксилов из арилбромидов. I Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва, 2021, с. 27.
5. **И. А. Заякин**, Е. В. Третьяков, А. Я. Акыева, М. А. Сыроешкин, Ю. В. Бурыкина, А. С. Дмитренко, Д. И. Насырова, В. П. Анаников. Активные нитронилнитроксилирующие реагенты в реакции кросс-сочетания. II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва, 2022, с. 86.
6. **I. Zayakin**, A. Akyeva, M. Syroeshkin, J. Burykina, A. Dmitrenok, A. Korlyukov, D. Nasyrova, E. Tretyakov and V. Ananikov. How to Overclock Gold Derivatives of Nitronyl Nitroxides in Cross-Coupling Reactions. X Международная конференция «High-spin molecules and molecular magnets», Новосибирск, 2023, с. 77.
7. **И. А. Заякин**, Е. В. Третьяков. Pd-катализируемое кросс-сочетание для создания высокоспиновых систем. III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва, 2023, с. 41.
8. **И. А. Заякин**, Е. В. Третьяков. Pd(0)-каталитическая система для получения функционально-замещенных нитронилнитроксилов. Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии», Новосибирск, Шерегеш, 2024, с. 64.