

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

На правах рукописи



ГУЛЯЕВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФТОРИРОВАННЫЕ И ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ТРИАЗИНИЛЬНЫЕ  
РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И МАГНИТНО-  
СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ**

1.4.3 – Органическая химия

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Третьяков Евгений Викторович

Москва – 2025

## Оглавление

Список используемых сокращений .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. 1,4-Дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы .....	10
1.1 Методы синтеза 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов .....	10
1.2 Трансформации заместителей в радикалах Блаттера с сохранением парамагнитного фрагмента .....	28
1.3 Применение 1,2,4-бензотриазин-4-ильных радикалов.....	33
Заключение к литературному обзору.....	50
Глава 2. Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции (обсуждение результатов) .....	52
2.1 Синтез фторированных и полифторированных триазинильных радикалов ....	53
2.1.1 Синтез фторированных триазинильных радикалов.....	53
2.1.2 Синтез перфторированных триазинильных радикалов.....	54
2.1.3 Синтез 1,3-диарил-7-имино-1,7-дигидробензо[e][1,2,4]триазинов.....	60
2.2 Циклическая вольтамперометрия 1,2,4-бензотриазинилов .....	65
2.3 ЭПР и УФ-видимая спектроскопия фторированных 1,2,4-бензотриазинилов .....	77
2.4 Структура и магнитные свойства фторированных 1,2,4-бензотриазинилов	85
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	107
3.1 Синтез исходных соединений.....	108
3.1.1 Синтез гидразинов .....	108
3.1.2 Синтез фенилбензамидов .....	111

3.1.3 Синтез исходным бензоилгидразидов .....	112
3.1.4 Синтез фенилбензимидаилхлоридов .....	113
3.1.5 Синтез гидрозоилхлоридов .....	114
3.1.6 Синтез фенилбензогидразонамидов .....	114
3.2 Синтез целевых фторированных радикалов .....	115
3.2.1 Синтез фторированных радикалов из бензоилгидразидов .....	117
3.2.2 Синтез радикалов из бензимидаилхлоридов .....	118
3.3 Синтез фторированных иминов .....	121
Основные результаты и выводы .....	123
Список литературы .....	125

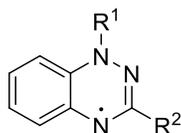
## Список используемых сокращений

- $A_N$  – константа сверхтонкого взаимодействия на ядре атома  $N$
- DMSO – диметилсульфоксид
- ESI-HRMS – electrospray ionization high-resolution mass spectroscopy  
/ масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электроспреем
- DMF –  $N,N$ -диметилформамид
- MeCN – ацетонитрил
- м.д. – миллионные доли
- SOMO – однократно заполненная молекулярная орбиталь
- SQUID – superconducting quantum interference device / сверхпроводящий квантовый интерферометр
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия
- УФ – ультрафиолетовое излучение
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- DRPH – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил
- $\theta$  – параметр обменного взаимодействия
- DMAP – 4-диметиламинопиридин
- DBU – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
- PCBM – [6,6]-фенил- $C_{61}$ -бутират метиловый эфир
- OFET – органический полевой транзистор
- F4TCNQ – 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан
- OMBD – метод органического молекулярно-лучевого осаждения
- TEMPO – 2,2,6,6-тетраметилпиперидинил- $N$ -оксил
- ORB – органические радикальные батареи
- PBR – полимерные радикалы Блаттера

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В последние годы наблюдается рост интереса к стабильным органическим радикалам, высокоспиновым органическим системам,<sup>1</sup> их применению в области как фундаментальных, так и прикладных исследований. Использование органических парамагнетиков открыло новую эру в дизайне магнитных материалов,<sup>2</sup> и одномолекулярных устройств для спинтроники.<sup>3</sup> Особое внимание привлекли 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы, также известные как радикалы Блаттера.



Радикалы Блаттера являются семейством высокостабильных органических радикалов, которые поглощают в видимом диапазоне и способны претерпевать обратимые окислительно-восстановительные переходы с относительно узким электрохимическим окном.<sup>4</sup> Радикалы Блаттера применялись в качестве фотодетекторов, эмиссионных материалов для органических светодиодов<sup>5</sup> и жидкокристаллических фотопроводников, использовались в контролируемой реакции полимеризации, молекулярной электронике и молекулярном магнетизме.<sup>6</sup>

Высокий интерес к радикалам Блаттера способствовал развитию их химии, получению множества полифункциональных производных, выявлению присущих им магнитно-структурных корреляций. Вместе с тем, в широком ряду полученных парамагнетиков Блаттера имеется лишь ограниченное число производных, содержащих в качестве заместителя атом фтора. Поскольку введение атома фтора в молекулы соединений способно оказывать существенное влияние на их упаковку в кристалле, то в случае парамагнетиков, в том числе радикалов Блаттера, их фторирование может служить способом влияния на магнитное поведение кристаллических образцов, а также окислительно-восстановительные потенциалы

парамагнетиков, летучесть и другие физические свойства. Таким образом, принимая во внимание всё вышеперечисленное, развитие методов получения фторированных и полифторированных радикалов Блаттера, установление их структуры и изучение магнитных свойств – важная и актуальная задача в области органических радикалов и молекулярного магнетизма, на решение которой направлена данная работа.

**Цель работы** заключалась в синтезе фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, установлении их молекулярной и кристаллической структуры, выявлении присущих им взаимосвязей между структурой и свойствами.

Достижение поставленной цели включало решение следующей совокупности задач:

- Синтез, выделение и характеристика новых фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов;
- Получение монокристалльных фаз фторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных производных, установление их молекулярной и кристаллической структуры;
- Выявление корреляций между строением и свойствами радикалов: окислительно-восстановительными и магнитными свойствами, особенностями химического поведения.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

В результате исследования были синтезированы новые фторированные и полифторированные 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы. Фторированные парамагнетики были получены в виде монокристаллических образцов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру. Полученные структурные данные депонированы в

Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

Выполнен анализ магнитных свойств дифтор- и полифтор-производных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила. Впервые показано, что введение атома фтора в фенильные заместители 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила приводит к уменьшению расстояния между парамагнитными центрами в твердых фазах парамагнетиков и значительному увеличению энергии антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Выявлены закономерности влияния расположения и числа атомов фтора в 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалах на их окислительно-восстановительные потенциалы. Показано, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо, давая высокостойкие катионы (при окислении) и анионы (при восстановлении).

### **Достоверность результатов**

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

### **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, 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

литературных данных, их сопоставление с результатами, полученными в настоящей работе, проводилась подготовка материалов диссертации к публикации.

### **Публикации**

По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, а также тезисы 5 докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы представлены на международных и российских научных конференциях:

- Всероссийская конференция им. академика В. И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (Новосибирск, 2024 г.);
- XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2024 г.);
- X молодежная конференция ИОХ РАН, к 300-летию Российской академии наук и 90-летию Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН, Москва, 2023);
- X International conference «HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS» (Новосибирск, 2023);
- III Всероссийская конференция «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2023).

### **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 133 страницах машинописного текста и содержит 53 рисунка, 29 схем, 5 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 87 наименований.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Евгению Викторовичу Третьякову за поддержку в выполнении исследований и предоставленную возможность самостоятельного научного творчества. Автор благодарит д.х.н. Багрянскую И.Ю. (НИОХ СО РАН), д.х.н. Корлюкова А.А. (ИНЭОС РАН), к.х.н. Дороватовского П.В. (НИЦ «Курчатовский институт»), д.х.н. Романенко Г.В. (МТЦ СО РАН) за выполнение рентгеноструктурного анализа; к.ф.-м.н. Стась Д.В. (ИХКГ СО РАН) и д.ф.-м.н. Федина М.В. (МТЦ СО РАН) за регистрацию спектров ЭПР; к.х.н. Богомякова А.С. (МТЦ СО РАН) за выполнение магнетохимических измерений (SQUID); к.х.н. Бурыкину Ю.В. (ИОХ РАН) за регистрацию масс-спектров высокого разрешения; к.х.н. Дмитренко А.С. (ИОХ РАН) и к.х.н. Новикова Р.А. (ИОХ РАН) за осуществление ЯМР экспериментов; группе д.х.н. Грицан Н.П. (ИХКГ СО РАН) за проведение квантово-химических расчетов; группе к.х.н. Сыроешкина М.А. (ИОХ РАН) за выполнение электрохимических измерений; а также сотрудников центра коллективного пользования ИОХ РАН за физико-химическую характеристику полученных соединений и всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

## Глава 1. 1,4-Дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы (литературный обзор)

Литературный обзор посвящен синтезу и изучению свойств 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, а также их практическому применению, в том числе в дизайне высокоспиновых систем.

### 1.1 Методы синтеза 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов

Первый 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильный свободный радикал, также известный как радикал Блаттера, был получен двумя способами в 1968 году и описан в журнале *Tetrahedron Letters*<sup>7</sup>. Блаттер заметил, что новый радикал по стабильности сопоставим с хорошо известным на тот момент радикалом – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH)<sup>8</sup>, который часто использовался в качестве калибровочного стандарта в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

Один из способов синтеза радикала **1** заключался в добавлении раствора HBr и 2-пропанола к *N*'-фенил-*N*-фенилиминобензамидину **2** при комнатной температуре, что приводило к образованию гидробромида 1,4-дигидро-1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазина **3**. Его последующая обработка водным раствором бикарбоната натрия давала свободное основание **4**, которое далее в процессе взаимодействия с раствором гидроксида калия на воздухе превращалось в радикал, выделяющийся из реакционной смеси в виде кристаллов черного цвета (схема 1).

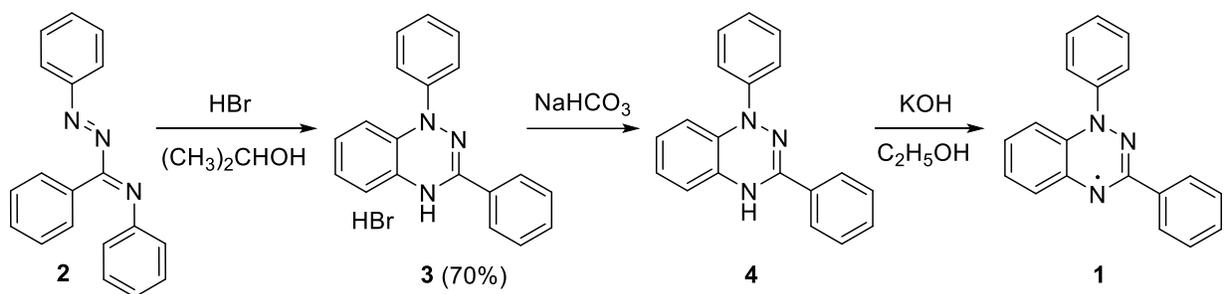


Схема 1. Синтез 1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазинильного радикала **1**.

Второй способ получения радикалов Блаттера, реализованный на примере радикала **5**, включал в себя обработку *N,N*-ди-*n*-толилгидразида бензойной кислоты **6** бромом в присутствии гидроксида калия, что приводило к образованию 2-(2-бром-*n*-толил)-2-(*n*-толил)-гидразида **7**. Нитрование последнего давало 2-(2-бром-*n*-толил)-2-(2-нитро-*n*-толил)-гидразид **8**, который далее восстанавливали водородом в амин **9** с выходом 78%. Далее раствор соединения **8** обрабатывали гидроксидом калия на воздухе и получали целевой радикал **5** с выходом 59% (схема 2). К сожалению, для многих синтезированных соединений в статье не указаны выходы.

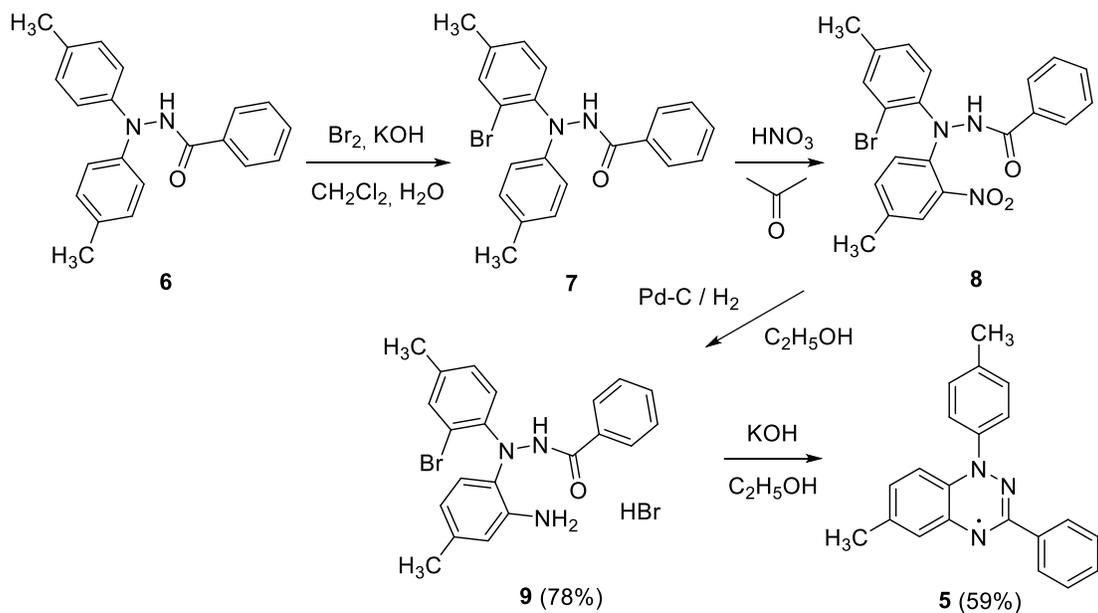


Схема 2. Синтез 1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазинильного радикала **5**.

В 1981 году был опубликован новый метод синтеза 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ильных радикалов. Данный метод удобен, но требует использования оксида ртути (схема 3).<sup>9</sup>

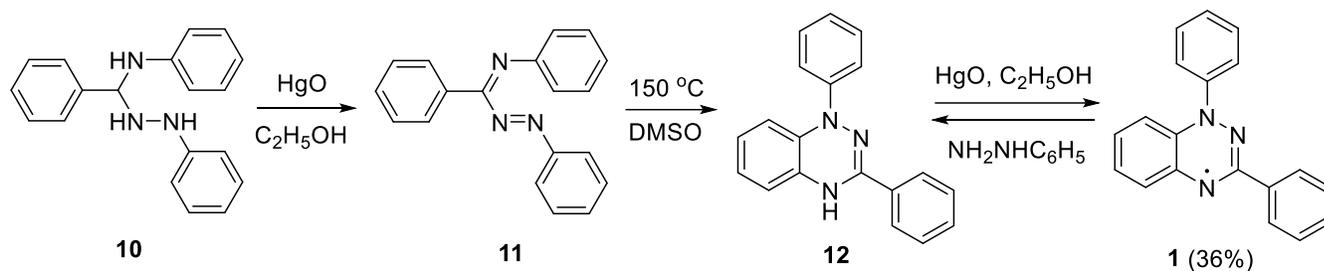


Схема 3. Синтез 1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазинильного радикала окислением оксидом ртути(II).

В 1994 году впервые опубликована работа, посвященная синтезу и исследованию магнитных свойств 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ильных радикалов<sup>10</sup>. Магнитные восприимчивости радикалов 1,4-дигидро-1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазин-4-ила, 3-*трет*-бутил-1,4-дигидро-1-фенил-1,2,4-бензотриазин-4-ила и 1-(4-хлорфенил)-1,4-дигидро-3-фенил-1,2,4-бензотриазин-4-ила были измерены в широком диапазоне температур 4–300 К. Результаты данной работы показали, что в твердых фазах всех радикалов реализуются слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия. Обменные взаимодействия в кристаллах 1,4-дигидро-1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазин-4-ила ( $\theta = -2.2$  К) были сильнее, чем в 3-*трет*-бутил-1,4-дигидро-1-фенил-1,2,4-бензотриазин-4-иле ( $\theta = -0.3$  К), что обусловлено особенностями упаковки данных соединений в кристалле.

Стабильный 1-(4-хлорфенил)-1,4-дигидро-3-фенил-1,2,4-бензотриазин-4-ил проявляет любопытную температурную зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$ : при понижении температуры от 300 К  $\chi$  возрастает и достигает максимума при 138 К, после прохождения максимума  $\chi$  падает до температуры около 35 К, а затем, при дальнейшем охлаждении, вновь начинает расти. Магнитное поведение 1-(4-хлорфенил)-1,4-дигидро-3-фенил-1,2,4-бензотриазин-4-ила обусловлено

образованием в твердой фазе чередующихся антиферромагнитных цепей с короткими межмолекулярными расстояниями между парамагнитными центрами и сильными антиферромагнитными взаимодействиями ( $2J_1/k_B = 220 \text{ K}$   $\alpha = J_2/J_1=0.3$ ). Рост магнитной восприимчивости при низких температурах ( $T < 35 \text{ K}$ ) объясняется присутствием небольшого количества изолированных радикалов (не входящих в состав цепей, около 3%).

В 1998 году было опубликовано интересное исследование по синтезу и изучению свойств тетрафенилгексаазаантрацена **13**.<sup>11</sup> Молекулярная и кристаллическая структура продукта **13** была установлена методом РСА (рисунок 1). Он оказался устойчивым при обычных условиях, высокофлуоресцентным, термически стабильным до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и давал в спектрах ЯМР узкие линии. По совокупности данных соединению **13** приписана структура цвиттер-ионного бисцианина, а не соответствующего бирадикала (схема 4).

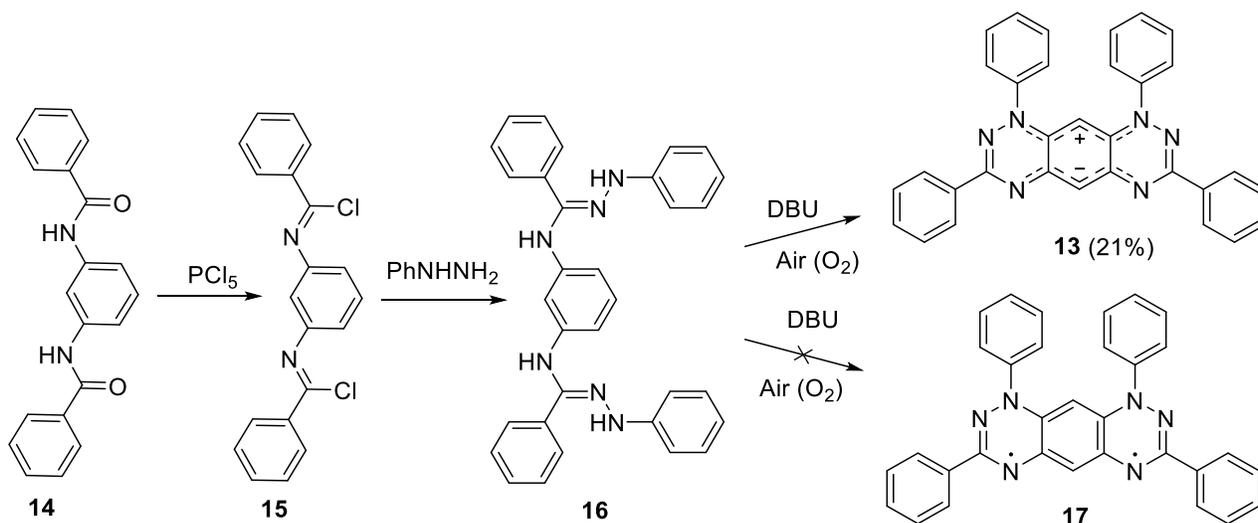


Схема 4. Синтез тетрафенилгексаазаантрацена **13**.

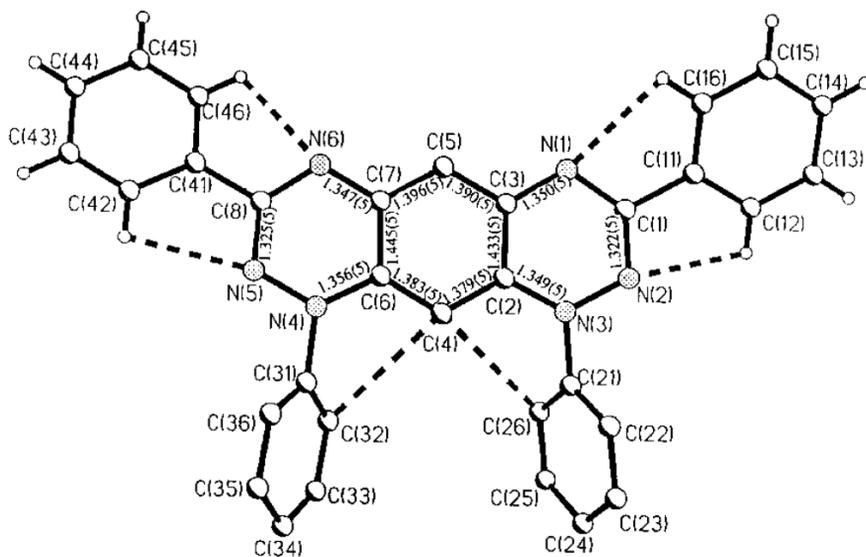


Рисунок 1. Молекулярная структура тетрафенилгексаазаантрацена.

После выхода первых работ, в которых описаны 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы, интерес к этим радикалам на какое-то время угас. Так происходило вплоть до 2010 года, когда был опубликован новый метод синтеза 1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-илов, предполагающий окисление легкодоступных *N*-фениламидразонов.<sup>12</sup> Реакция протекала с использованием атмосферного кислорода в качестве окислителя в присутствии либо палладия на угле, либо 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ). Надо отдать должное авторам; в поисках наиболее оптимальных условий проведения реакции они перебрали широкий ряд окислителей альтернативных оксиду ртути. Были испытаны 2,3-дихлор-5,6-дицианобензо-1,4-хинон, *N*-хлорсукцинимид, пероксимonosульфат калия, аммоний церий(IV) нитрат и диоксид селена, но их использование не привело к получению целевого радикала. Применение периодата натрия (10 экв.) дало радикал Блаттера с выходом 75%, но реакция протекала долго, в течение 7 дней. Попытки применения диоксида марганца (20 экв., 8 дней) или перманганата калия (10 экв., 3 дня) приводили к продукту дальнейшего окисления радикала – соответствующему бензотриазинону **18** с выходами 68% и 82%, соответственно. В то же время, реакция в присутствии каталитических количеств

палладия-на-угле (1.6 моль %, 1 день) в атмосфере кислорода проводила к образованию целевого радикала Блаттера с выходом 65% (схема 5).

Известно, что палладий-на-угле катализирует аэробное окисление спиртов, причем с ростом рН скорость процесса существенно увеличивается.<sup>13</sup> Аналогичные эффекты наблюдались и в процессе изучения реакции окисления амидразонов. Так, в атмосфере кислорода обработка *N*-фениламидразона **19** палладием на углероде и пиридином, 4-(диметиламино)пиридином, триэтиламиноном или этил(диизопропил)амином (основанием Хюнига) (1 экв.) в течение одного дня давала желаемый продукт с хорошим выходом (67–94%). При использовании DBU в качестве основания реакция завершалась в течение ~ 4 ч и давала радикал Блаттера **1** с выходом 93%. В целях упрощения условий эксперимента реакции в присутствии упомянутых выше оснований были проведены в атмосфере воздуха. Было показано, что при использовании в качестве основания пиридина, DMAP, триэтиламина или основания Хюнига реакционная смесь по истечении 24 ч содержала некоторое количество как исходного амидразона, так и бензотриазинона **18**. В то же время в присутствии DBU полная конверсия амидразона достигалась по истечении 3 ч с образованием радикала **1** с выходом 95%. Кроме того, в атмосфере воздуха в присутствии палладия-на-угле (1.6 мол. %) количество требуемых эквивалентов ДБУ удалось сократить до 0.1 без значительного увеличения времени реакции (6 ч) и сохранения высокого выхода продукта (98%).

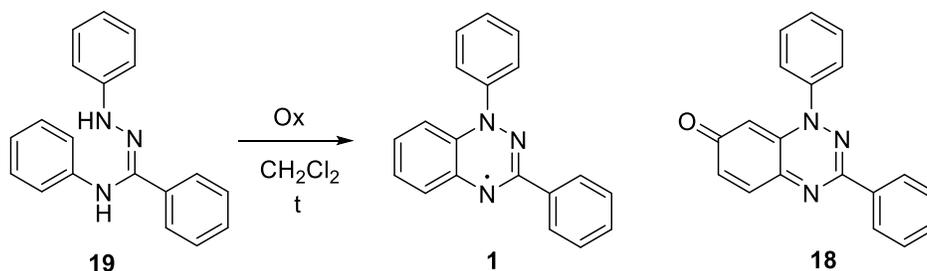
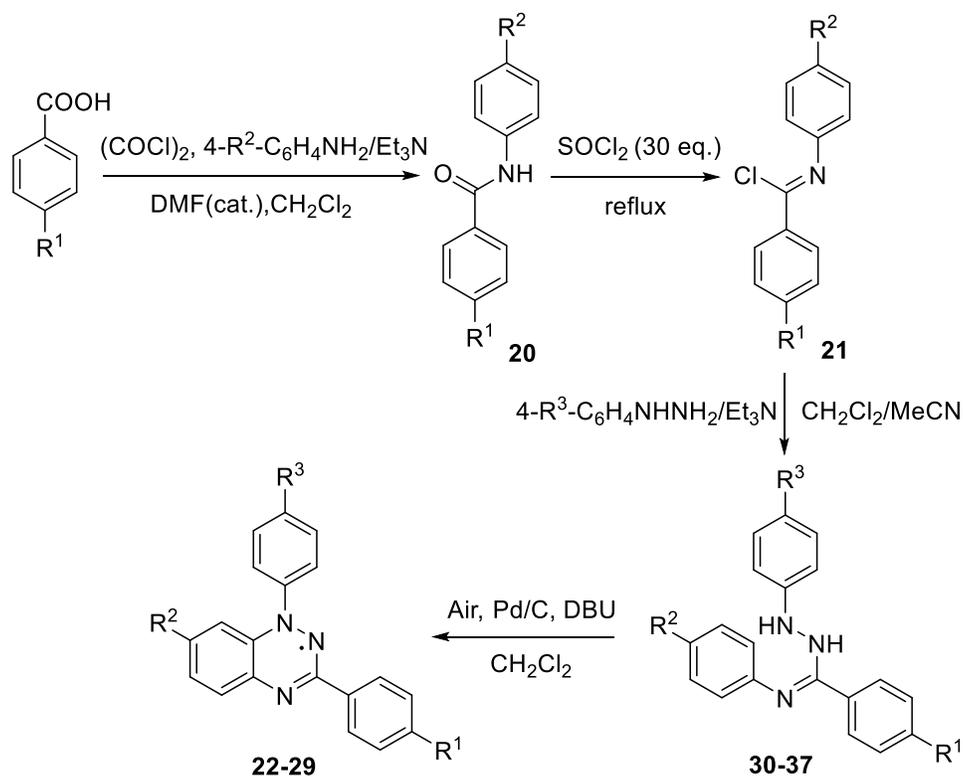


Схема 5. Синтез 1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазинильного радикала в различных условиях проведения реакции.

Pd/C (мол%)	ДБУ (экв.)	Атмосфера	Время (ч)	Выход <b>1</b> (%)
1.6	0	O <sub>2</sub>	24	65
1.6	0	воздух	24	След. Кол.
1.6	0.1	O <sub>2</sub>	6	87
1.6	0.1	воздух	6	98
1.6	0.1	воздух	18.5	87
1.6	0.1	Сухой воздух	6	82
1.6	1	O <sub>2</sub>	4	93
1.6	1	воздух	3	95
1.6	1	аргон	24	След. Кол.
1.6	1	O <sub>2</sub>	26	79
1.6	1	воздух	22	91
1.6	0.1	O <sub>2</sub>	24	–
1.6	0.1	воздух	24	–

Еще одна интересная работа, опубликованная в 2014 году, посвящена исследованию производных радикала Блаттера, несущих различные функциональные группы, такие как ОСОPh (OBz), ОСН<sub>2</sub>Ph (OBn), NO<sub>2</sub>, СО<sub>2</sub>Me.<sup>14</sup> На широком ряду примеров была показана возможность трансформации заместителей с сохранением парамагнитного фрагмента. Стартовые бензо[1,2,4]триазинылы **22-29** с заместителем в положении С(7) были получены по классическому маршруту, который включает окислительную циклизацию амидразонов **30-37** (Схема 6). Низкие выходы, полученные для радикалов, содержащих бензоилоксигруппу, предположительно, обусловлены низкой гидролитической устойчивостью эфира в условиях реакции.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Выход
<b>22</b>	OCOPh	CF <sub>3</sub>	OCOPh	52%
<b>23</b>	OCH <sub>2</sub> Ph	CF <sub>3</sub>	OCOPh	49%
<b>24</b>	OCH <sub>2</sub> Ph	CF <sub>3</sub>	I	89%
<b>25</b>	I	CF <sub>3</sub>	I	74%
<b>26</b>	OCOPh	I	OCOPh	32%
<b>27</b>	I	I	I	55%
<b>28</b>	OCOPh	-	OCOPh	34%
<b>29</b>	OCH <sub>2</sub> Ph	-	OCOPh	36%

Схема 6. Синтез 1,3-дифенил-1,2,4-бензотриазинильных радикалов **22-29**.

Резко возросший интерес к радикалам Блаттера содействовал развитию методов их получения, и в 2014 году был предложен еще один подход к парамагнетикам данного класса. Данный подход иллюстрирует синтез парамагнетика **38** с заместителем CF<sub>3</sub> в положении C(6). Суть метода заключается в восстановлении ароматических нитропроизводных *N,N'*-диарилгидразидов с

последующей циклизацией полученных аминов в соответствующие 1,4-дигидротриазины и окислением последних периодатом натрия (Схема 7).<sup>15</sup>

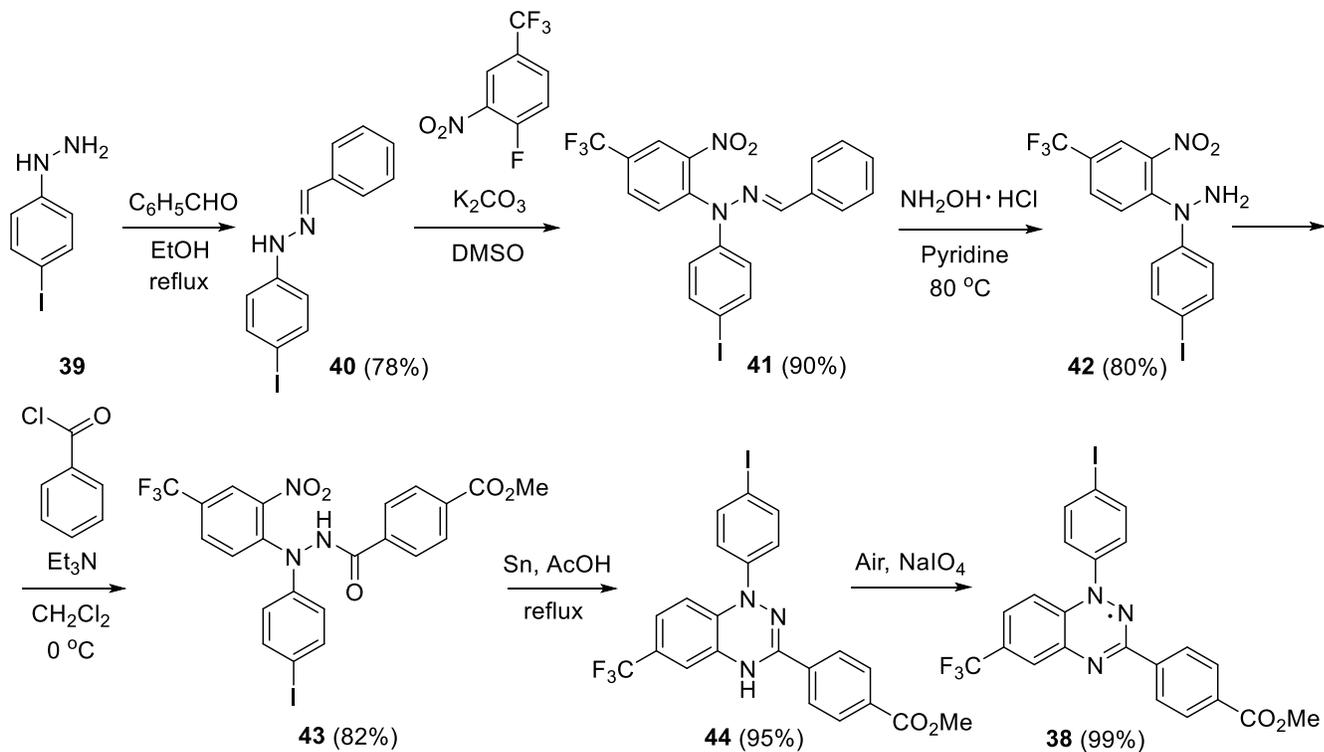


Схема 7. Синтез радикала Блаттера **38** с заместителем  $CF_3$  в положении C(6).

Полезными в отношении синтеза полифункциональных радикалов Блаттера оказались бензотриазиноны **18**. Из них могут быть получены новые радикалы, такие как конденсированные имидазоло-, оксазоло- и тиазолобензотриазинилы **45** (схема 8).<sup>16</sup>

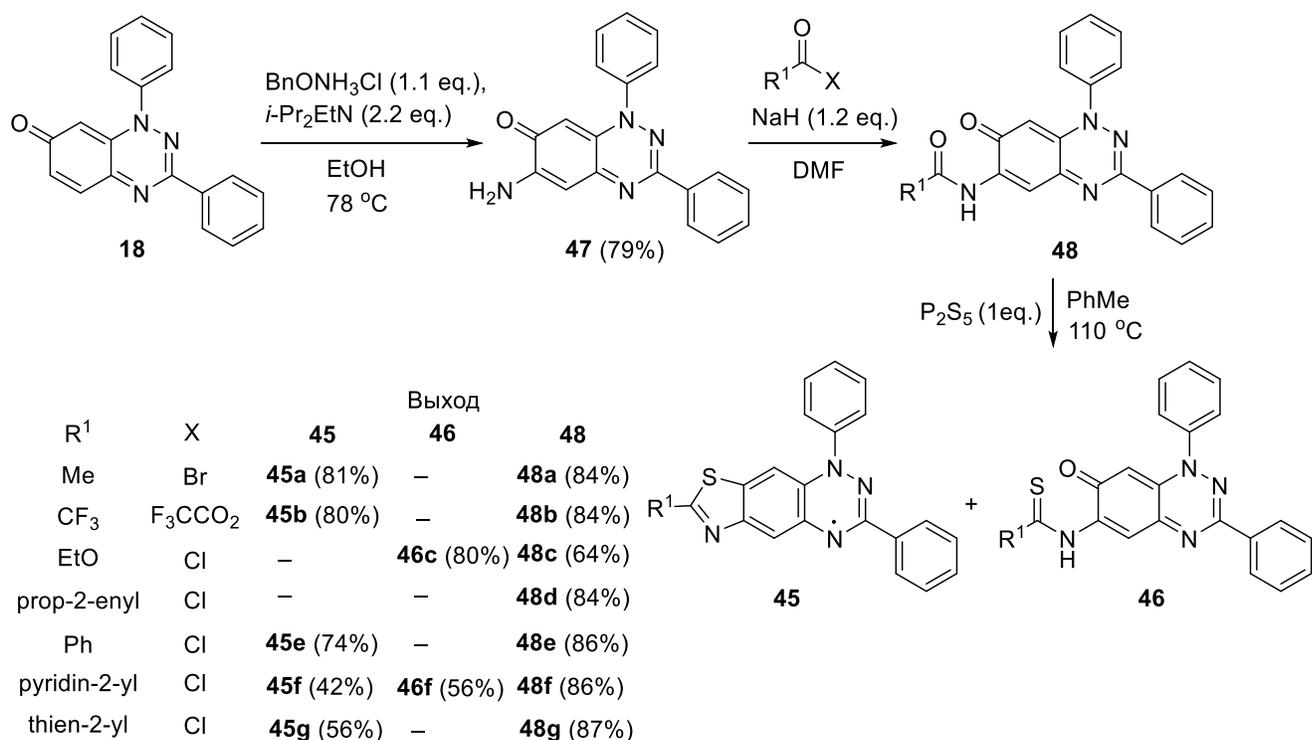


Схема 8. Синтез 7-замещенных тиазолобензотриазинилов **45**.

В настоящее время наиболее активное применение в синтезе радикалов Блаттера находит классический путь, реализуемый путем окисления амидразонов *in situ* с получением 1,2,4-триазабутадиенов, которые затем подвергаются электроциклическому замыканию кольца с получением бензотриазинилов, которые далее окисляются до целевых парамагнетиков. Выход последних существенно зависит от чистоты исходного амидразона **49**; лишь использование тщательно очищенного амидразона от примесей, которые присутствуют в большом количестве в реакционной смеси, позволяет получать радикалы с высокими выходами (>90%). Проблема заключается в том, что многие амидразоны лабильны, вследствие чего их приходится использовать в дальнейших превращениях сразу после получения в сыром виде.

В основном используются два метода синтеза амидразонов (Схема 9). Первый метод включает получение *N*-арилимидоилхлорида **50**, который при обработке арилгидразином дает смесь трех продуктов, поскольку гидразин может атаковать  $\alpha$

и/или  $\beta$  атомом азота. Выделение амидразона **49** из реакционной смеси подчас представляет собой сложную задачу. Лишен этого недостатка второй метод, который заключается в получении *N*-арилгидразонилхлоридов **51** и их последующую конденсацию с анилином или его замещенными по циклу производными, что позволяет избежать образования смесей.

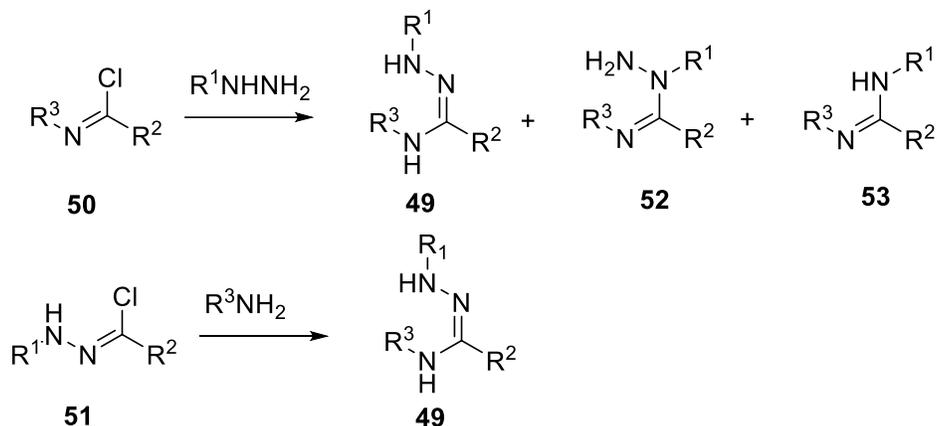


Схема 9. Методы синтеза амидразонов **49** через имидоилхлориды **50** и гидразонилхлориды **51**.

В химии радикалов Блаттера часто возникают синтетические проблемы, решение которых способствует созданию новых подходов к синтезу этого класса соединений. Так, например, попытки получения радикалов из 1,3-бис(пирид-2-ил)-замещенных бензотриазинов **54**, **55** путем их окисления на воздухе в присутствии щелочи были безуспешны. Попытки окисления триазинов **54**, **55** действием HgO (10 экв.) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре в течение 1 дня или с помощью Pd/C (1.6 мол. %) с DBU (0.1–1 экв.) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре в течение 1 дня также не привело к получению целевых радикалов. Обработка триазинов **54**, **55** MnO<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> привела к продуктам разного типа: в случае бензотриазина **54** был получен бензотриазинон **56** с выходом 53%, а в случае 7-трифторбензотриазина **55** – целевой радикал **57** с выходом 49% (Схема 10).

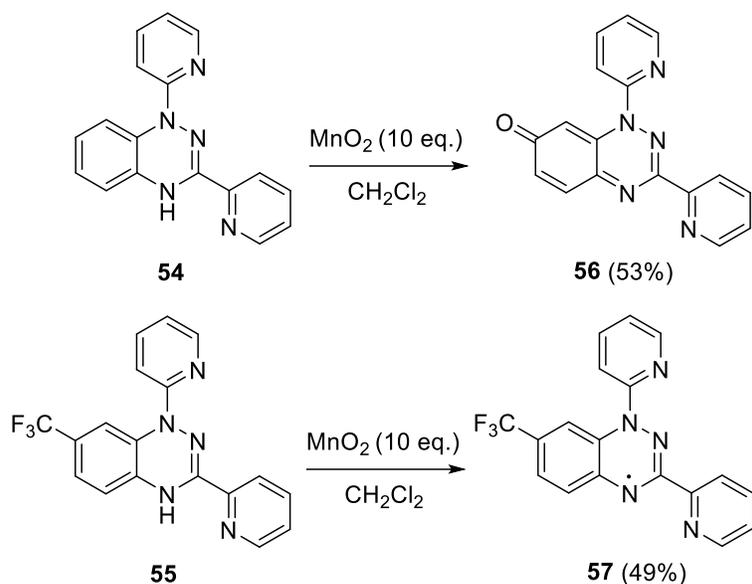


Схема 10. Окисление 1,3-бис(пирид-2-ил)бензотриазинов **54**, **55** с помощью  $\text{MnO}_2$ .

Описан еще один подход к получению бензотриазинильных радикалов, который можно рассмотреть на примере синтеза парамагнетика **58**. Исходный *N*-фенил-*N*-пивалоилгидразин **59** получали путем конденсации пивалоилхлорида и фенилгидразина в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Далее соединение **59** вводили в медь-катализируемую реакцию кросс-сочетания с соответствующим 2-иоданилином. Полученный трифторметилзамещенный радикальный предшественник **60** подвергли окислительной циклизации в трифторметилзамещенный радикал **58** с выходом 26% (Схема 11).<sup>17</sup> Молекулярная и кристаллическая структура трифторметилзамещенного бензотриазинильного радикала **58** установлена методом РСА (рисунок 2).

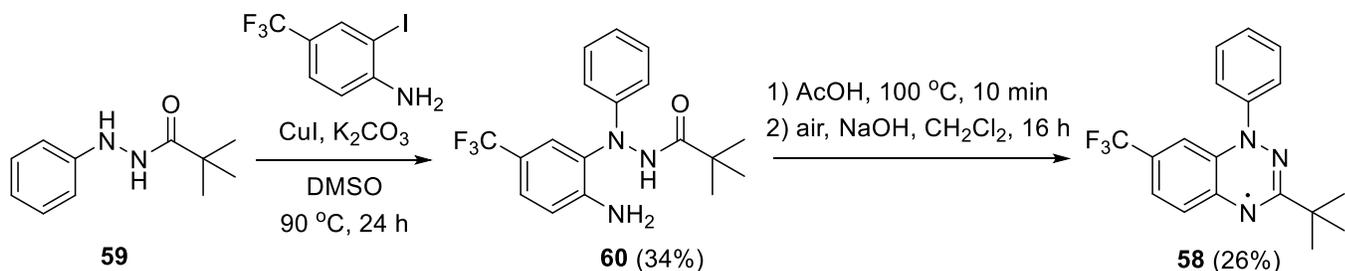


Схема 11. Синтез трифторметилзамещенного бензотриазинильного радикала **58**.

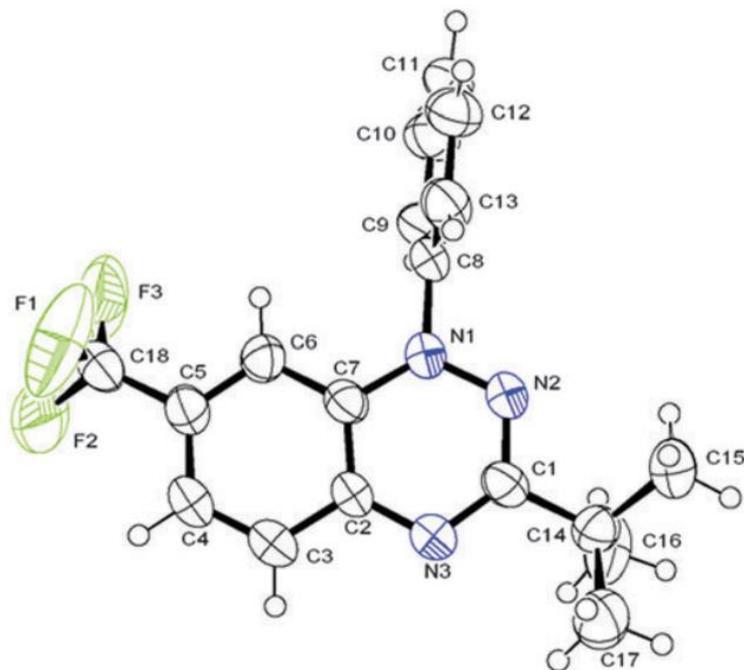


Рисунок 2. Молекулярная структура трифторметилзамещенного бензотриазинильного радикала **39**. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

В 2017 году описан новый метод синтеза бензотриазинильных радикалов из коммерчески доступного аналитического реагента **61**.<sup>18</sup> Показано, что в присутствии воздуха цвиттер-ион **61** способен претерпевать трансформацию в водном ацетонитриле, давая новый радикал Блаттера с амидной группой в положении C(3) гетероцикла. Данная реакция обеспечивает доступ к ряду ранее недоступных стабильных триазинильных радикалов. Предположительно, что реакция начинается с гидролитического расщепления триазольного кольца с последующей окислительной циклизацией.<sup>19</sup> Интересно, что да отмеченной работы соединение **61** на протяжении более 100 лет использовалось для гравиметрического и спектрофотометрического определения нитрат- и перхлорат-ионов<sup>20</sup>.

Механизм данной реакции предполагает гидролиз водой цвиттер-иона **61**, приводящий к раскрытию цикла с образованием амидозамещенного амидразона (*Z*)-**62**, который далее подвергается изомеризации в амидразон (*E*)-**63**. Отметим что

последний служит промежуточным продуктом в традиционном способе получения радикалов Блаттера из имидоил- или гидразонилхлоридов<sup>21,22</sup>. Дальнейшее превращение (E)-**63** в радикал **64** может включать начальное образование *in situ* 1,2,4-триазабутадиенов **65** с последующим электроциклическим замыканием кольца в бензотриазины и дальнейшим окислением. Альтернативно, амидразон может подвергаться одноэлектронному окислению до гидразонильного радикала **66** с последующим замыканием кольца в бензотриазин и дальнейшим окислением (схема 12).

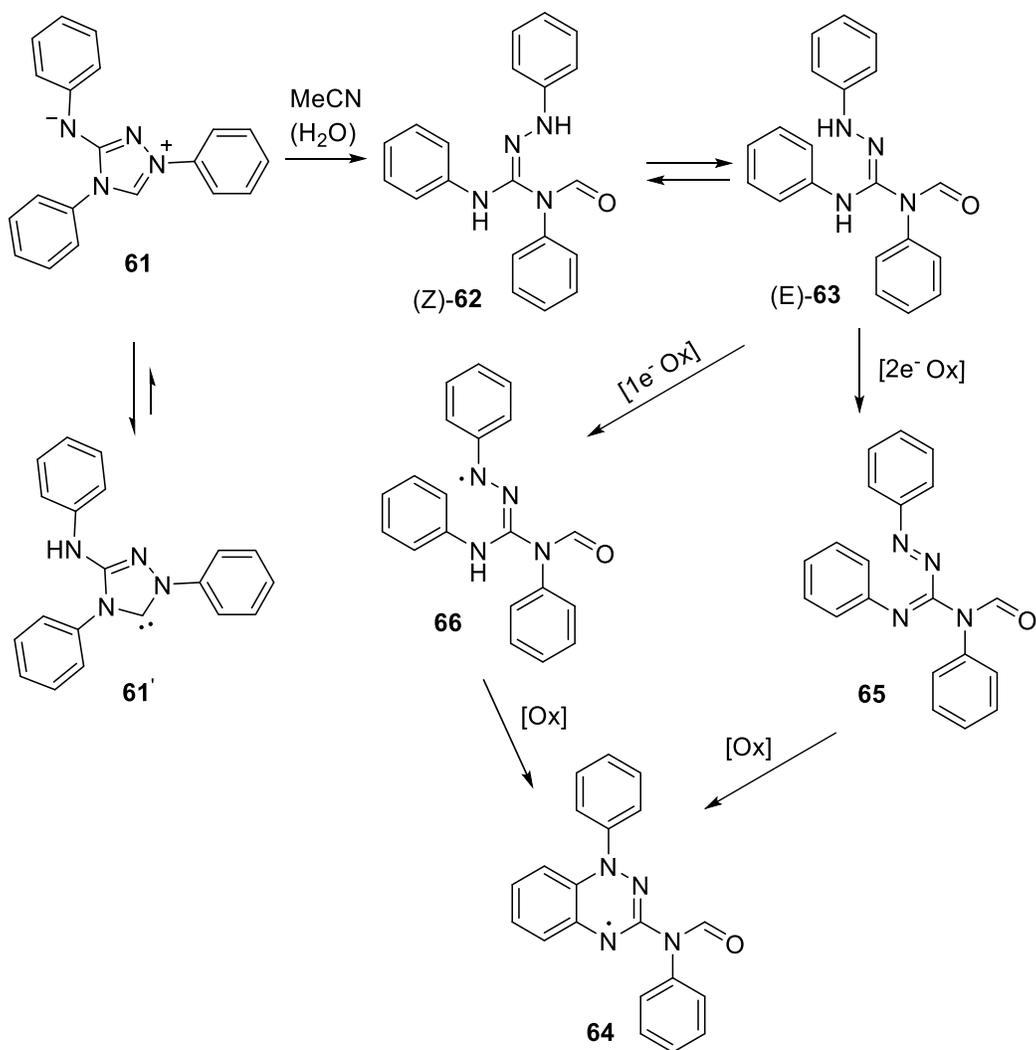


Схема 12. Предположительный механизм образования радикала **64** из цвиттер-иона **61**.

Превращение производных **67** и **68** в соответствующие радикалы **69** и **70** в ацетонитриле требовало добавления окислителя и основания, тогда как аналогичные цвиттер-ионы **71a** и **71b** были нестабильны и в водном ацетонитриле спонтанно превращались в радикалы **72a** и **72b**. Исследователи предполагают, что спонтанное превращение **71a,b** в радикалы типа Блаттера обусловлено возможностью их таутомеризации, которая не возможна для **67** или **68** (схема 13).

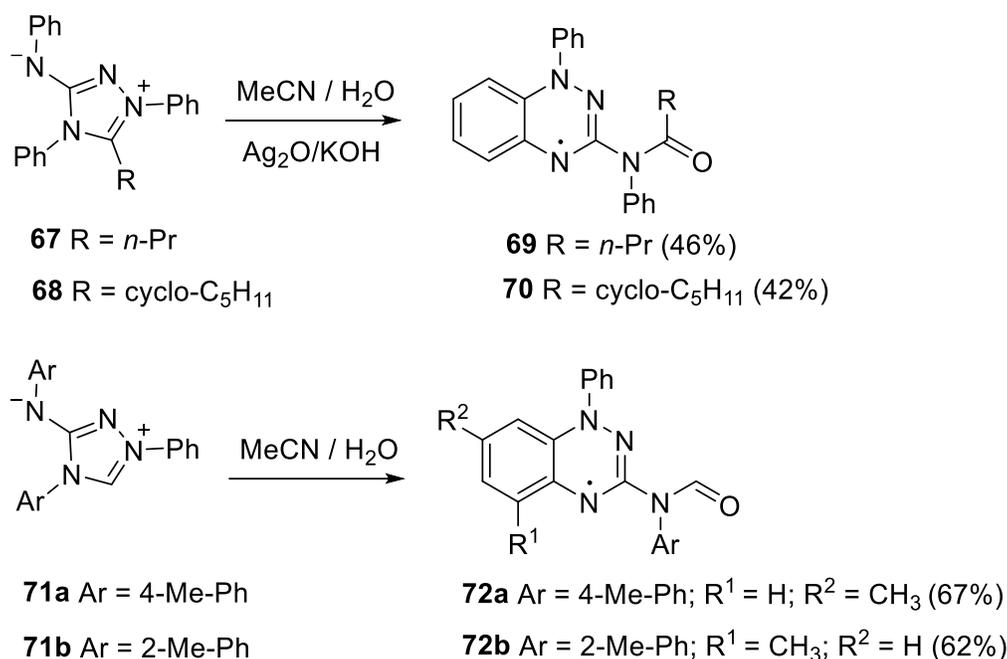


Схема 13. Превращение цвиттер-ионов **67**, **68**, и **71** в соответствующие радикалы Блаттера **69**, **70**, и **72**.

Еще один метод синтеза радикалов Блаттера предполагает использование реакции аза-Виттига, которая привлекает доступностью необходимых реагентов, достаточно высокими выходами целевых продуктов и широтой охвата субстратов.<sup>23,24,25</sup> Первый, описанный в литературе пример, характеризовался низким выходом радикала. Так, взаимодействие *N*-(4-метоксифенил)аминофосфорана **73** с

фенилнитрилимином **74** давало 7-метокси-1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ил **75** с выходом всего 5.5% (схема 14).<sup>26</sup>

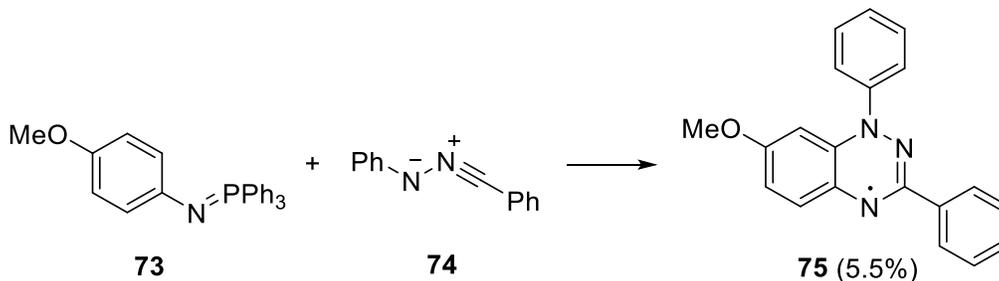
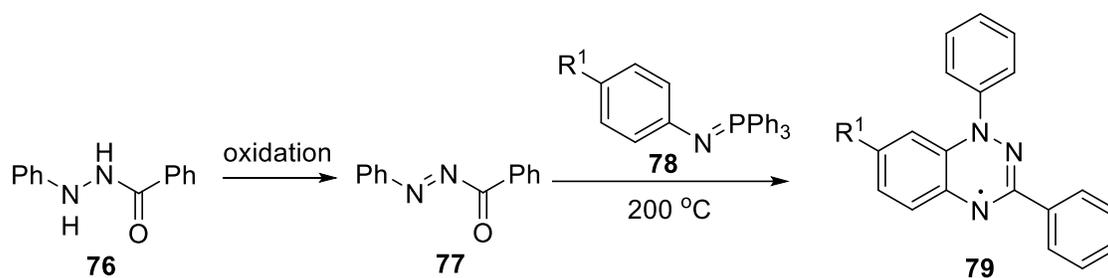


Схема 14. Пример получения радикала Блаттера реакцией аза-Виттига.

Попытки использовать реакцию аза-Виттига для получения амидразонов с использованием соответствующих замещенных гидразидов **76** не увенчались успехом. Более высокую реакционную способность по отношению к реагентам аза-Виттига продемонстрировали продукты окисления гидразидов – соответствующие азосоединения, которые получали путем окисления гидразидов  $\text{HgO}$ <sup>27</sup>,  $\text{NaNO}_2/\text{Ac}_2\text{O}$ <sup>28</sup>, или  $\text{NBS}$ <sup>29</sup>. Было показано, что взаимодействие азосоединений **77** с *N*-арилиминофосфораном **78** в  $\text{Ph}_2\text{O}$  при 200 °С в течение 5–25 мин в ряде случаев приводило к образованию бензотриазинильных радикалов **79** (Схема 15)<sup>30</sup>.



	R <sup>1</sup>	77/78 моль	Выход <b>79</b>
<b>79a</b>	H	1:1	80%
<b>79b</b>	MeO	2:1	–
<b>79c</b>	Me	1:1	84%
<b>79d</b>	CF <sub>3</sub>	1:1	76%
<b>79e</b>	CN	1:1	48%
<b>79f</b>	NO <sub>2</sub>	2:1	–

Схема 15. Получение радикалов Блаттера **79** реакцией аза-Виттига.

Предложен эффективный способ получения радикалов Блаттера **80a** и **80b** путем взаимодействия бензо[*e*][1,2,4]триазина **81a** и **81b** с *tert*-BuLi с последующим окислением кислородом воздуха промежуточного аниона. Исходные триазины **81a,b** синтезировали путем нуклеофильного ароматического замещения фтора в 8-фторбензо[*e*][1,2,4]триаazine **82** под действием 2-бромтиофенола или 2-бромфенола в условиях межфазного катализа. Исходный триазин **82** был синтезирован с общим выходом 76% взаимодействием гидразида бензойной кислоты с 2,3-дифторнитробензолом с образованием продукта арилирования, который далее подвергали восстановлению с последующей циклизацией (Схема 16).<sup>31</sup>

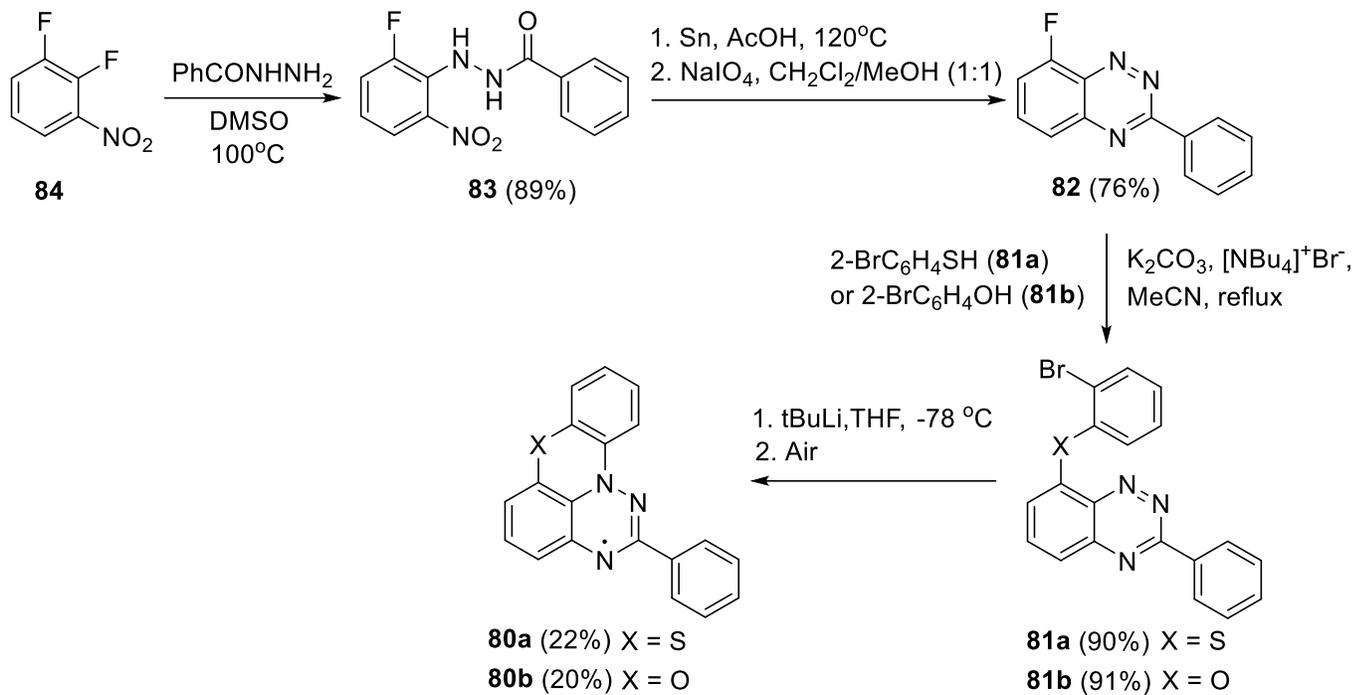


Схема 16. Синтез производных бензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов **80**.

## 1.2 Трансформации заместителей в радикалах Блаттера с сохранением парамагнитного фрагмента

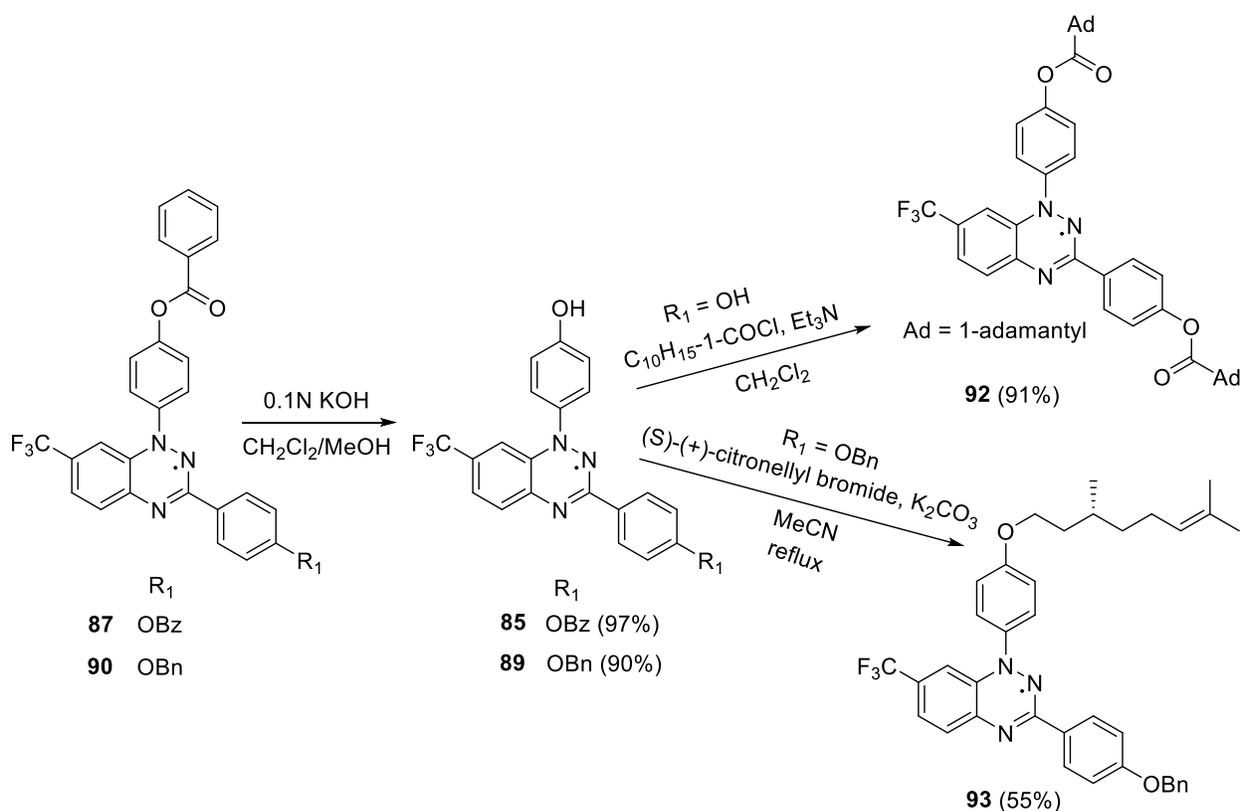
Обзор научной литературы, посвященной исследованию производных бензо[1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, показывает, что, несмотря на значительное структурное разнообразие синтезированных парамагнетиков, сохраняется интерес к получению новых функционализированных производных радикалов Блаттера. Такие радикалы Блаттера, обладающие специфическим набором заместителей, необходимы для разработки современных функциональных материалов, обладающих заданными электронными и физическими свойствами для применения в качестве органических полупроводников и парамагнитных интерфейсов. Одним из подходов к получению таких специфических радикалов Блаттера служит модификация заместителей в их парамагнитных предшественниках, реализующаяся с сохранением парамагнитного фрагмента.

В рамках исследования, направленного на модификацию радикалов Блаттера, была изучена стратегия депротекции фенольных функциональных групп, приводящая к образованию новых бисфенолов **85** и **86**. Целевые бисфенолы были синтезированы посредством щелочного гидролиза бисбензоатов **87** и **88** в условиях, аналогичных таковым, ранее использованных для 6-оксовердазильного аналога.<sup>32</sup> Исходные соединения **87** и **88** подвергали обработке раствором КОН в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  при комнатной температуре, получая, таким образом, дифенолы **85** и **86** (схема 17). По аналогичной методике был получен монофенол **89** с выходом 90% путем гидролиза бензоата **90**. В работе отмечена высокая стабильность моно- и бисфенольных радикалов в твердом состоянии при комнатной температуре, однако в растворах радикалы менее стабильны и постепенно разлагаются.

С целью изучения реакционной способности радикала, бензильная защитная группа соединения **88** была селективно удалена в условиях восстановительного дебензилирования, что позволило получить монофенол **91**. Эта реакция открывает перспективы для дифференциации двух гидроксильных групп. После этого,

депротекция второй гидроксильной группы в соединении **91** проводилась в условиях щелочного гидролиза, что обеспечило альтернативный синтетический маршрут к бисфенолу **86** с высоким выходом 87%.

Предложенные способы синтеза фенольных производных радикалов Блаттера могут быть адаптированы к решению различных задач. В качестве примера, можно рассмотреть реакцию бисфенола **85** с адамантан-1-карбонилхлоридом в присутствии Et<sub>3</sub>N, приводящую к образованию диэфира **92** с высоким выходом 91%. Реакция алкилирования фенола **89** (*S*)-(+)-цитронеллилбромидом протекала с образованием эфира **93** с умеренным выходом 55%. Аналогично, алкилирование соединения **86** 1-иодгептаном приводила к получению диэфира **94** с выходом 56%.



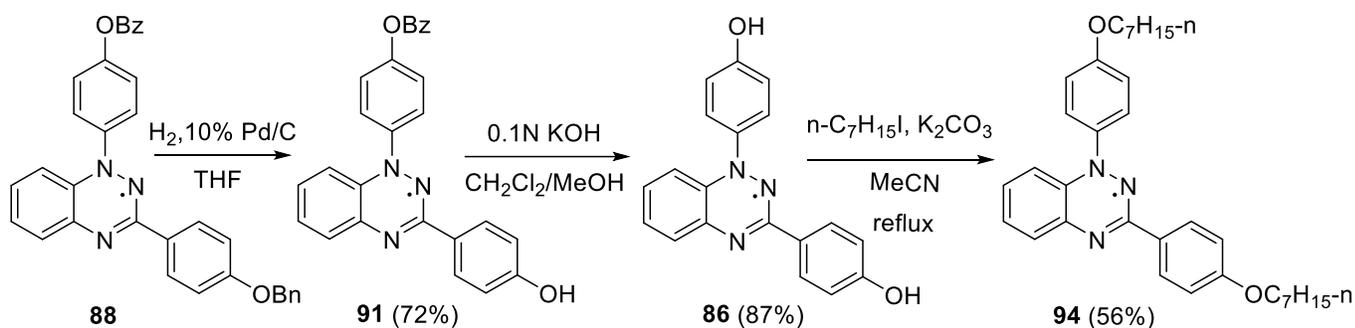


Схема 17. Превращения групп OH в радикалах Блаттера.

В контексте изучения реакционной способности радикалов Блаттера, важный цикл исследований связан с изучением применимости реакций кросс-сочетания для модификации периферии парамагнитного ядра. Так, была разработана стратегия синтеза радикалов Блаттера с использованием реакций кросс-сочетания Соногаширы<sup>33</sup> и Негиши<sup>34</sup>, протекающих при комнатной температуре (Схема 18). Экспериментальные данные, полученные в ходе исследований радикала **95**, демонстрируют возможность последовательного вовлечения в реакцию кросс-сочетания двух атомов йода. Этот факт является важным, поскольку это позволяет селективно вводить арил- и алкильные фрагменты в структуру радикала с сохранением радикального центра.

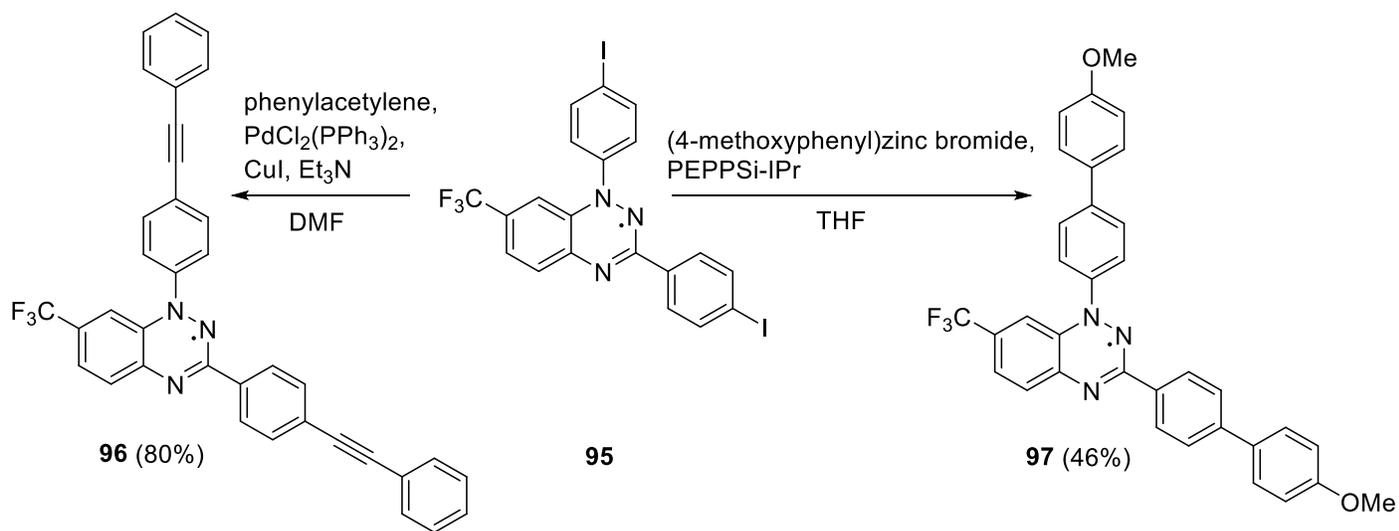


Схема 18. Реакция кросс-сочетания с радикалами Блаттера.

Было установлено, что использование модифицированного метода кросс-сочетания Соногаширы позволяет эффективно получить целевой радикал **96** с высоким выходом, достигающим 80%. Данная реакция заключается во взаимодействии исходного диiodида **95** с фенилацетиленом в присутствии катализатора на основе палладия и основания, что приводит к образованию новой углерод-углеродной связи без затрагивания парамагнитного центра. В то же время, при использовании реакции Негиши, когда диiodид **95** взаимодействовал с 4-(метоксифенил)цинковым реагентом, наблюдался более сложный процесс с образованием смеси радикала **97** и его диамагнитной лейкоформы. Это явление может быть связано с нестабильностью промежуточных соединений и более высокой реакционной способностью цинкорганического реагента. В результате целевой радикал **97** был выделен с умеренным выходом, составившим 46%. Таким образом, проведенные исследования демонстрируют, что даже в случае высокой реакционной способности галогенпроизводных, реакции кросс-сочетания могут приводить к образованию смеси продуктов, что требует применения дополнительных методов очистки и окисления для получения целевых радикальных соединений.

Для дальнейшего изучения реакционной способности радикалов Блаттера и расширения их функционализации, была применена реакция кросс-сочетания Хека<sup>35</sup>, с использованием радикала **98**, содержащего три атома йода (схема 19). Взаимодействие радикала **98** с метилакрилатом в ДМФА в присутствии Et<sub>3</sub>N при 100 °С в течение 5 часов привело к образованию триэфирного радикала **99** с выходом 68%. Данные результаты демонстрируют эффективность реакции Хека для селективного введения заместителей в структуру радикала Блаттера. Триэфир **99** кристаллизуется с включением двух молекул воды, образуя кристаллогидрат. Молекулы воды могут быть удалены путем обработки растворов CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> безводным MgSO<sub>4</sub>.

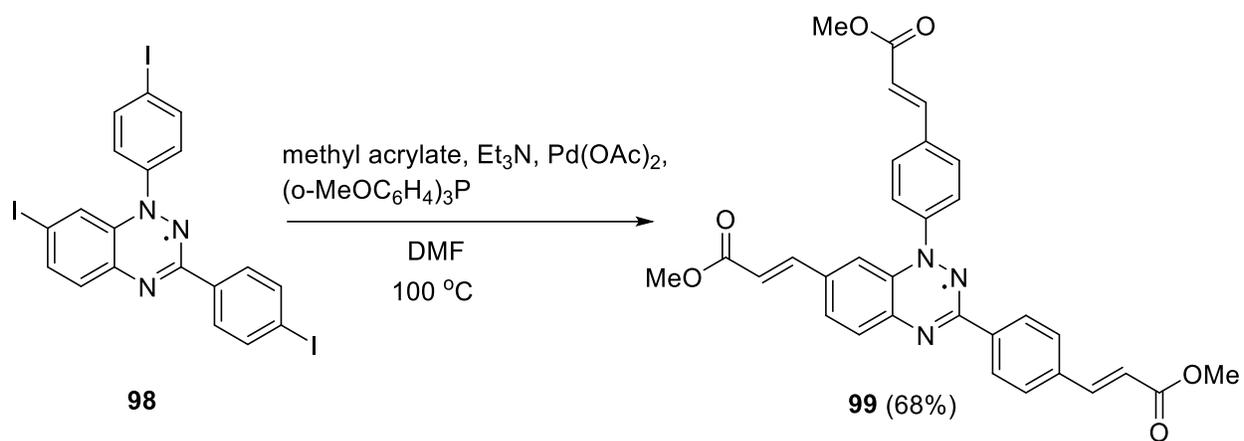


Схема 19. Реакция Хека с радикалами Блаттера.

### 1.3 Применение 1,2,4-бензотриазин-4-ильных радикалов.

Существуют две основные стратегии стабилизации органических радикалов: экранирование спиновых центров за счет введения объемных групп и создание условий для делокализации неспаренного электрона. Систематизация экспериментальных данных, корреляций структура-свойство позволило достичь существенного прогресса в синтезе новых, в том числе N- и O-центрированных стабильных радикалов, таких как нитроксилы, нитронил- и иминонитроксилы, аминилы, вердазилы и триазинылы (радикалы Блаттера).<sup>36,37</sup> В обширном семействе стабильных органических парамагнетиков радикалы Блаттера привлекают особое внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств. К числу таких свойств относятся обратимые электрохимические реакции окисления и восстановления, эффективная делокализация спиновой плотности,<sup>38</sup> возможность конструирования многоспиновых систем с сильными как антиферромагнитными,<sup>39,40</sup> так и ферромагнитными взаимодействиями,<sup>41</sup> низкая энергия возбуждения.<sup>42</sup> Этим обусловлено применение радикалов Блаттера в различных областях, таких как контролируемая радикальная полимеризация,<sup>43</sup> молекулярная электроника и спинтроника,<sup>44</sup> фотовольтаика.<sup>45,46,47</sup> Кроме того, би- и полирадикалы Блаттера, а также полученные с их использованием гибридные структуры, находят активное применение в области молекулярного магнетизма и квантового компьютеринга.<sup>48</sup>

Интересным примером служит использование радикала **100** для создания фотодетекторов ближнего инфракрасного (NIR) диапазона. Особенностью дирадикала **100** является то, что он обладает широкой областью поглощения в УФ-видимом и ближнем инфракрасном диапазонах (рисунок 3).<sup>49</sup> Кроме того, взаимодействие этого радикала с метиловым эфиром [6,6]-фенил-C<sub>61</sub>-масляной кислоты (производное фуллерена – PCMB) в соотношении 1:2, дает продукт, который демонстрирует высокую чувствительность в диапазоне длин волн от 300 до 1200 нм (рисунок 4). Порог чувствительности данного фотодетектора превысила 10<sup>11</sup>

см·Гц<sup>1/2</sup>·Вт<sup>-1</sup> при 1200 нм, что делает его по характеристикам сопоставимым с таковыми других органических фотодетекторов, а также с фотодетекторами на основе Si и In/Ga/As.

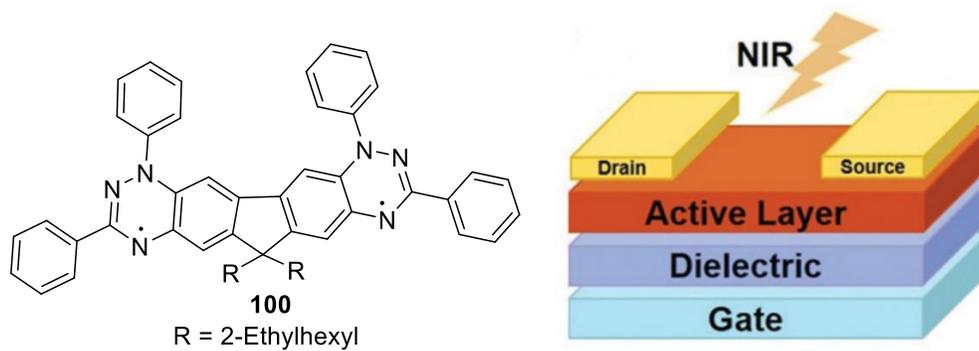


Рисунок 3. Архитектура фотодетектора ближнего ИК-диапазона.

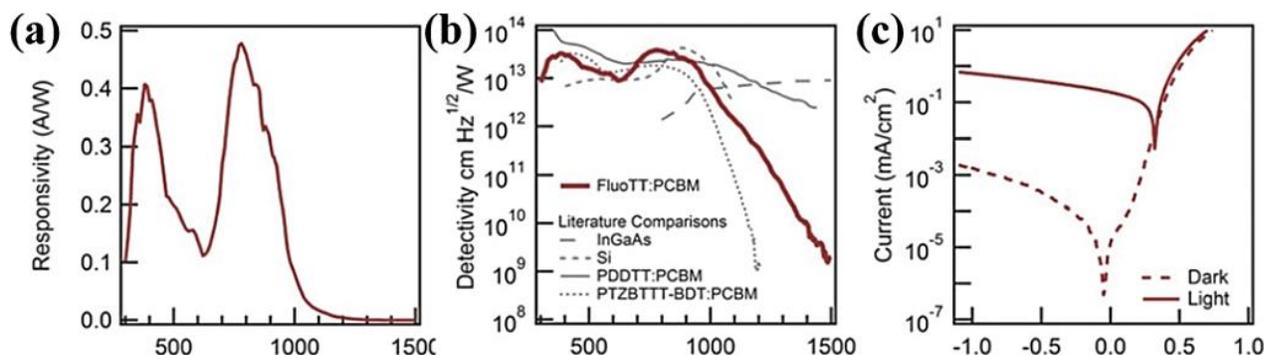


Рисунок 4. Характеристики фотодетектора **100**: PCBM (1:2, пленки отожжены при 80 °С в течение 5 мин), включая (а) световые (белый свет) и темновые кривые  $J-V$ ; (б) сравнительная чувствительность по сравнению с таковой других фотодетекторов; (с) спектральная чувствительность фотодетектора.

Помимо фотодетекторов бирадикалы Блаттера оказались перспективными при создании органических диодов и полевых транзисторов (OFET). Так, изучение механизма переноса заряда в бирадикалах **100** и **101** показало, что в них реализуется межмолекулярный перенос электрона между состояниями с открытой и закрытой электронной оболочкой. Этот процесс приводит к формированию пар радикальный

анион – радикальный катион, что, в свою очередь, обуславливает возникновение беспрецедентного эффекта самолегирования в устройствах OFET (рисунок 5). Полученные устройства демонстрируют типичные характеристики OFET p-типа с подвижностью дырок ( $\mu_h$ ), достигающей значений  $\mu_h = 1.7 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (**100**) и  $\mu_h = 2.4 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (**101**), что лежит в диапазоне необходимых значений. Полученные результаты указывают на перспективность использования радикалов Блаттера в качестве активных слоев в органической электронике.

Изучение проводимости соединений **100** и **101** показало, что в них концентрация пар радикальный анион – радикальный катион обладает обратимой зависимостью от температуры, т.е. количество самолегированных центров можно контролировать путем изменения температуры. Это открывает возможность обратимого управления характеристиками проводимости и пропускания устройств на основе OFET посредством внешнего термического воздействия.

Было установлено, что при добавлении к **100** или **101** сильного акцептора электронов, такого как 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (F4TCNQ), наблюдается резкое усиление эффекта легирования в соединениях при 300 К, которое практически совпадает с эффектом, наблюдаемым для этих бирадикалов при повышенной температуре (370 К). Этот результат, указывает на возможность регулирования концентрации носителей заряда не только термически, но и путем химического воздействия. В совокупности, эти наблюдения свидетельствуют о том, что устройства, разработанные на основе вышеупомянутых бирадикалов, обладают уникальными свойствами, позволяющими достигать контролируемых и обратимых эффектов самолегирования, позволяющих добиваться нужных характеристик органических диодов и полевых транзисторов.

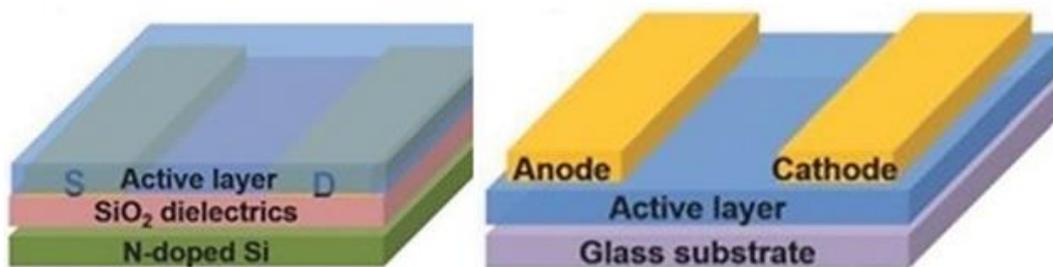
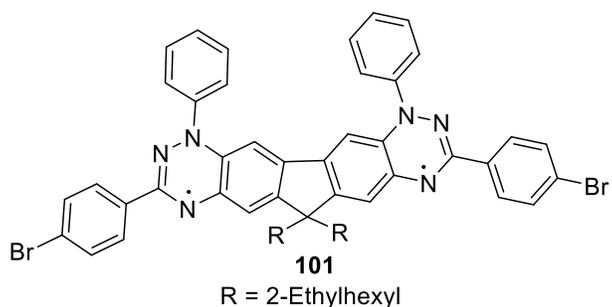


Рисунок 5. Состав OFET и планарных диодных устройств.

В рамках перспективного направления исследований, ориентированного на создание элементов органической спинтроники, была изучена возможность использования радикалов Блаттера в качестве ключевых исполнительных одномолекулярных устройств (рисунок 6). Одна из проблем, которую необходимо было решить – обеспечение надежного интерфейса между парамагнитным центром и металлическими электродами, что является ключевым фактором для эффективного спинового транспорта и управления спиновым состоянием молекул.<sup>50</sup> Для решения данной проблемы были реализован направленный синтез радикала Блаттера **102**, функционализированного сульфидными группами. За счет последних радикал способен связываться с золотыми электродами, образуя мостик между последними, при этом парамагнетизм радикала сохраняется.

Для детального изучения геометрии и электронной структуры радикала **102**, осажденного на поверхность Au(111), научная группа Патера использовала комплекс методов, включающий высокоразрешающую бесконтактную атомно-силовую микроскопию (AFM), сканирующую туннельную микроскопию (STM) и

сканирующую туннельную спектроскопию (STS) (рисунок 7).<sup>51</sup> В результате проведенных исследований было показано, что однократно занятая молекулярная орбиталь (SOMO), включая присущую ей узловую плоскость, может быть визуализирована с использованием пространственного распределения резонанса Кондо.

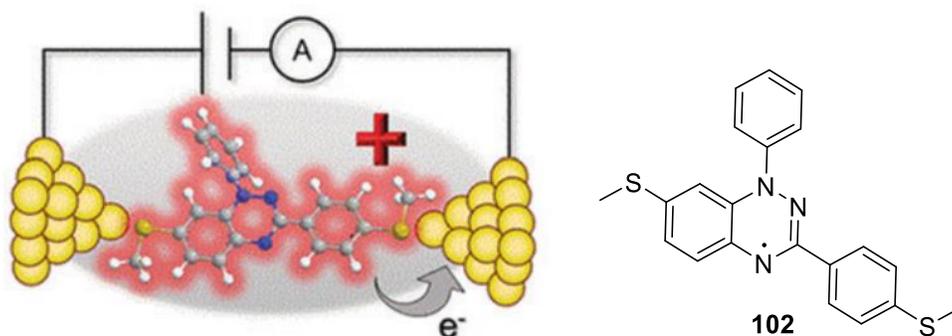


Рисунок 6. Одномолекулярное проводящее устройство с радикалом Блаттера **102**.

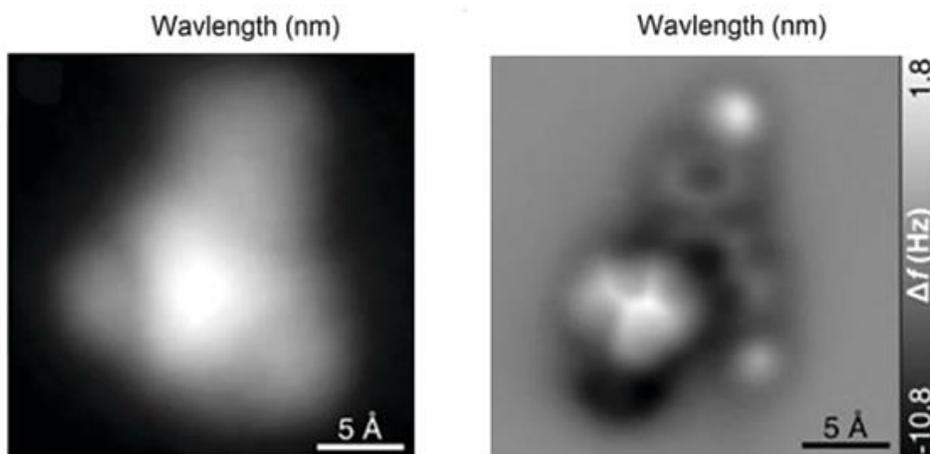


Рисунок 7. Изображение STM с постоянным током, полученное с помощью металлического наконечника ( $I = 3.8$  пА,  $V = 0.1$  В); изображение AFM с постоянной высотой, полученное с помощью СО-функционализированного зонда, при смещении по оси  $z$   $2.4 \text{ \AA}$  относительно заданного значения STM ( $I = 0.7$  пА,  $V = 0.5$  В).

Активное применение находят радикалы Блаттера в области молекулярного дизайна магнетиков. Здесь был выполнен ряд работ, в которых была выявлена взаимосвязь между строением радикалов, их упаковкой в твердой фазе и магнитными свойствами.<sup>52</sup> В частности, было показано, что введение атомов фтора или трифторметильной группы индуцирует значительные дипольные моменты вследствие высокой электроотрицательности атомов фтора. Это, в свою очередь, приводит к тому, что молекулы стремятся к такой упаковке, которая минимизирует суммарный дипольный момент в кристалле, что, как было установлено, оказывает существенное влияние на магнитное поведение материала.

Другое направление в области молекулярного магнетизма связано с получением парамагнитных интерфейсов с использованием органических радикалов. Режим получения таких интерфейсов требует, чтобы молекулы обладали достаточной летучестью и хорошими плёнкообразующими свойствами. Учитывая высокую стабильность радикалов Блаттера, были предприняты попытки поиска таких производных, которые обладали бы необходимым набором физико-химических и химических свойств. В ряду испытанных парамагнетиков хорошие результаты показал радикал **103** (схема 20), который характеризуется достаточным давлением пара и хорошими пленкообразующими свойствами (рисунок 8).<sup>53</sup> С использованием соединения **103** были получены тонкие пленки методом органического молекулярно-лучевого осаждения (OMBD). Электронная структура, парамагнитный характер и стабильность полученных пленок были тщательно изучены в условиях сверхвысокого вакуума и окружающей среды, что подтвердило их соответствие ожидаемым характеристикам. Отдельно стоит отметить, что парамагнитные свойства молекул, входящих в состав пленки, сохраняются в течение длительного времени. Эта разработка представляет собой важный шаг к практическому использованию материалов на основе радикалов Блаттера в пленочных устройствах, имеющих широкий спектр применения.

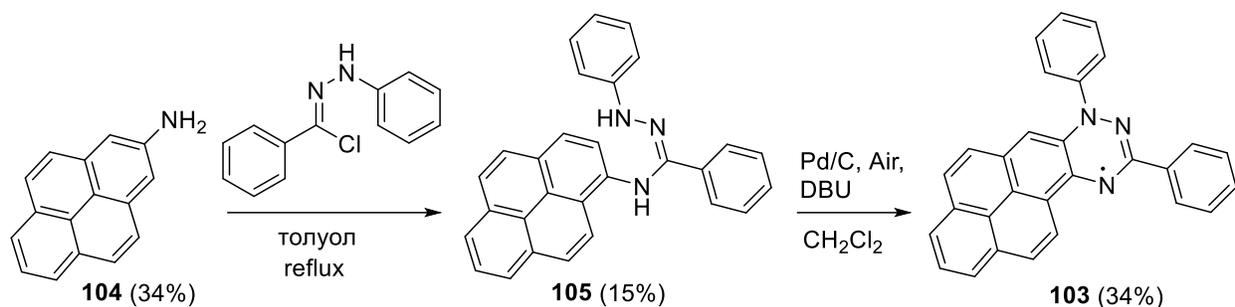


Схема 20. Синтез радикала Блаттера 103.

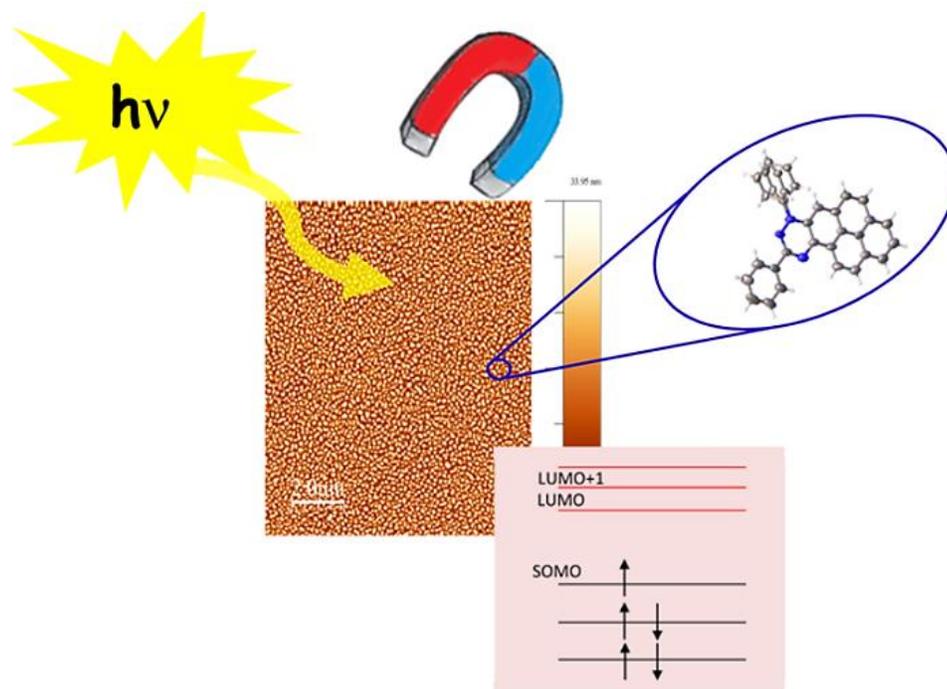


Рисунок 8. Стабильные тонкие пленки радикала Блаттера 103, полученные с использованием физического осаждения из газовой фазы.

Еще одна перспективная область применения радикалов Блаттера связана с созданием органических батарей.<sup>54</sup> В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются одними из наиболее распространенных типов устройств для хранения энергии, используемых в портативной электронике и электромобилях. Однако, неуклонный рост мирового производства аккумуляторов влечет за собой увеличение потребления лития, никеля, марганца и кобальта, производство которых является

водоемким и сопряжено со значительными выбросами CO<sub>2</sub>.<sup>55,56</sup> В качестве альтернативы литий-ионным аккумуляторам предложены устройства на основе окислительно-восстановительно активных органических материалов, обладающие целым рядом преимуществ, включая безопасность в процессе производства, возможность настройки их электрохимических характеристик, а также структурное разнообразие.<sup>57</sup>

В литературе описаны успешные примеры использования органических соединений в качестве анодных и катодных материалов.<sup>58</sup> Нарастает интерес к созданию так называемых безполюсных батарей, в которых материалом катода и анода служит одно и то же соединение. В качестве таковых особое внимание уделяется стабильным органическим радикалам, способным электрохимически окисляться и восстанавливаться с образованием соответствующих катионов и анионов. Первыми из исследованных органических парамагнетиков стали производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидинил-*N*-оксила (TEMPO) и других нитроксильных радикалов, которые показали перспективность их применения для создания органических радикальных батарей (ORB).<sup>59</sup> Неоспоримым преимуществом органических радикалов является то, что в процессе заряда и разряда не происходит образования потенциально нестабильных радикальных катионов или анионов. Кроме того, они характеризуются быстрой кинетикой переноса заряда и способностью к заряду и разряду при высоких токах.<sup>60</sup>

В процессе изучения ORB исследователи обратили внимание на 1,2,4-бензотриазинильные радикалы, которые в отличие от нитроксильных радикалов, способны не только обратимо окисляться, но и восстанавливаться, что было многократно подтверждено в экспериментах циклической вольтамперометрии (ЦВА). Это присущее радикалам Блаттера свойство делает их перспективным классом молекул для создания органических батарей<sup>61</sup> и подходящими для создания безполюсных аккумуляторов.<sup>62</sup> В процессе поиска наиболее подходящих радикалов Блаттера, исследователи вышли на их производные, содержащие трифторметильную группу в положении C(7) (схема 21). Такие производные, как было показано,

обладают повышенными окислительно-восстановительными потенциалами, они обеспечивают более стабильную работу батареи, а также менее склонны к переокислению в процессе синтеза, что, как правило, приводит к образованию побочных продуктов, таких как бензотриазиноны. Аналогично, для создания полимерного материала в фенильное кольцо в положении С(3) была введена полимеризуемая норборненовая группа.<sup>63</sup> Для обеспечения нерастворимости полимера в органических электролитах, а также для предотвращения эффекта перемещения и саморазряда, был введен сшивающий агент. Полученные полимерные радикалы Блаттера (PBR) были изучены в качестве электродного материала для ORB, в том числе были проведены эксперименты по изучению скорости заряда/разряда и долгосрочные циклические испытания (рисунок 9).<sup>54</sup>

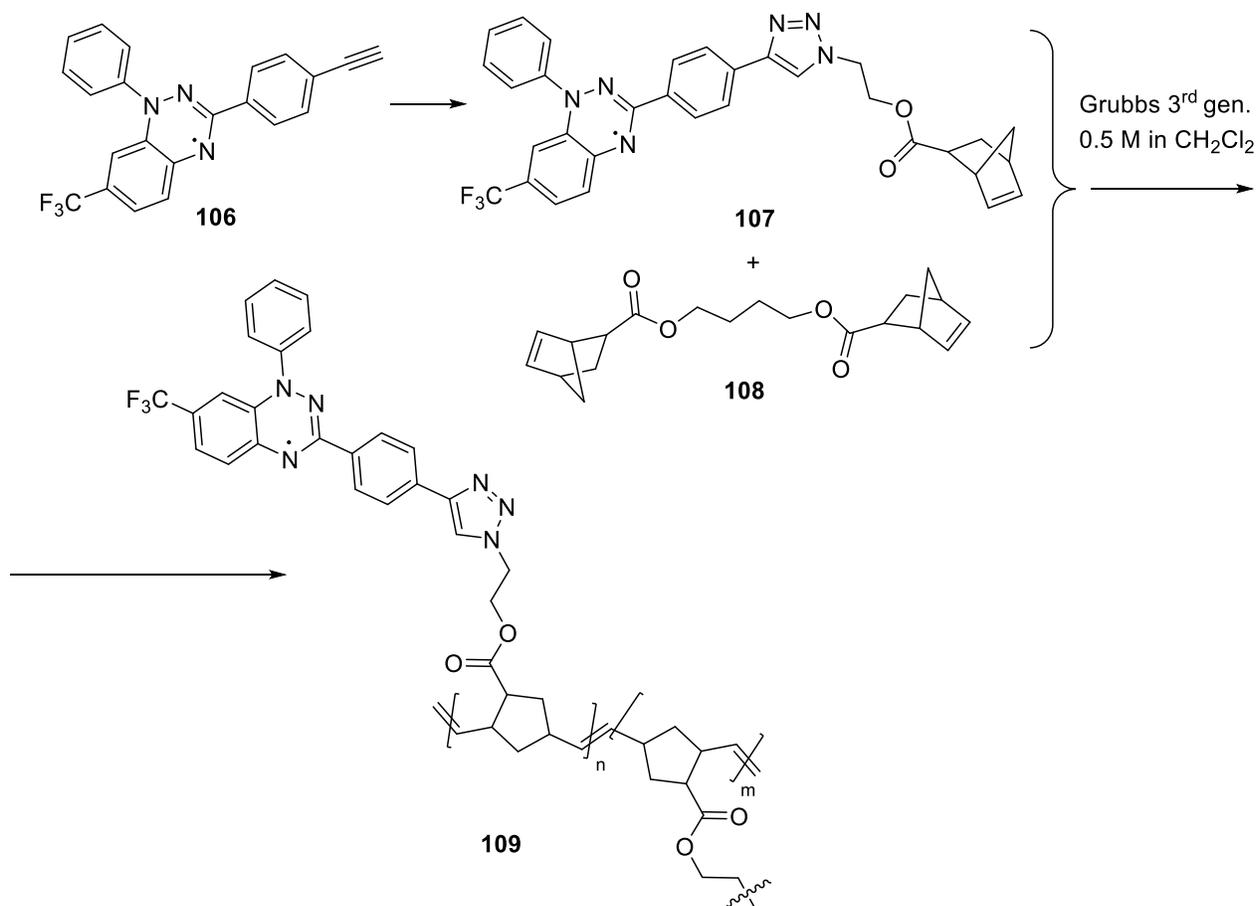


Схема 21. Синтез модифицированного полимерного радикала Блаттера с группой  $\text{CF}_3$  в положении C(7) гетероцикла.

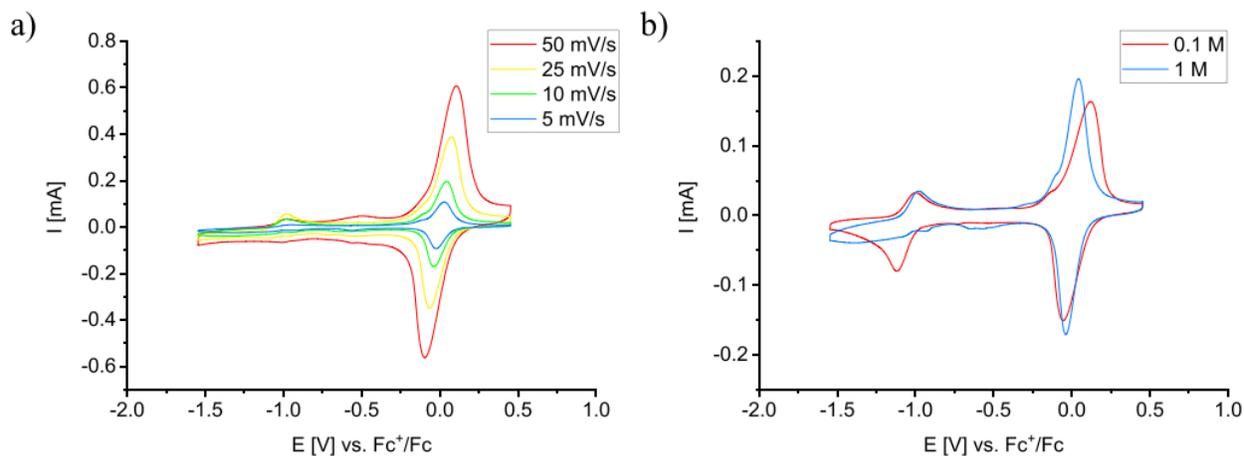
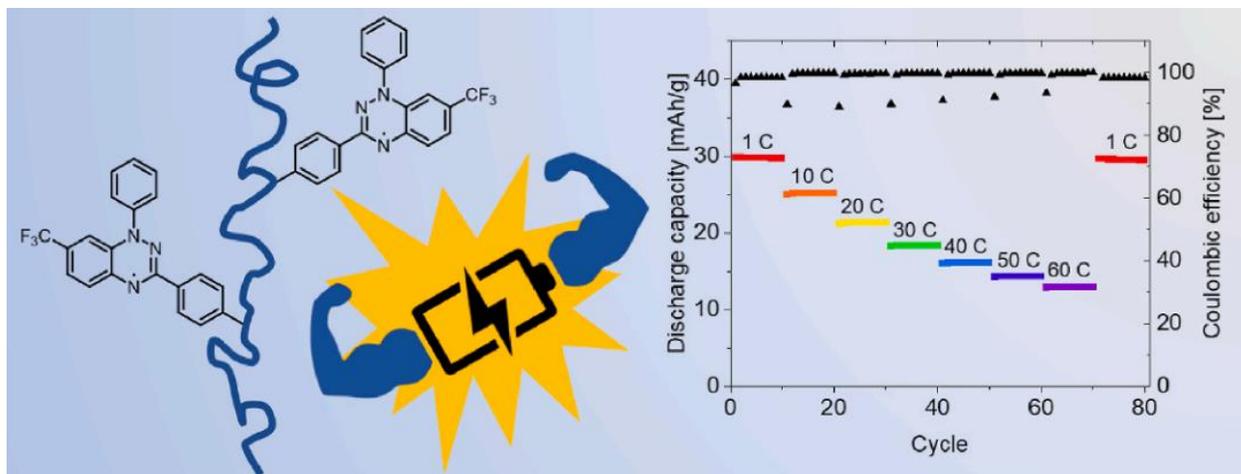


Рисунок 9. Диагностическая емкость полимерного радикала Блаттера в зависимости от количества циклов и кулоновская эффективность. Возможность применения радикалов Блаттера в органических батареях и измерения ЦВА электродов PBR-2.5 в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (3:7, об./об.) и различных концентрациях соли электролита. а) ЦВА-кривые для электролита с концентрацией 1М  $\text{Prg}_{1.4}\text{TFSI}$  при различных скоростях сканирования. б) Сравнение ЦВА-кривых 0.1 М и 1 М  $\text{Prg}_{1.4}\text{TFSI}$  при  $10 \text{ мВ с}^{-1}$ .<sup>54</sup>

В рамках исследований, направленных на оптимизацию характеристик органических радикальных батарей, были проведены эксперименты по изучению влияния различных электролитов на электрохимические свойства радикалов Блаттера. В экспериментах с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) было установлено, что пирролидиний тетрафторметансульфонат ( $\text{Pyr}_{1.4}\text{TFSI}$ ) является наиболее подходящим, по сравнению, например, с литий тетрафторметансульфонатом ( $\text{LiTFSI}$ ), который демонстрирует хорошую эффективность только в реакции окисления радикала, но подавляет его восстановление до анионной формы. В экспериментах с плоскими ячейками, где полимерный радикал Блаттера PBR-2.5 использовался в качестве катодного материала, были зафиксированы высокие скорости заряда и разряда до 60 С (батарея может зарядиться/разрядиться за 1/60 часа, то есть за 1 минуту), что свидетельствует о быстрой окислительно-восстановительной кинетике и эффективном переносе заряда. Примечательно, что скорость заряда сопоставима с аналогичными характеристиками современных электродных материалов на основе поли(2,2,6,6-тетраметилпиперидинил-1-оксил-4-илметакрилата) (PTMA).<sup>64</sup> В долгосрочных циклических испытаниях было показано, что материал сохраняет 56% емкости после 5000 циклов, что подчеркивает его высокую стабильность. Исследования проводились с различными массовыми долями активного материала в электродах, и было установлено, что производительность не зависит от соотношения полимерного радикала, что открывает возможность использования электродов с высокой загрузкой полимера (до 60 мас.%).

Квантовые технологии, включая квантовые вычисления (QC) и квантовую обработку информации (QIP), являются одними из наиболее перспективных направлений в современной науке, потенциально способных привести к технологической революции.<sup>65</sup> Реализация протоколов QC/QIP в значительной степени зависит от доступности и свойств отдельных квантовых битов (кубитов), и их разработка остается одной из актуальных задач современной науки. В целях ее решения в последнее время активно изучается возможность применения стабильных

органических бирадикалов в качестве кубитов.<sup>66</sup> Исследования в этом направлении выявили одну из проблем применения органических бирадикалов, связанную с присущими им относительно короткими временами релаксации возбужденных спиновых состояний. В частности, для нитроксильных радикалов<sup>67</sup> характерны значения времен спин-решеточной релаксации ( $T_m$ ) менее 1 мс, что недостаточно для эффективной реализации квантовых протоколов и применения в компьютеринге. Исследования показали, что модификация структуры радикальной части молекулы, например, переход к триарилметильным радикалам, приводит к кратному увеличению значения  $T_m$  до 2.2 мс при комнатной температуре, что является обнадеживающим фактом.<sup>68</sup> Другая стратегия, реализованная с использованием радикалов Блаттера, заключается во внедрении парамагнетика в мезопористые кремниевые каркасы в подходящих для спиновых манипуляций концентрациях.<sup>69</sup> Мезопористые кремниевые материалы, в том числе на основе диоксида кремния, привлекают значительное внимание и находят широкое применение в различных областях науки и техники, благодаря своим уникальным свойствам.<sup>70</sup> Исследователями было установлено, что значения  $T_m$ , полученные с использованием импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), для радикалов Блаттера, внедренных в мезопористый диоксид кремния, в несколько раз превышает аналогичные значения для свободных радикалов, что обеспечивает достаточное временное окно для обнаружения осцилляций Раби и, как следствие, выполнения квантовых операций над электронным спином.

В качестве мезопористого каркаса использовали образцы SBA-15 (материал типа Santa Barbara Amorphous) с двумерной гексагональной системой пор и цилиндрическими порами диаметром 9.1 нм. Для создания парамагнитных спиновых центров применяли прекурсор бис(триэтоксисилилвинил)триазинильного радикала Блаттера (BTEV-BTR). Для обеспечения равномерного распределения прекурсора в порах SBA-15, проводили сушку порошков SBA-15 и BTEV-BTR в течение 18 часов в условиях высокого вакуума. После этого, к SBA-15 добавляли безводный толуол с прекурсором BTEV-BTR в различных загрузках (20, 10, 5, 1 или 0% (эталон), w/w,

ВТЕV-BTR/SBA-15). Суспензию перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре, что обеспечивало равномерное распределение прекурсора в порах мезопористого материала. Затем проводили термическую обработку с обратным холодильником в течение 24 часов, в результате которой происходила иммобилизация радикальной части внутри пор SBA-15 посредством реакции конденсации. (Рисунок 10). Результаты проведенных исследований указывают на то, что пористая структура материалов SBA-15, модифицированная радикальным декором, позволяет осуществлять тонкую настройку их функциональных свойств и объединять их с функциями кубита, используя внедрение гостевых молекул, взаимодействия "хозяин-гость", а также свойства молекулярного сита. При этом, для минимизации сокращения времени релаксации, в качестве гостевых молекул предпочтительны соединения, не обладающие ядерным спином, так как заполнение каналов SBA-15, например, молекулами, переносящими протоны, может привести к сокращению времени релаксации из-за диффузии ядерного спина.

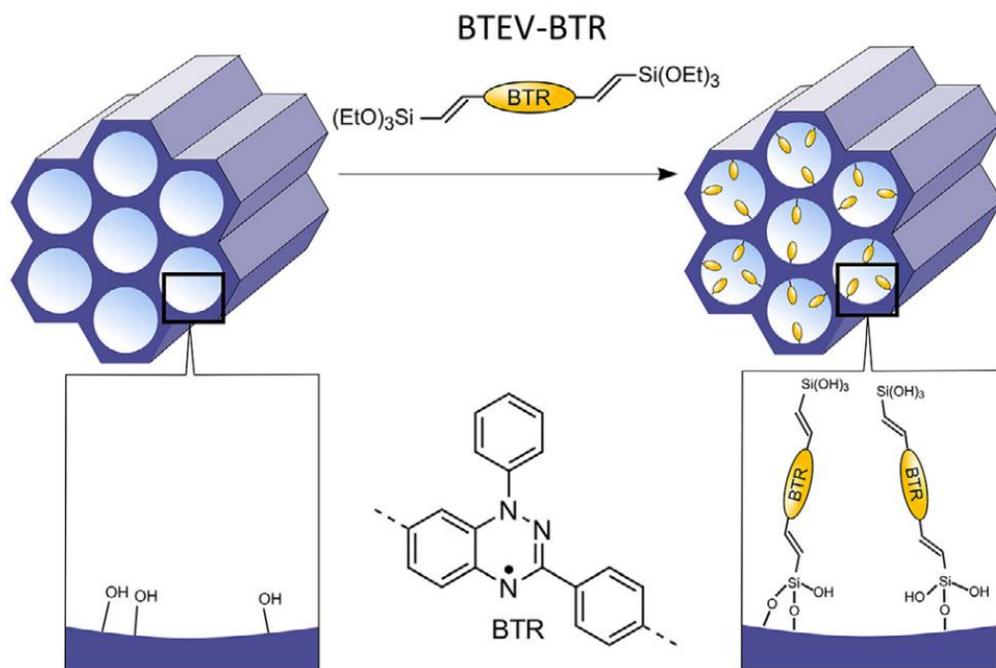


Рисунок 10. Схема иммобилизации радикалов BTR внутри пор фазы-хозяина SBA-15.

Экспериментальные данные, полученные с использованием импульсного электронного парамагнитного резонанса, свидетельствуют о возможности эффективной спиновой манипуляции радикалами Блаттера. На рисунке 11а показана зависимость электронной намагниченности от времени, демонстрирующая осцилляции (нутации) с большим количеством периодов, где каждый полный период соответствует повороту намагниченности на  $360^\circ$ . Проведение экспериментов при нескольких значениях затухания микроволновой мощности показало, что частота осцилляций, как видно из преобразования Фурье на рисунке 11б, линейно зависит от величины приложенного СВЧ-поля (рисунок 11с). Данный результат подтверждает возможность эффективного управления спиновым состоянием радикалов Блаттера и указывает на их перспективность для применения в квантовых вычислениях и обработке информации.

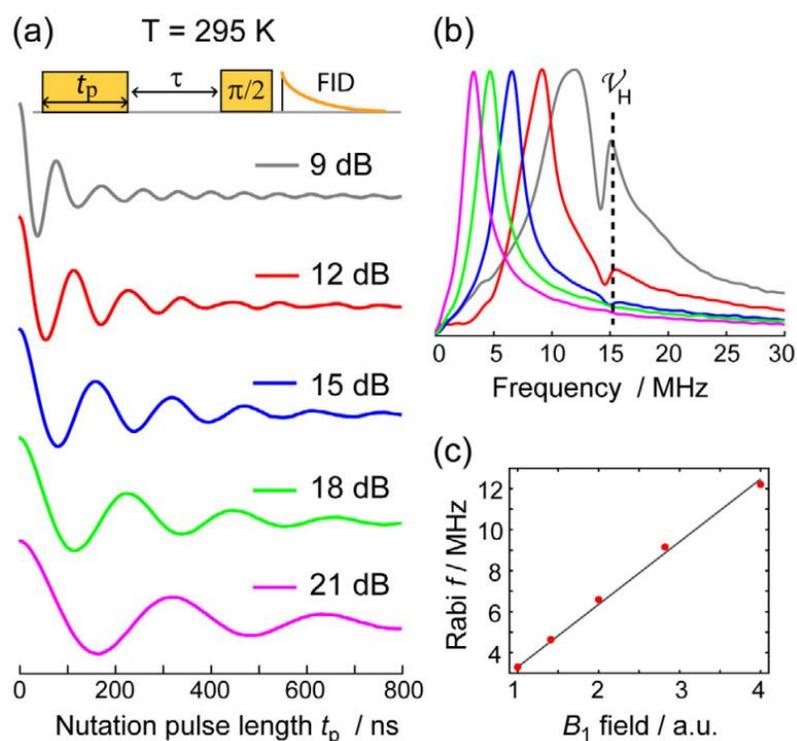


Рисунок 11. Эксперимент по квантовой манипуляции при комнатной температуре; а) использованная последовательность импульсов и колебания Раби, измеренные при пяти значениях мощности СВЧ; б) спектры Фурье-преобразования данных, показанных на (а), пик  $V_H$  возникает из-за слабых электронно-ядерных взаимодействий (ESEEM) с собственными протонами радикала и исчезает при меньших значениях мощности СВЧ; в) частота Раби  $f$  в зависимости от нормализованной амплитуды поля  $B_1$ .

В рамках исследований, направленных на разработку перспективных платформ для реализации спиновых кубитов, предложено использовать мезопористые кремниевые материалы с привитыми радикалами Блаттера, например, гибридный материал SBA-15. Было установлено, что наблюдаемое время декогеренции спина электрона (время фазовой памяти,  $T_m$ ) является достаточным для выполнения квантовых операций даже при комнатной температуре. В частности, максимальное значение  $T_m$ , равное 2.3 мс, было получено для образца с наименьшей

концентрацией радикалов. При этом, наблюдаемая в серии образцов тенденция указывает на возможность дальнейшего увеличения значения  $T_m$  при оптимизации структуры и состава материала, однако, при этом необходимо учитывать компромисс между интенсивностью сигнала и значением  $T_m$ . Стоит отметить, что полученное значение  $T_m = 2.3$  мс более чем в два раза превосходит соответствующие значения для кубитов на основе ванадила и несколько превышает значения, характерные для медленно релаксирующих радикалов, таких как ТАМ. Важным итогом исследования стало наблюдение, согласно которому столь высокие значения  $T_m$  обусловлены не только природой радикала Блаттера, но также, что не менее важно, и отсутствием ядерного спина в материале SBA-15. Эти результаты подтверждают перспективность использования мезопористых кремниевых материалов, модифицированных радикалами Блаттера, для создания кубитов для квантовых вычислений.

Еще один спектр возможных применений радикалов Блаттера связан с областью фототермической конверсии.<sup>71</sup> Было показано, что в дирадикалах определенного строения реализуется четыре электронных состояния, возникающих в результате электронного конфигурационного смешивания между состояниями с открытой оболочкой и ионными конфигурациями с замкнутой оболочкой (рисунок 12). Это конфигурационное смешивание приводит к специфическим особенностям электронных свойств, и может быть использовано для эффективной фототермической конверсии,<sup>72</sup> суть которой заключается в том, что поглощенная дирадикалами энергия света может быть эффективно преобразована в тепло основного состояния посредством процесса, опосредованного коническими пересечениями состояний. Конические пересечения, являющиеся результатом специфического взаимодействия между четырьмя низкоэнергетическими электронными состояниями в бирадикалах, представляют собой уникальную особенность дирадикальных систем, обуславливающую возможность их применения в фотодинамической терапии.

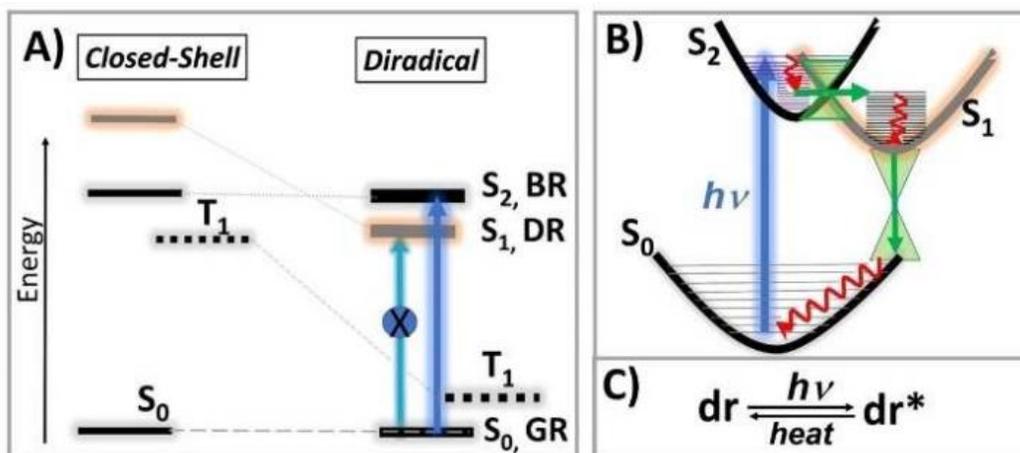


Рисунок 12. (А) Четыре энергетически лежащих электронных состояния дирадикалов и их эволюция с конфигурационным смешиванием с закрытой оболочкой. (В) Основные фотофизические события в дирадикалах между основными электронными состояниями: синяя стрелка - поглощение света; красные стрелки - колебательная релаксация, а зеленые стрелки - для конических пересечений (CI). (С) Процесс фотопревращения света в тепло (дирадикалы).

В радикалах Блаттера реализуется эффективная делокализация спиновой плотности, им присущи узкие электрохимические окна и низкая энергия электронного возбуждения, в связи с чем они являются подходящими объектами для молекулярного дизайна эффективных фототермических конвертеров.<sup>73</sup> В целях создания и изучения последних был осуществлен синтез серии бирадикалоидов Блаттера (BDB и ВТВ, рисунок 13), различающихся энергией внутримолекулярного обменного взаимодействия и, при этом, имеющих необходимое относительное расположение на энергетической шкале возбужденных состояний ( $GR < DR < BR$ ). Проведенные комплексные фотофизические исследования, а также тестирование фототермической конверсии полученных бирадикалоидов, показали их высокую эффективность, достигающую 77%, что является одним из лучших результатов для органических материалов данного класса.<sup>74</sup>

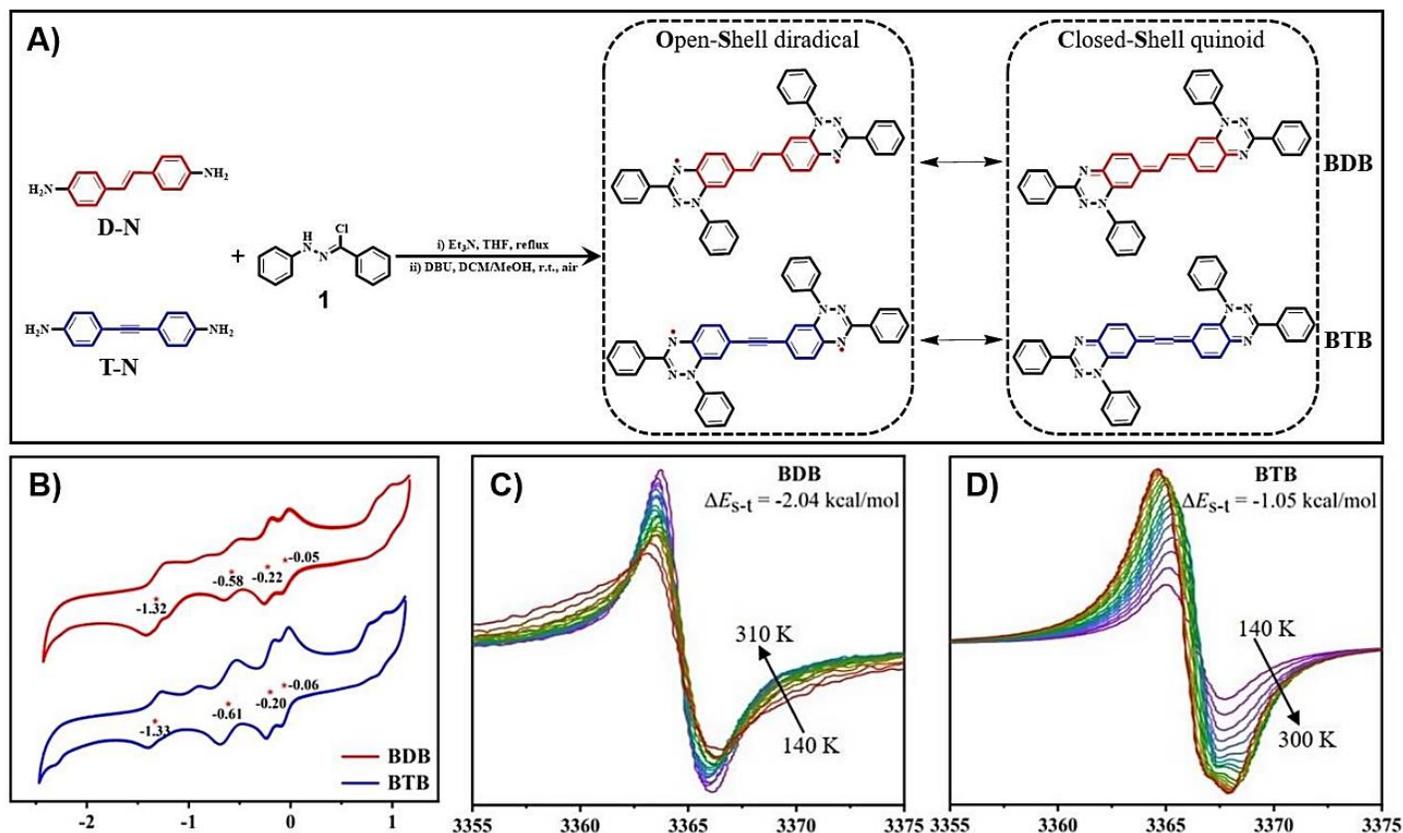


Рисунок 13. (A) Синтез и резонансные структуры BDB и BTB; (B) Циклические вольтамперограммы BDB и BTB; (C) и (D) Спектры ЭПР твердых растворов BDB и BTB в бензофеноне при варьировании температуры.

### Заключение к литературному обзору

1,4-Дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ильные радикалы обладают высокой стабильностью при обычных условиях, а также в условиях многих химических реакций. Этим обусловлены большое разнообразие разработанных способов синтеза радикалов данного класса, возможность получения широкого круга радикалов Блаттера. Особо стоит отметить возможность получения летучих соединений, способных переноситься через паровую фазу с последующим осаждением на различных поверхностях с образованием парамагнитных пленок. Кроме того, многие радикалы Блаттера будучи электрон-дефицитными органическими парамагнетиками восстанавливаются и окисляются обратимо. В совокупности все перечисленное

открывает возможность применения радикалов Блаттера в качестве строительных блоков при конструировании материалов для электроники и спинтроники.

Подводя итог обобщению литературных данных, можно сказать, что химия радикалов Блаттера достаточно хорошо развита, что позволяет получать самые разнообразные их полифункциональные производные. Вместе с тем, мы обратили внимание, что число синтезированных парамагнетиков данных классов, содержащих атомы фтора относительно невелико. В связи с этим, мы посчитали целесообразным провести поисковое исследование, направленное на получение полифторированных триазиринов, изучение присущих им свойств и корреляций. На наш взгляд, выбранная область исследований перспективна, поскольку, как мы полагали, будет способна вывести на новый класс фторированных парамагнитных субстратов, требующих изучения возможных сфер их применения.

## **Глава 2. Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции (обсуждение результатов)**

Вследствие повышенного интереса к 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильным радикалам, их химия активно развивается, что обеспечило получение широкого ряда функционализированных производных. Вместе с тем анализ литературы показывает, что в настоящее время мало примеров синтеза и изучения триазинильных радикалов, содержащих фторированные заместители. Единичны работы, в которых исследованы физико-химические свойства фторированных и полифторированных 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-илов, обсуждается влияние введения фторированных заместителей на молекулярную и кристаллическую структуру радикалов, присущие им магнитно-структурные корреляции. Поскольку введение атомов фтора в радикалы Блаттера может оказывать значительное влияние на характер межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, на магнитные свойства парамагнитных материалов, задачей данной работы являлось разработка эффективных методов синтеза фторированных и полифторированных 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, изучение их физико-химических и химических свойств, магнитных характеристик, особенностей молекулярной и кристаллической структуры и установление магнитно-структурных корреляций.

## 2.1 Синтез фторированных и полифторированных триазинильных радикалов

### 2.1.1 Синтез фторированных триазинильных радикалов

Синтез 1-(3,4-дифторфенил)- (**110a**) и 1-(2,4-дифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (**110b**) был осуществлен по классической схеме, включающей *in situ* окисление соответствующих амидразонов **111a,b**, что приводило к образованию промежуточных 1,2,4-триазабутадиенов **112a,b**. Последующая электроциклическая реакция замыкания кольца приводила к формированию бензотриазиновых производных, которые затем окислялись до целевых 1,2,4-бензотриазинильных радикалов **110a,b** (Схема 22). Исходные амидразоны **111a,b** были получены в результате реакции соответствующих арилгидразинов **113a,b** с *N*-фенилбензимидазолхлоридом. Амидразоны **111a,b**, ввиду их ограниченной стабильности, подвергались последующим реакциям без выделения. Выходы целевых радикалов **110a,b** были умеренными, что обусловлено протеканием побочных реакций при синтезе амидразонов **111a,b**, поскольку гидразиногруппа может атаковать как через  $\alpha$ -, так и через  $\beta$ -атом азота, приводя к образованию побочных продуктов **114a,b** и **115a,b**. Аналитически чистые образцы 1,2,4-бензотриазинильных радикалов **110a,b** были получены с использованием метода колоночной хроматографии на силикагеле, с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметана ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и *n*-гептана (1:3). Оба синтезированных 1,2,4-бензотриазинильных радикала были всесторонне изучены как в растворе, так и в твердом состоянии.

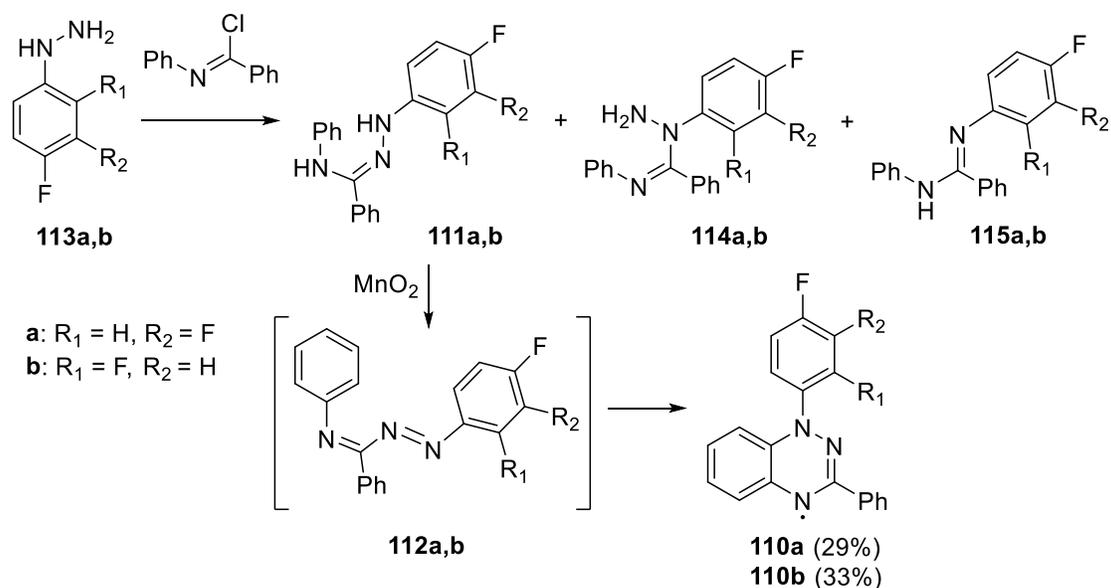


Схема 22. Синтез 1-(3,4-дифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ила (**110a**) и 1-(2,4-дифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ила (**110b**).

### 2.1.2 Синтез перфторированных триазинильных радикалов

Синтез 1-(2,3,4-трифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (**116a**) и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (**116b**) был осуществлен с применением эффективного подхода, предполагающего окисление *in situ* полученных амидразонов **117a,b** с использованием диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ) (Схема 23). Выбор данного метода обусловлен удовлетворительными выходами целевых парамагнетиков, воспроизводимостью каждой стадии, доступностью исходных реагентов. Промежуточные амидразоны **117a,b** были синтезированы двумя альтернативными способами. Первый способ включал реакцию соответствующих арилгидразинов **118a,b** с *N*-фенилбензимидазилхлоридом. Как известно из предыдущих исследований, в результате этой реакции образуется смесь продуктов, из которой выделение целевых амидразонов является затруднительным из-за их высокой лабильности. Учитывая это, продукт реакции подвергали лишь частичной очистке и сразу же использовали в реакции окисления с  $\text{MnO}_2$ . В результате, были

получены целевые парамагнитные радикалы **116a,b** с приемлемыми выходами (примерно 35% от исходных гидразинов). Альтернативный подход к получению амидразонов включал реакцию арилгидразинов **118a,b** с бензоилхлоридом с образованием соответствующих гидразидов **119a,b**. Последние путем реакции с тионилхлоридом ( $\text{SOCl}_2$ ) затем превращали в *N'*-фенилбензогидразоноилхлориды **120a,b**, которые затем вводили в реакцию с анилином, что давало целевые амидразоны **117a,b**. Окисление последних приводило к образованию 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов **116a,b** с выходами ~24% в расчете на исходные гидразиды. Таким образом, первый метод оказался более эффективным для синтеза полифторированных радикалов **116a,b**. Аналитически чистые образцы 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-илов **116a** и **116b** были получены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметана ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и *n*-гептана (1:1). Радикалы представляют собой черные объемные кристаллы с зеленоватым блеском. Оба синтезированных радикала были всесторонне исследованы с использованием комплекса физико-химических методов, как в растворе, так и в твердом состоянии. Эти исследования позволили установить их структуру, электронные свойства, стабильность и реакционную способность.

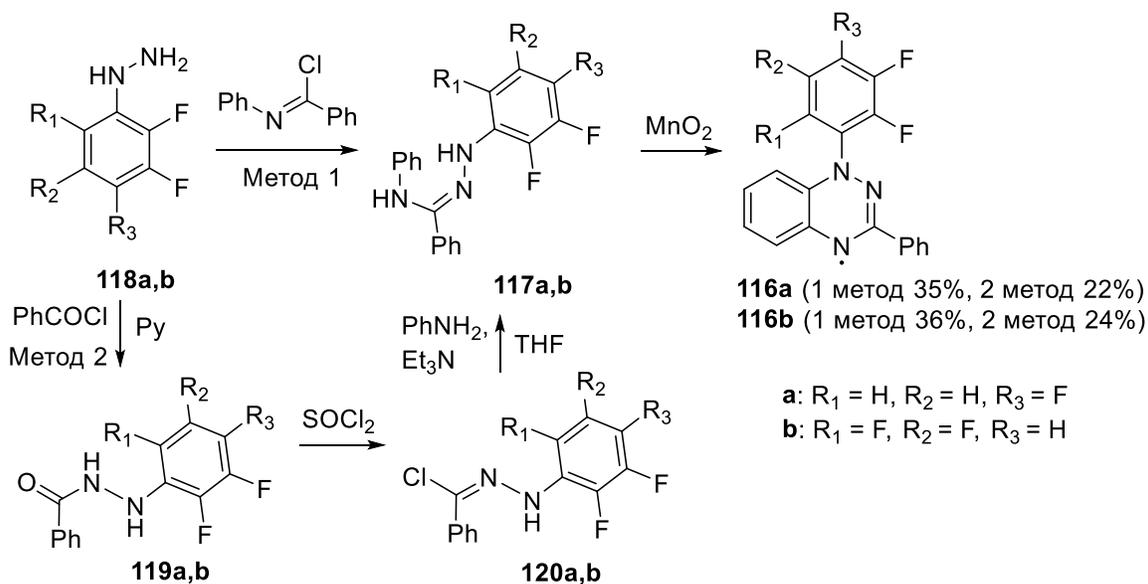


Схема **23**. Синтез 1-(2,3,4-трифторфенил)-(**116a**) и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*]-[1,2,4]триазин-4-ила(**116b**).

Синтез 1-(2,3,6-трифторфенил)- (**121a**), 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)- (**121b**) и 1-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)-3-(4-фторфенил)-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (**121c**) был осуществлен с применением широко распространенного подхода, основанного на окислительной циклизации соответствующих амидразонов. В качестве окислителя использовался  $MnO_2$ , который, как было установлено, является наиболее эффективным для данного типа превращений. Другие окислители, такие как оксид кобальта (II,III) ( $Co_3O_4$ ), оксид ртути(II) ( $HgO$ ), периодат натрия ( $NaIO_4$ ) и другие, давали низкие выходы целевых продуктов. Применение диоксида марганца позволило достичь значительно более высоких выходов по сравнению с альтернативными методами окисления, такими как окисление воздухом в присутствии палладия на углеводе ( $Pd/C$ ) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU). Возможный механизм окислительной циклизации амидразонов был ранее описан в научной литературе и представлен на схеме 24.<sup>75</sup>

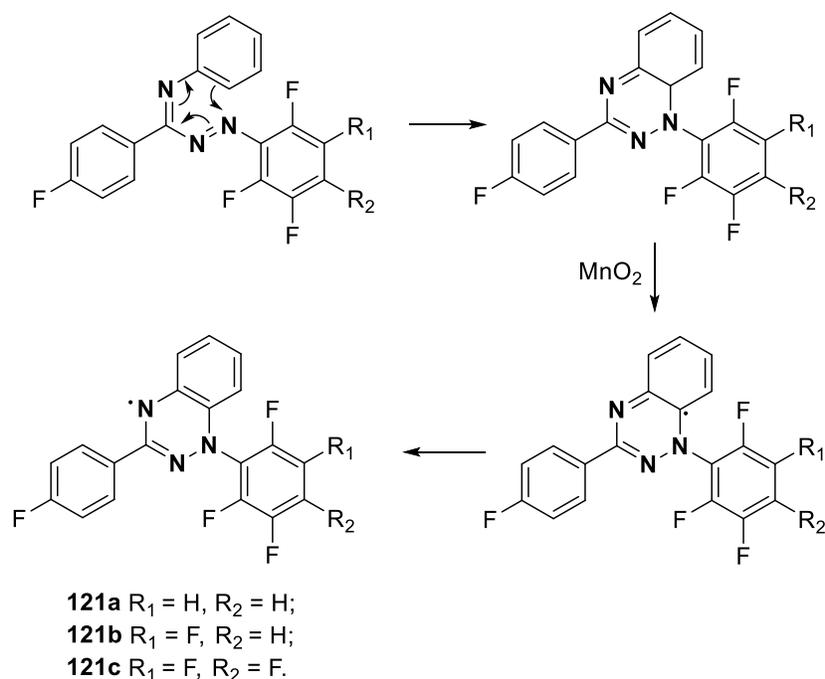


Схема 24. Предполагаемый механизм окислительной циклизации амидразонов.

Синтез исходных амидразонов **121a-c** осуществлялся посредством взаимодействия соответствующих арилгидразинов **123a-c** с 4-фтор-*N*-фенилбензимидазилхлоридом **124** (Схема 25). Как было отмечено ранее, данный метод приводит к образованию смеси продуктов, из которой выделение индивидуальных амидразонов **122a-c** является затруднительным, ввиду их низкой стабильности. По этой причине, полученную смесь, содержащую целевые амидразоны, использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Последующее окисление полученной смеси  $MnO_2$  приводило к образованию целевых радикалов с умеренными выходами, которые составляли около 40% от исходных гидразинов.

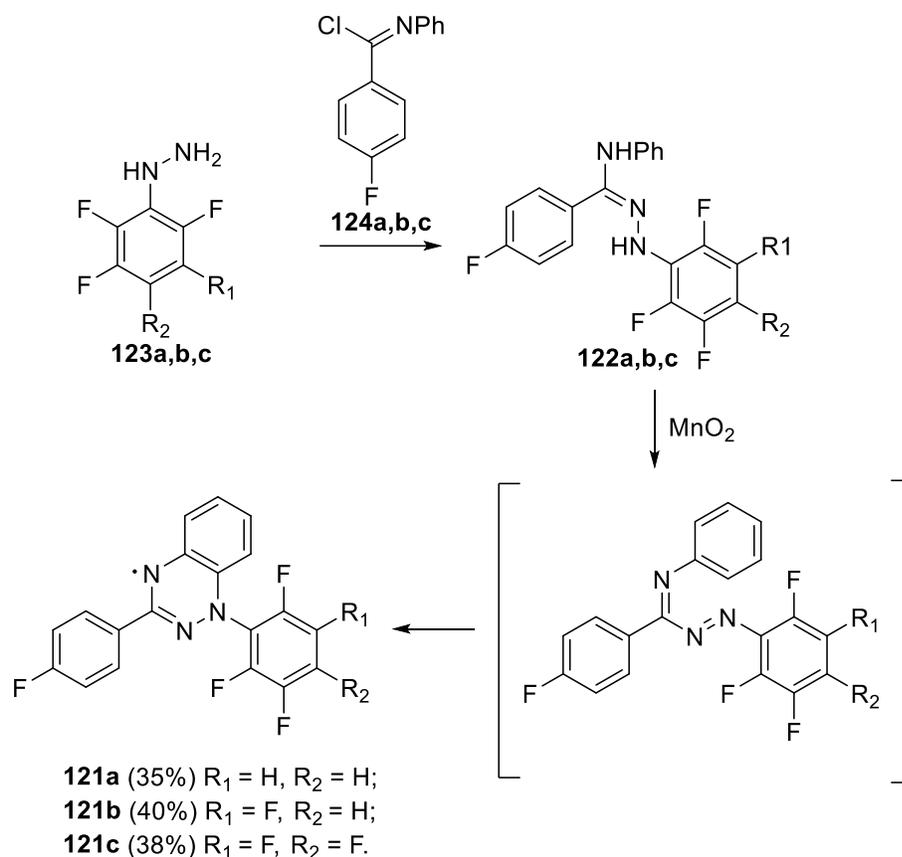


Схема 25. Синтез радикалов 1-(2,3,6-трифторфенил)- (121a), 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)- (121b) и 1-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)-3-(4-фторфенил)-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-илов (121c).

Для получения химически чистых образцов, перфторированных 1,2,4-бензотриазинильных радикалов, применяли метод колоночной хроматографии на силикагеле с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметана и н-гексана. Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа выращивали из системы  $CH_2Cl_2$ /н-гексан в объемном соотношении 5:1. Попытки вырастить монокристаллы из систем ацетон/гексан, ацетон/гептан, хлороформ, спирт, спирт/вода, дихлорметан/циклогексан не привели к успеху. В системе  $CH_2Cl_2$ /н-гептан удавалось получать лишь мелкие порошкообразные кристаллы. Все три перфторированных 1,2,4-бензотриазинильных радикала **121a**, **121b** и **121c** представляли собой черные

объемные кристаллы с зеленоватым блеском, которые были всесторонне изучены как в растворе, так и в твердом состоянии.

Для синтеза целевого радикала 1-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила (**125**) был использован метод окисления соответствующего амидразона **126** диоксидом марганца. Данный окислитель показал максимальную эффективность в ряду испытанных, но позволил получить новый перфторированный радикал с выходом только 5% (Схема 26). Синтез исходного амидразона **126** включал реакцию арилгидразина **127** с бензоилхлоридом с образованием соответствующего гидразида **128**. Последний путем реакции с тионилхлоридом (SOCl<sub>2</sub>) был затем превращен в *N'*-фенилбензогидразиноилхлорид **129**, который при взаимодействии с анилином приводил к образованию целевого амидразона **126**. Последующее окисление амидразона **126** диоксидом марганца приводило к целевому радикалу **125** с выходом 5% от исходного гидразида **128**. Аналитически чистый образец 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила **125** был получен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметана и *n*-гептана (2:1). Целевой радикал представлял собой черные объемные кристаллы.

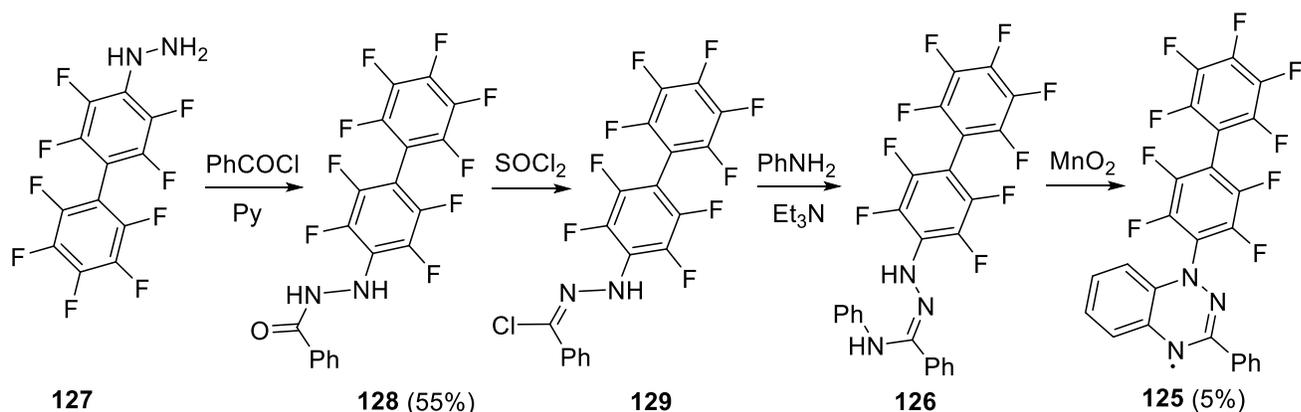


Схема 26. Синтез радикала 1-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила (**125**).

### 2.1.3 Синтез 1,3-диарил-7-имино-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазинов

Введение атомов фтора в 1,3-дизамещенные бензо[*e*][1,2,4]триазинильные радикалы не только служит способом изменения присущих им электростатических потенциальных поверхностей, но и приводит к изменению их реакционной способности. Так, в процессе разработки методов получения полифторированных радикалов было обнаружено образование ранее не известных производных **130**. Взаимодействие  $MnO_2$  с амидразонами **131a** и **131b**, полученными *in situ* в результате реакции полифторированных бензогидразоноилхлоридов **132a**, **b** с анилином (взятым в избытке), требовало продолжительного перемешивания реакционной смеси в течение 8-12 дней. В результате образовывались сложные по составу реакционные смеси темно-красного цвета, из которых удалось выделить 1-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)-*N*,3-дифенил-7-(фенилимино)-бензотриазинимин (**130a**) и 1-(пентафторфенил)-*N*-фенил-7-(фенилимино)-3-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-6-амин (**130b**) с выходами 16% и 20%, соответственно (Схема 27). Мониторинг реакции методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показал, что взаимодействие диоксида марганца с сырыми амидразонами **131a**, **b** приводит к образованию радикалов типа Блаттера в небольших количествах, очевидно, бензо[*e*][1,2,4]триазинилов **133a** и **133b**, которые затем полностью превращаются в конечные продукты **130a** и **130b**. Образование бензотриазиниминов **130a** и **130b** происходит в результате окисления промежуточных радикалов **133a** и **133b** с их последующим взаимодействием с двумя молекулами анилина по предложенному механизму (Схема 28). Увеличение количества анилина с 1.5 до 6 эквивалентов привело к некоторому увеличению выходов до 24% для **130a** и 29% для **130b**, но не оказало значительного влияния на время реакции. Более высоких выходов продуктов достичь не удалось, вероятно, из-за их лабильности: при хранении на воздухе в течение 3 месяцев соединения **130a** и **130b** полностью разлагались.

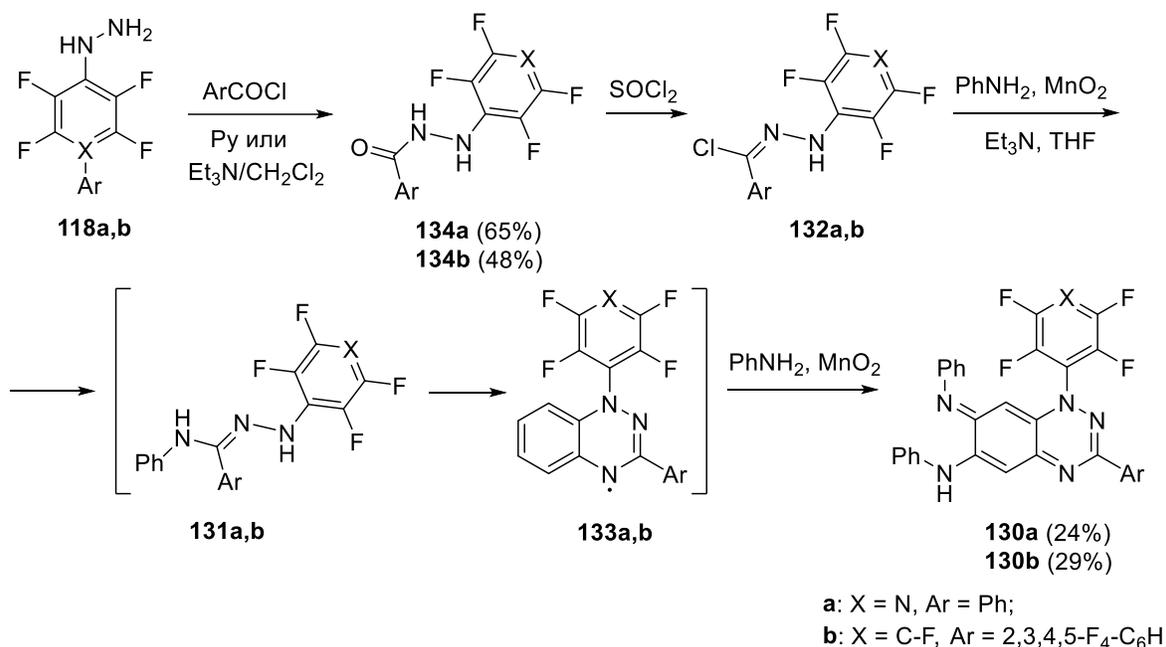


Схема 27. Синтез 1-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)-*N*,3-дифенил-7-(фенилимино)-**(130a)** и 1-(пентафторфенил)-*N*-фенил-7-(фенилимино)-3-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-6-амина **(130b)**.

Структуры синтезированных соединений **130a** и **130b** были подтверждены спектральными методами и методом РСА (рисунок 14). Рентгеновская дифракция показала, что **130a** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $C2/c$ . Две кристаллографически независимые молекулы **130a** имеют схожие длины связей и почти плоские фрагменты бензотриазинимина, но несколько отличаются вращением плоскостей полифторированных ароматических заместителей относительно плоскости гетероциклического ядра. Кроме того, в одной из независимых молекул тетрафторфенильный заместитель разупорядочен в двух положениях (рисунок 15). Соединение **130b** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $I2/a$ . В **130b** двугранный угол  $C12C7C6N3$ , равный  $17^\circ$ , заметно меньше, чем аналогичные углы  $C13C8C7N2$  (с тетрафторфенильным заместителем) в **130a**:  $25^\circ$  и  $30^\circ$ . Кроме того, тетрафторпиридильный заместитель в **130b** повернут на гораздо меньший угол  $C4C3N2N3$  в  $48^\circ$  по сравнению с

пентафторфенильным заместителем в **130a** с двугранным углом C27C26N3N2, равным 65° или 70° (рисунок 14). Хиноидная структура соединений подтверждается длинами связей C–N [C3–N4, 1.297(2) и 1.300(2) Å; C6–N1, 1.322(2) и 1.324(2) Å] для бензотриазинимина **130a** и [C16–N6, 1.299(2) Å; C13–N4, 1.322(2) Å] для производного **130b**; эти связи короче, чем C4–N5 и C17–N5 [1.353(2) Å] и, для сравнения, соответствующая связь C–N в радикале **139**, R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> [1.374(3) Å]. Кроме того, угол C3–N4–CPh [121.9° и 121.8°] для **130a** и C16–N6–CPh [120.9°] для **130b** типичны для sp<sup>2</sup>-гибридизованного атома азота. Отметим также, что длины связей N2–N3 в **130a** [1.375(2) и 1.374(2) Å] и **130b** [1.375(2) Å] являются промежуточными между соответствующими длинами связей N–N в пиразоле [1.366 Å] и неароматических плоских системах [1.401 Å].<sup>76</sup>

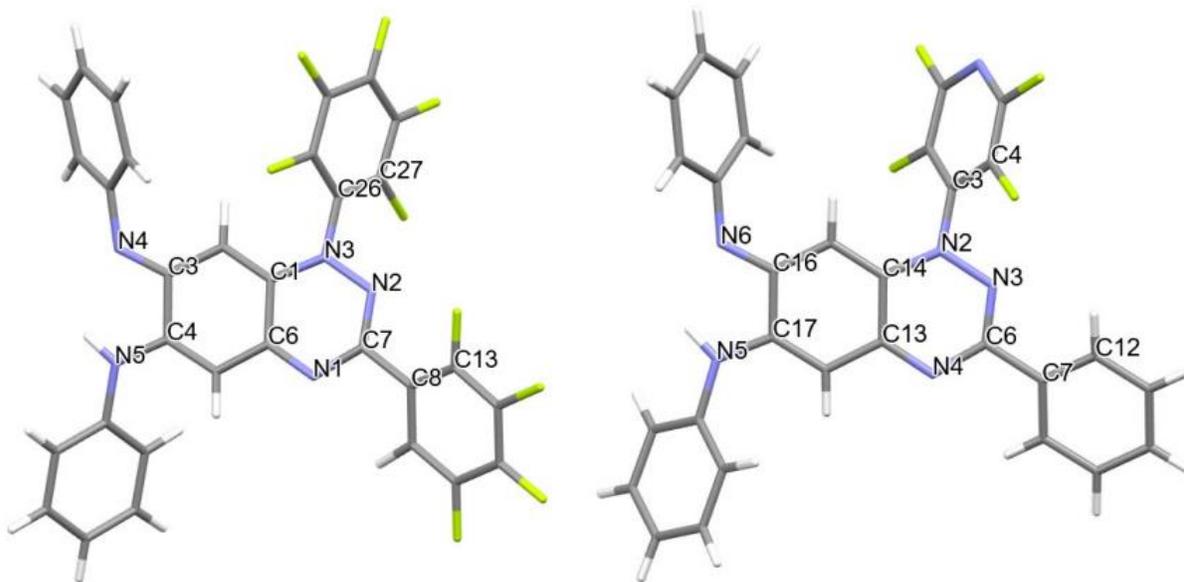


Рисунок 14. Молекулярная структура **130a** (одна из кристаллографически независимых молекул) и **130b** (параметры атомного смещения приведены с 50% вероятностью).

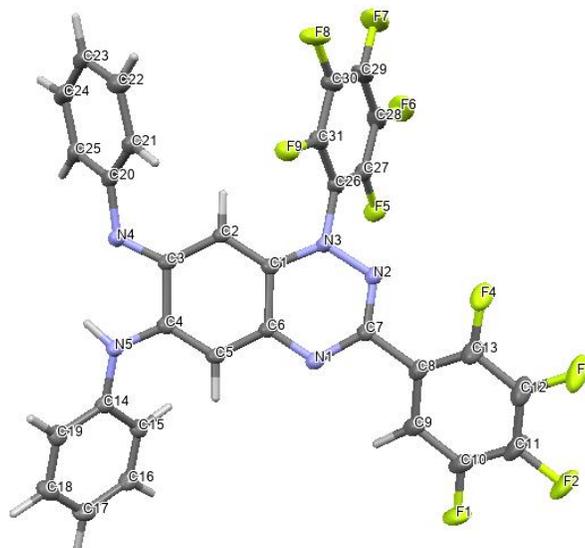


Рисунок 15. Молекулярная структура одной из кристаллографически независимых молекул в кристаллах **130a** со схемой нумерации (тепловые эллипсоиды атомов показаны с вероятностью 50%).

Образование бензотриазиниминов **130a** и **130b** можно объяснить окислением промежуточных радикалов Блаттера **130a** и **130b** до соответствующих бензо[*e*][1,2,4]триазин-7-онов **135a** и **135b**. Последние подвергаются региоселективному нуклеофильному присоединению анилина в положение С6, что приводит к образованию аддуктов **136a** и **136b**. Последующее окисление этих аддуктов дает продукты замещения **137a** и **137b**. Эти производные затем взаимодействуют с еще одной молекулой анилина через карбонильную группу, что приводит к образованию промежуточных соединений **138a** и **138b**, которые, в результате дегидратации, превращаются в конечные бензотриазинимины **130a** и **130b** (Схема 28).

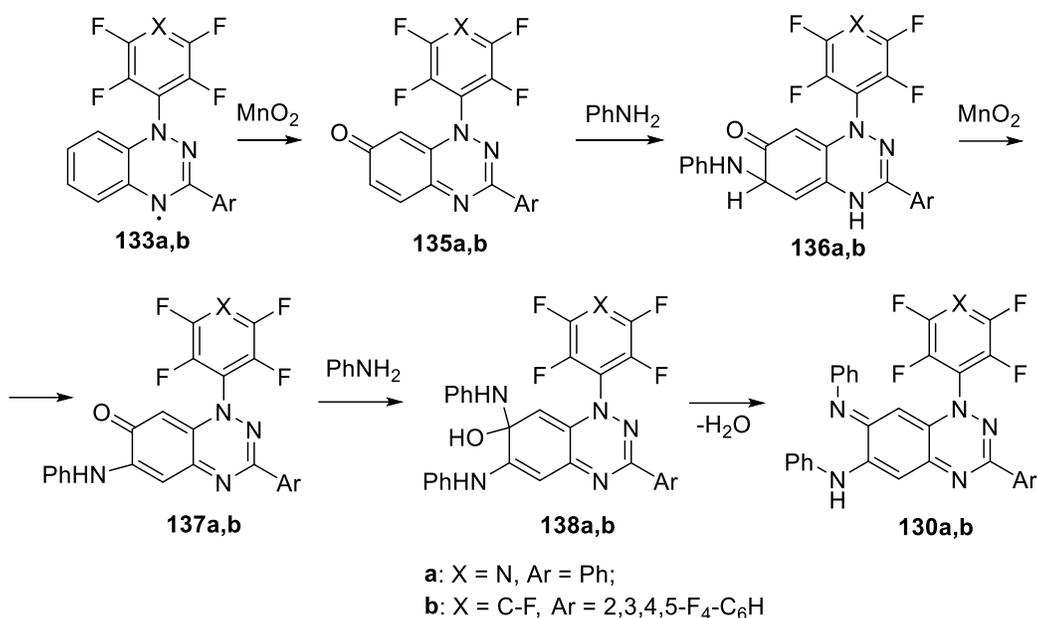


Схема 28. Механизм образования 1-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)-*N*,3-дифенил-7-(фенилимино)- (**130a**) и 1-(пентафторфенил)-*N*-фенил-7-(фенилимино)-3-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-6-амина (**130b**).

В качестве аргументов, подтверждающих предложенный механизм, можно привести следующие данные. Хорошо известно, что замещенные радикалы Блаттера могут подвергаться окислению с использованием диоксида марганца, в результате чего образуются соответствующие иминохиноны.<sup>77</sup> Эти промежуточные продукты, будучи электрофилами, способны вступать в реакции с различными нуклеофилами с региоселективным замещением атома водорода в положении C(6) (Схема 29).<sup>78</sup>

В исследуемой системе наличие электроноакцепторных заместителей в амидразонах **131a** и **131b** приводит к замедлению процесса их окислительной циклизации с образованием радикалов Блаттера **133a** и **133b**. В дальнейшем, эти радикальные интермедиаты подвергаются окислению и последующему взаимодействию с анилином, что приводит к формированию производных **137a** и **137b**. Важной особенностью данных соединений является их высокая электрофильность, которая обуславливает их способность к взаимодействию со второй молекулой анилина, в результате чего образуются целевые

бензотриазинимины **130a** и **130b**. Данный результат является неожиданным ввиду того, что, как было установлено в предыдущих исследованиях, попытки осуществления межмолекулярной конденсации первичных аминов, включая анилины, или активных метиленовых соединений с бензотриазинонами не увенчались успехом.<sup>79</sup> Полученные данные позволяют считать менее вероятным альтернативный механизм образования соединений **130a** и **130b**, который предполагал бы первичную атаку анилина на карбонильную группу с образованием соответствующего имида.

## 2.2 Циклическая вольтамперометрия 1,2,4-бензотриазинилов

Для определения электрохимических параметров процессов окисления и восстановления дифторированных 1,2,4-бензотриазиниловых радикалов **110a** и **110b** был использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимические измерения проводились в ацетонитрильном растворе с использованием дискового стеклоуглеродного электрода. В результате проведенных экспериментов было установлено, что радикалы **110a** и **110b** демонстрируют химически и электрохимически обратимые процессы окисления и восстановления (рисунок **13**), что характерно для 1,2,4-бензотриазиниловых радикалов.<sup>80</sup> Об этом свидетельствует проведенный нами анализ ЦВА-кривых окисления и восстановления, полученных при скоростях развертки потенциала 0.05–1.00 В/с (рисунки **16–18**)\*. Было показано, что для каждого процесса отношение токов в обратном и прямом пиках не зависит от скорости развертки потенциала и близко к 1.0 (химическая обратимость), а величина интервала между прямым и обратным пиками лежит в диапазоне 0.054–0.058 В и незначительно отличается от теоретического значения 0.059 В для электрохимически обратимых процессов<sup>81</sup>. Стоит отметить, что 1,2,4-бензотриазинил **110b** окисляется и восстанавливается при

---

\* Автор выражает благодарность к.х.н. Акыевой А.Я. и к.х.н. Сыроешкину М.А. (ИОХ РАН) за проведение электрохимических измерений.

более высоких потенциалах ( $E_{1/2 \text{ ox}} = 0.336 \text{ В}$  и  $E_{1/2 \text{ red}} = -0.766 \text{ В}$ ) по сравнению с производным **110a** (0.295 и  $-0.709 \text{ В}$ ).

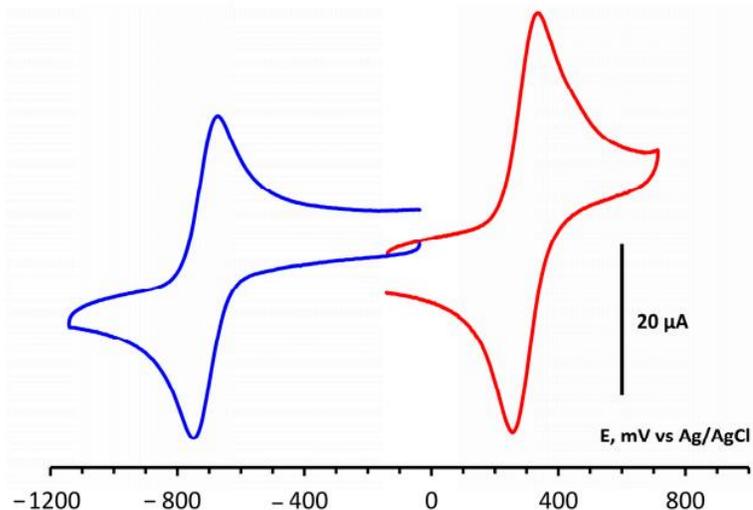


Рисунок 16. ЦВА-кривые окисления (красная) и восстановления (синяя) **110a** ( $3 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в  $0.1 \text{ М Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ .

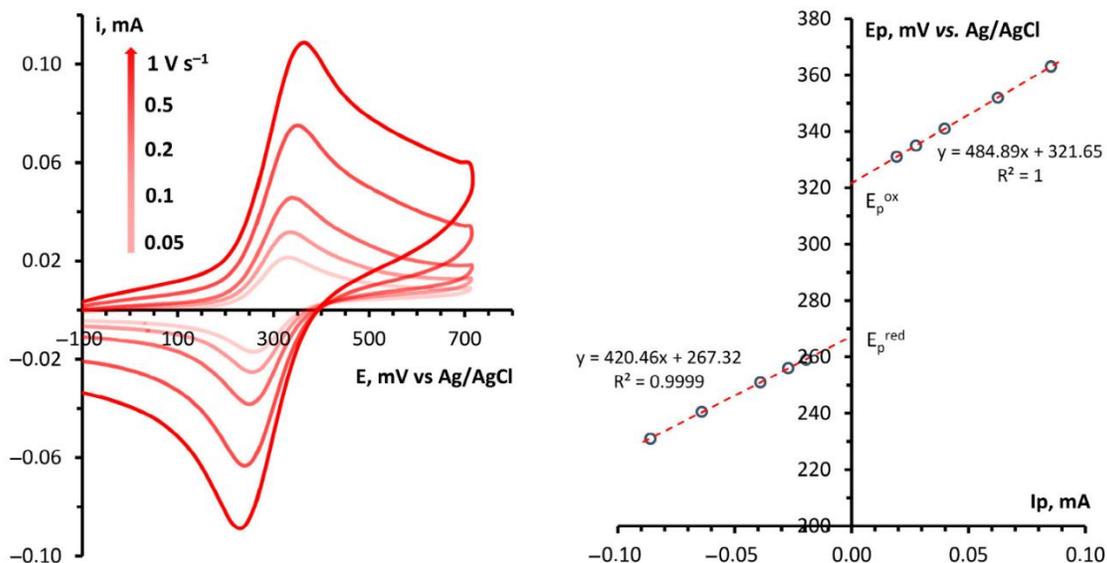


Рисунок 17. (слева) ЦВА-кривые окисления **110a** ( $3 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в  $0.1 \text{ М Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05,

0.10, 0.20, 0.50 и 1.00 В/с. (справа) Зависимости потенциалов пиков окисления и взаимного восстановления от тока на пике для соответствующих процессов.

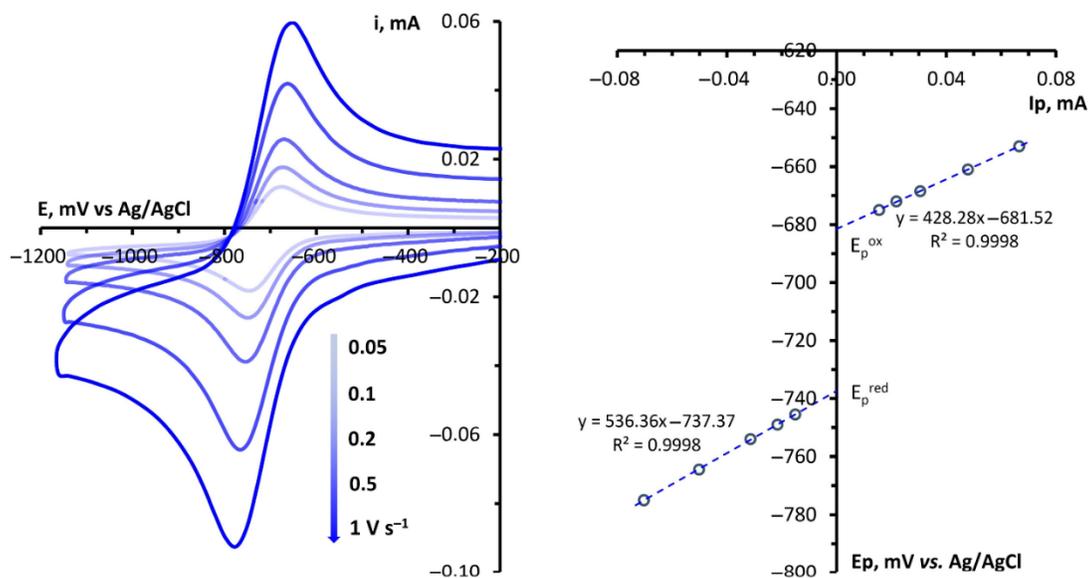


Рисунок 18. (слева) ЦВА-кривые восстановления **110a** ( $3 \times 10^{-3}$  М) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 и 1.00 В/с. (справа) Графики пиковых потенциалов восстановления и обратного окисления в зависимости от пикового тока для соответствующего процесса.

В рамках данного исследования проведен электрохимический анализ перфторированных 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов **116a** и **116b** с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерения проводились на дисковом стеклоуглеродном электроде в растворе ацетонитрила (MeCN). Результаты, полученные для радикалов **116a** и **116b**, представлены на рисунках 19-21 и 22-24 соответственно. Анализ полученных вольтамперограмм показал, что оба радикала демонстрируют обратимый характер окисления и восстановления, что свидетельствует об образовании стабильных катионных и анионных форм. Значения потенциалов полувольты ( $E_{1/2}$ ) для окисления радикалов **116a** и **116b** составили 362 мВ и 484 мВ соответственно, а для восстановления  $-728$

мВ и  $-682$  мВ. Наблюдаемые различия в значениях  $E_{1/2}$  соответствуют структурным различиям между радикалами **116a** и **116b**. В частности, радикал **116b** содержит четыре атома фтора, в то время как радикал **116a** – только три. В соответствии с общей закономерностью, электронодефицитные полифторированные редокс-активные молекулы характеризуются большими потенциалами окисления и меньшими потенциалами восстановления по сравнению с нефторированными аналогами, что и наблюдается в эксперименте.<sup>82</sup> Более значительное влияние за счет введения атомов фтора на потенциалы окисления объясняется существенным вкладом резонансной структуры четвертичного иминий-катиона в электронную структуру продукта окисления, в то время как продукт восстановления представляет собой анион, с отрицательным зарядом, локализованным на исходном радикальном центре (схема 29).

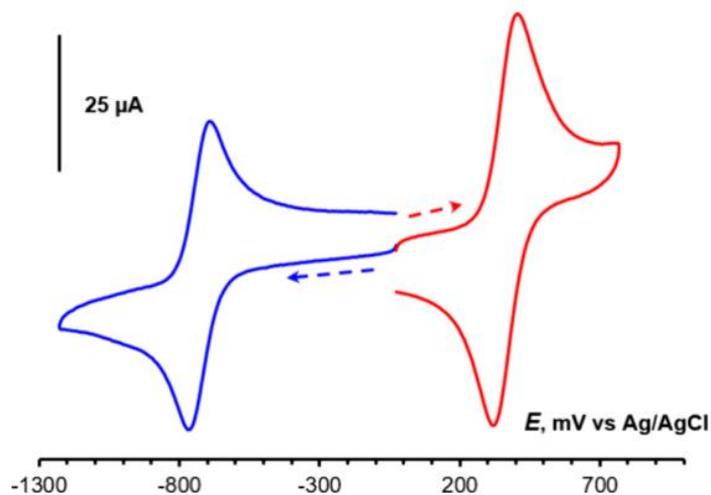


Рисунок 19. ЦВА-кривые восстановления (синяя) и окисления (красная) **116a** ( $3.5 \times 10^{-3}$  М) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на дисковом стеклоуглеродном электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

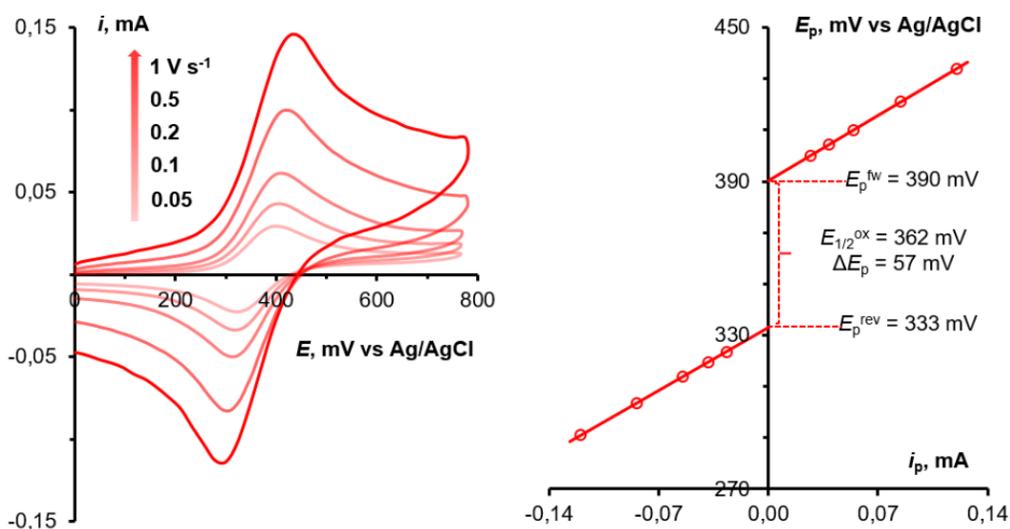


Рисунок 20. (слева) ЦВА-кривые окисления **116a** ( $C = 3.5 \cdot 10^{-3}$  М) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях сканирования потенциала 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 и 1.00 В/с. (справа) Графики прямого и обратного пиковых потенциалов в зависимости от пикового тока для соответствующего процесса.

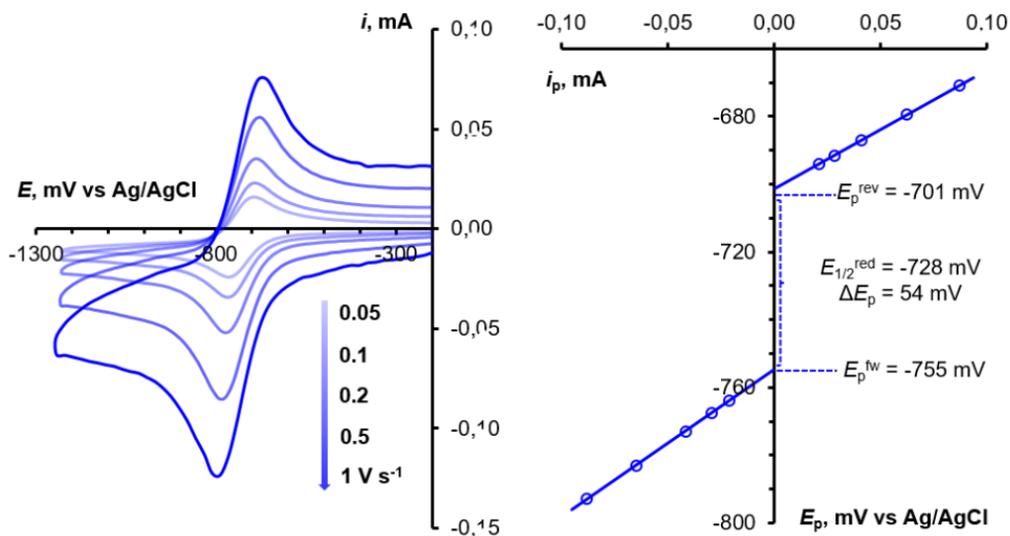


Рисунок 21. (слева) ЦВА-кривые восстановления **116a** ( $C = 3.5 \cdot 10^{-3}$  М) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях сканирования потенциала 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 и 1.00 В/с. (справа) Графики прямого

и обратного пиковых потенциалов в зависимости от пикового тока для соответствующего процесса.

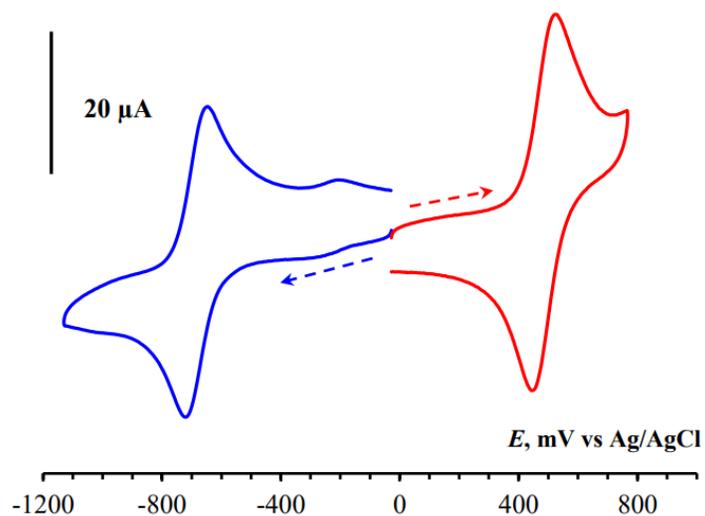


Рисунок 22. ЦВА-кривые окисления (красная) и восстановления (синяя) **116b** ( $C = 3.0 \cdot 10^{-3}$  M) в 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости сканирования потенциала 0.1 В/с.

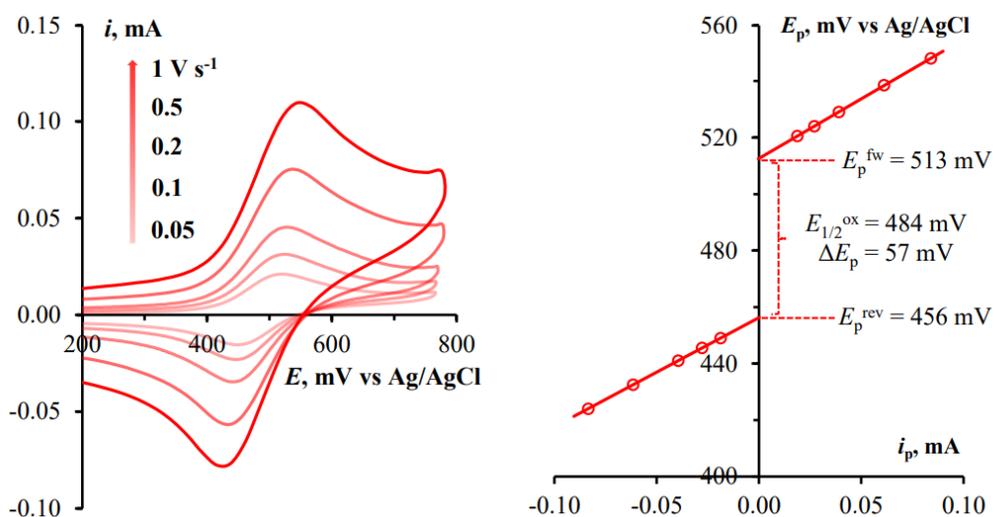


Рисунок 23. (слева) ЦВА-кривые окисления **116b** ( $C = 3.0 \cdot 10^{-3}$  M) в 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях сканирования потенциала 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 и 1.00 В/с. (справа) Графики прямого

и обратного пиковых потенциалов в зависимости от пикового тока для соответствующего процесса.

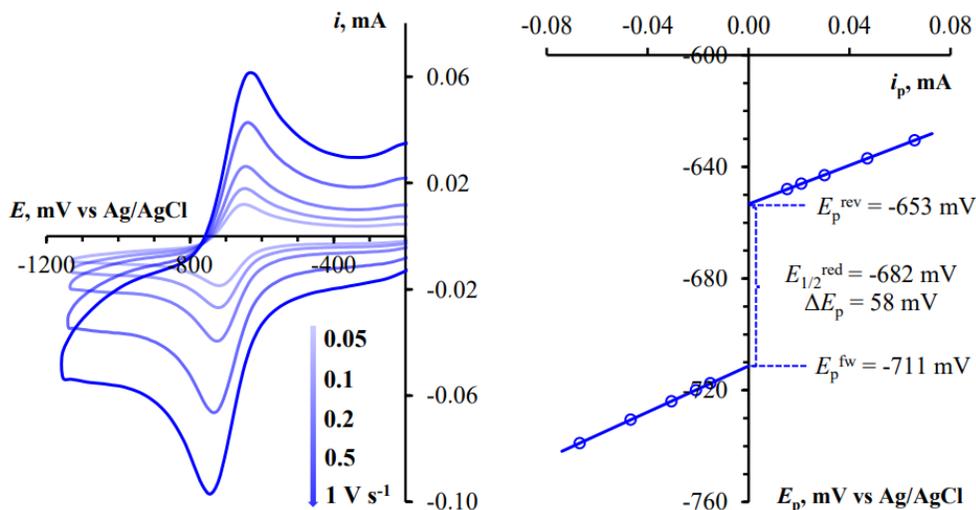


Рисунок 24. (слева) ЦВА-кривые восстановления **116b** ( $C = 3.0 \cdot 10^{-3}$  М) в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях сканирования потенциала 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 и 1.00 В/с. (справа) Графики прямого и обратного пиковых потенциалов в зависимости от пикового тока для соответствующего процесса.

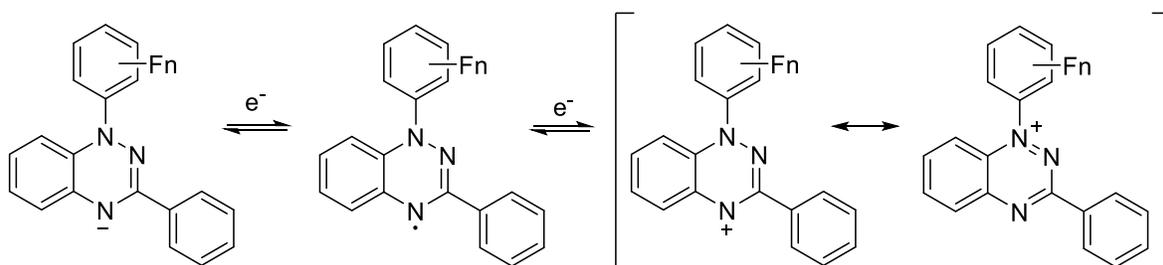
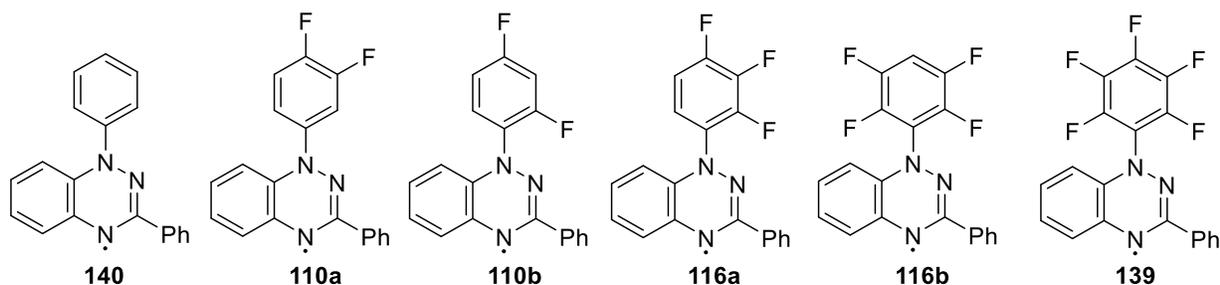


Схема 29. Процессы окисления и восстановления 1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-илов.

Таблица 1 суммирует полученные данные по окислительно-восстановительным потенциалам исследованных соединений **116a,b**, нефторированного радикала **140** и ди- и пентафторзамещенных радикалов **110a,b** и

**139.** Приведенные данные согласуются с общей тенденцией увеличения окислительного потенциала при введении атомов фтора. Напротив, влияние на восстановительный потенциал не столь выражено и изменяется немонотонно с увеличением числа атомов фтора. Нельзя здесь исключить и влияние растворителя; измерения проводились в дихлорметане и ацетонитриле, что может влиять на окислительно-восстановительные потенциалы.

Таблица 1. Полувольтные потенциалы обратимого окисления и восстановления 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-илов **110 a,b**, **116 a,b**, **139**, **140** полученные методом ЦВА на стеклоуглеродном дисковом электроде в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/MeCN или CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Радикал	Ar	$E_{1/2}^{ox}$ , V	$E_{1/2}^{red}$ , V
<b>140</b>	Ph	0.288 <sup>a</sup>	-0.864 <sup>a</sup>
<b>110a</b>	3,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	0.295 <sup>b</sup>	-0.709 <sup>b</sup>
<b>110b</b>	2,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	0.336 <sup>b</sup>	-0.766 <sup>b</sup>
<b>116a</b>	2,3,4-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -	0.362	-0.728
<b>116b</b>	2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H-	0.484	-0.682
<b>139</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -	0.565 <sup>a</sup>	-0.757 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/GC; <sup>b</sup> 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/MeCN/GC.

Кривые ЦВА для соединения **121a** полученного в ацетонитриле и диметилформамиде, показаны на рисунках **25** и **26**, а значения потенциалов в таблице 2. Видно, что все соединения в обеих средах восстанавливаются и окисляются

обратимо с пиковыми разностями потенциалов 63-69 мВ, что очень близко к теоретическому значению для полностью обратимого процесса (59 мВ).

В ряду соединений **121a-c** наблюдается уменьшение потенциалов восстановления; соответствующие значения составляют -954, -896 и -888 мВ в ацетонитриле и -952, -934 и -885 мВ в ДМФА. Различие между крайними значениями составляет 66–67 мВ, что соответствует изменению энергии реакции примерно на 6.4 кДж/моль или на ~1.5 ккал/моль. Очевидно, что слабое влияние фторированного заместителя на потенциал электрохимического восстановления связан с удаленным расположением фторированного фенильного цикла по отношению к редокс-центру. Напротив, можно ожидать увеличения окислительных потенциалов в ряду **121a-c**. Действительно, в ацетонитриле соответствующие значения потенциалов окисления равны 231, 270 и 278 мВ, в ДМФА – 240, 234 и 275 мВ. Различие в окислительных потенциалах соединений составляет 41-47 мВ, что эквивалентно ~4-4.5 кДж/моль или около 1 ккал/моль. Можно также обратить внимание на то, что природа растворителя (ДМФА или ацетонитрил) практически не влияет на окислительно-восстановительные потенциалы **121a** и **121c**, но несколько сильнее (с разницей потенциалов 36–38 мВ) влияет на **121b**.

Таблица 2. Потенциалы (в мВ относительно Ag/AgCl) прямых (fw) и обратных (rev) пиков вольтамперных кривых восстановления (red) и окисления (ox) радикалов **121a**, **121b** и **121c** на стеклоуглеродном электроде в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> / (MeCN или ДМФА), полученные путем аппроксимации зависимостей «потенциал пика – ток пика» к нулевому току для кривых, снятых при 25, 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ·с<sup>-1</sup>; разности потенциалов прямых и обратных пиков и потенциалы полуволн.

№	Растворитель	$E_{fw}^{p,red}$	$E_{rev}^{p,red}$	$\Delta E^{p,red}$	$E_{1/2}^{red}$	$E_{fw}^{p,ox}$	$E_{rev}^{p,ox}$	$\Delta E^{p,ox}$	$E_{1/2}^{ox}$
<b>121a</b>	MeCN	-989	-920	69	<b>-954</b>	263	199	64	<b>231</b>
	ДМФА	-984	-919	65	<b>-952</b>	274	207	67	<b>240</b>
	MeCN	-929	-862	67	<b>-896</b>	303	236	67	<b>270</b>

<b>121b</b>	ДМФА	-967	-900	67	<b>-934</b>	267	200	67	<b>234</b>
<b>121c</b>	MeCN	-919	-856	63	<b>-888</b>	312	245	67	<b>278</b>
	ДМФА	-918	-852	66	<b>-885</b>	308	242	66	<b>275</b>

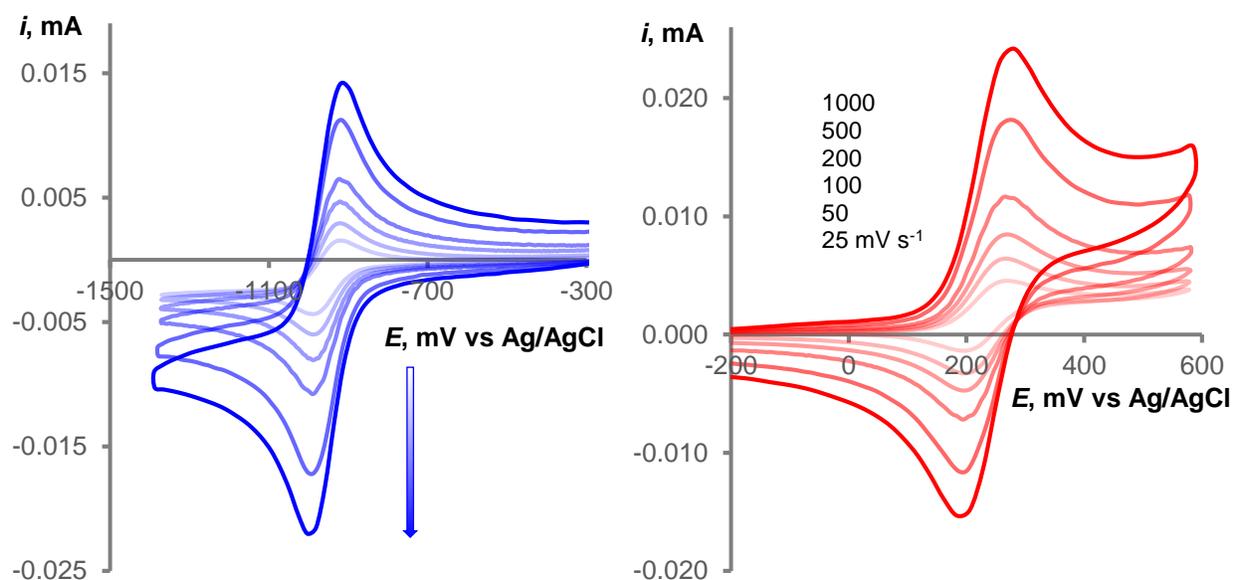


Рисунок 25. для соединения **121a** кривые ЦВА-восстановления (синяя) и окисления (красная)  $1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  **121a** в 0.1 М Bu $_4$ NPF $_6$ /MeCN на круглом стеклоуглеродном рабочем электроде ( $d = 1.7$  мм) при скорости наложения потенциала 100 мВ  $\cdot$  с $^{-1}$  (вверху) и 25, 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ  $\cdot$  с $^{-1}$  (внизу).

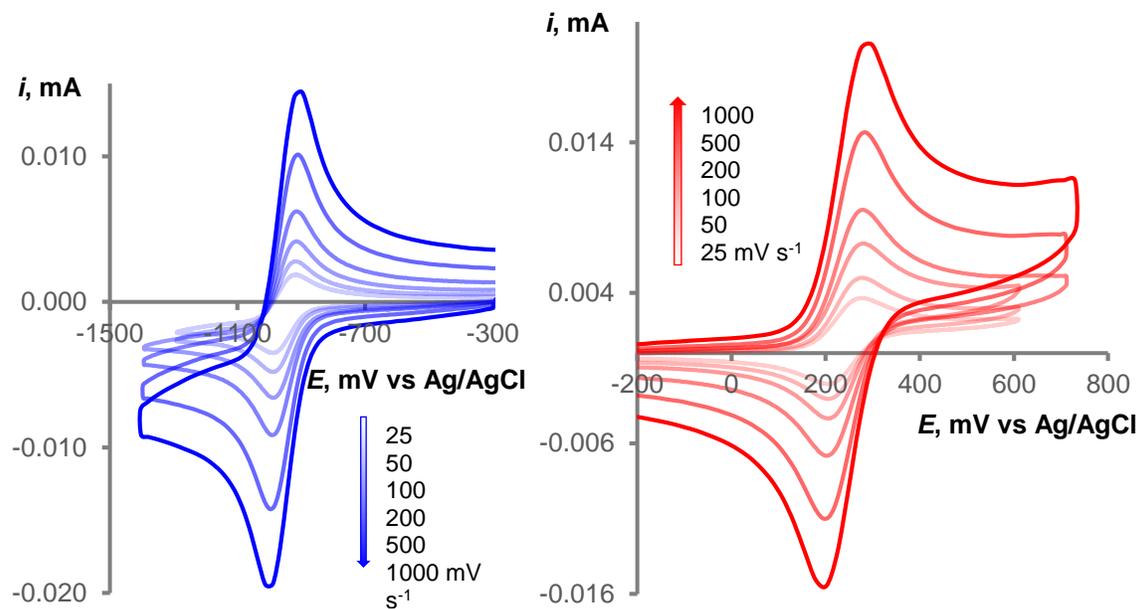


Рисунок 26. Для соединения **121a** кривые ЦВА-восстановления (синяя) и окисления (красная)  $1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  **121a** в 0.1 М Bu $_4$ NPF $_6$ /DMF на круглом стеклоуглеродном рабочем электроде ( $d = 1.7$  мм) при скорости приложения потенциала 100 мВ  $\cdot$  с $^{-1}$  (вверху) и 25, 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ  $\cdot$  с $^{-1}$  (внизу).

Электрохимическое поведение 0.1 М раствора производных бензотриазинимина **130a** и **130b** было исследовано методом ЦВА с Bu $_4$ NPF $_6$  в качестве фонового электролита (рисунки 27 и 28). Для обоих соединений циклические вольтамперограммы показывают, что восстановление происходит химически необратимо в две стадии: при  $-1035$  и  $-1878$  мВ для **130a** и при  $-1108$  и  $-1866$  мВ для **130b**. Окисление реализуется также химически необратимо: пик наблюдался при  $+826$  мВ для **130a** и  $+713$  для **130b**. Увеличение скорости сканирования до 1 В/с не выявило признаков обратимости. Во время циклирования оба пика восстановления хорошо воспроизводились; во время окисления пиковый ток падал с каждым циклом, и такое поведение может быть связано с образованием нерастворимого полимера во время окисления, который пассивирует поверхность электрода.

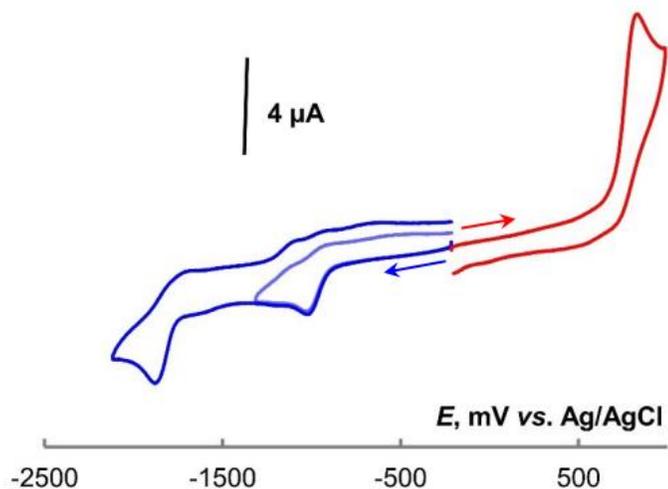


Рисунок 27. ЦВА-кривые ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  М) раствора **130a** в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{DMF}$  при скорости развертки потенциала 0.1 В/с (стрелки указывают направление сканирования).

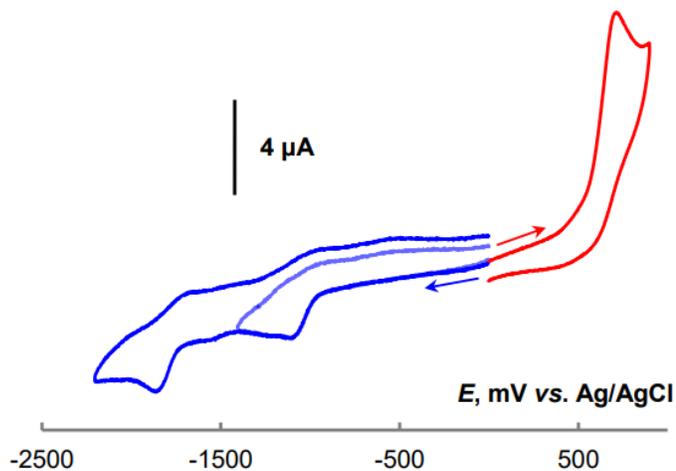


Рисунок 28. ЦВА-кривые ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  М) раствора **130b** в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{DMF}$  при скорости развертки потенциала 0.1 В/с (стрелки указывают направление сканирования).

## 2.3 ЭПР и УФ-видимая спектроскопия фторированных 1,2,4-бензотриазинилов

В рамках исследования свойств 1,2,4-бензотриазиниловых радикалов **110a** и **110b** были зарегистрированы их спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в толуоле при комнатной температуре. Разбавленные растворы радикалов **110a** и **110b** имеют спектры ЭПР, характерные для радикалов Блаттера (рисунки 29–31), имеющие вид мультиплетов, обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с тремя неэквивалентными ядрами  $^{14}\text{N}$ . Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и  $g$ -факторы, полученные путем моделирования экспериментальных спектров ЭПР и рассчитанные методом UPBE0/def2-TZVP, составили:  $a_{\text{N}(1)} = 0.73/0.57$ ,  $a_{\text{N}(2)} = 0.49/0.41$  и  $a_{\text{N}(4)} = 0.51/0.45$  мТл с  $g = 2.0040/2.0044$  в **110a** и  $a_{\text{N}(1)} = 0.72/0.57$ ,  $a_{\text{N}(2)} = 0.49/0.41$  и  $a_{\text{N}(4)} = 0.51/0.45$  мТл с  $g = 2.0040/2.0044$  в **110b**. Сравнение рассчитанных констант СТВ и распределения атомной спиновой плотности (по Малликену) для атомов азота показало отсутствие корреляции между этими параметрами, что может быть объяснено небольшим отклонением от планарности триазинового кольца. Такое отклонение приводит к различиям в гибридизации атомов азота и, как следствие, к различиям в заселенностях их атомных  $s$ -орбиталей.

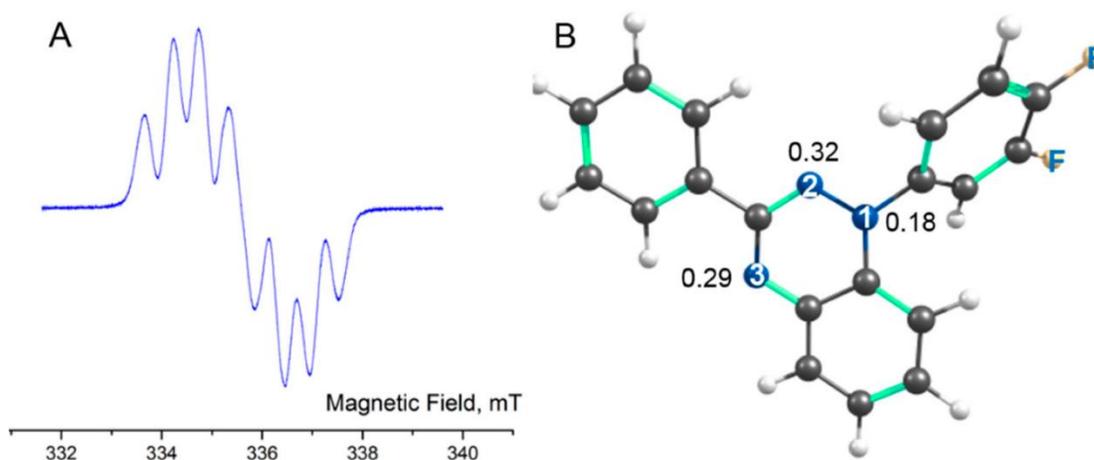


Рисунок 29. (А) Спектр ЭПР радикала **110a** в растворе толуола ( $\sim 10^{-5}$  М) при 298 К. (В) Оптимизированная структура **110a** с нумерацией атомов азота и значения спиновой плотности по Малликену.

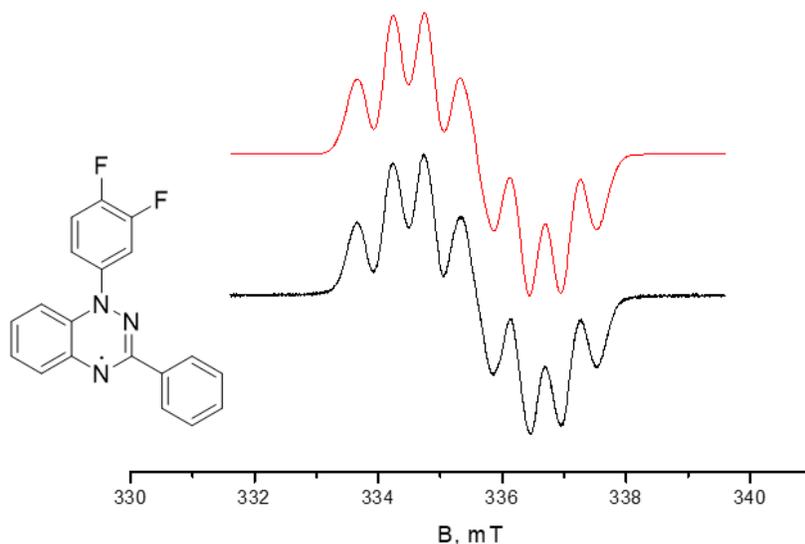


Рисунок 30. Спектр ЭПР радикала **110a** (черный) в растворе толуола ( $\sim 10^{-5}$  М) при 298 К и его симуляция (красный).

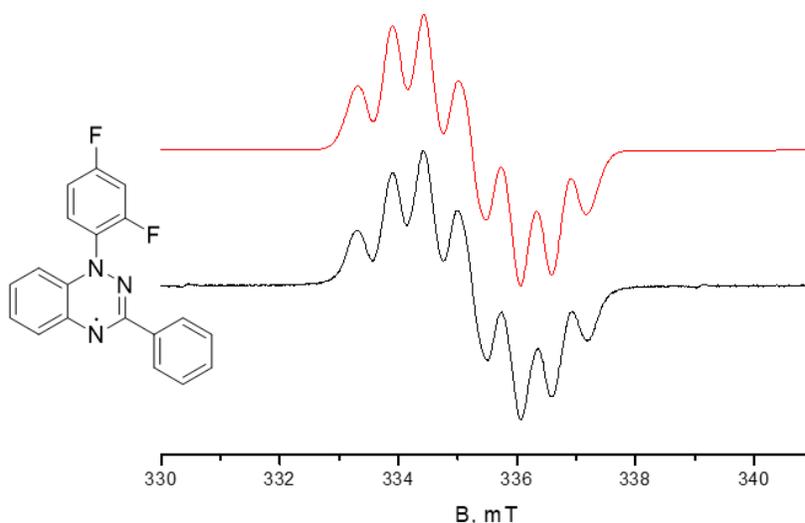


Рисунок 31. Спектр ЭПР радикала **110b** (черный) в растворе толуола ( $\sim 10^{-5}$  М) при 298 К и его симуляция (красный).

Электронные спектры поглощения 1,2,4-бензотриазинильных радикалов **110a** и **110b** были зарегистрированы в ацетонитриле при комнатной температуре (рисунки **32** и **33**). Оба парамагнитных соединения, **110a** и **110b**, демонстрируют интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой (УФ) области, с максимумами при 268 нм и 266 нм, соответственно. Полосы поглощения в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах характеризуются существенно меньшей интенсивностью. В частности, для радикала **110a** максимумы поглощения наблюдаются при 314 нм, 369 нм, 425 нм и 491 нм, а также присутствует плечо при ~540 нм. В спектре радикала **110b** максимумы поглощения расположены при 314 нм, ~326 нм, 367 нм, ~411 нм, ~454 нм, 486 нм и ~535 нм.<sup>83</sup>

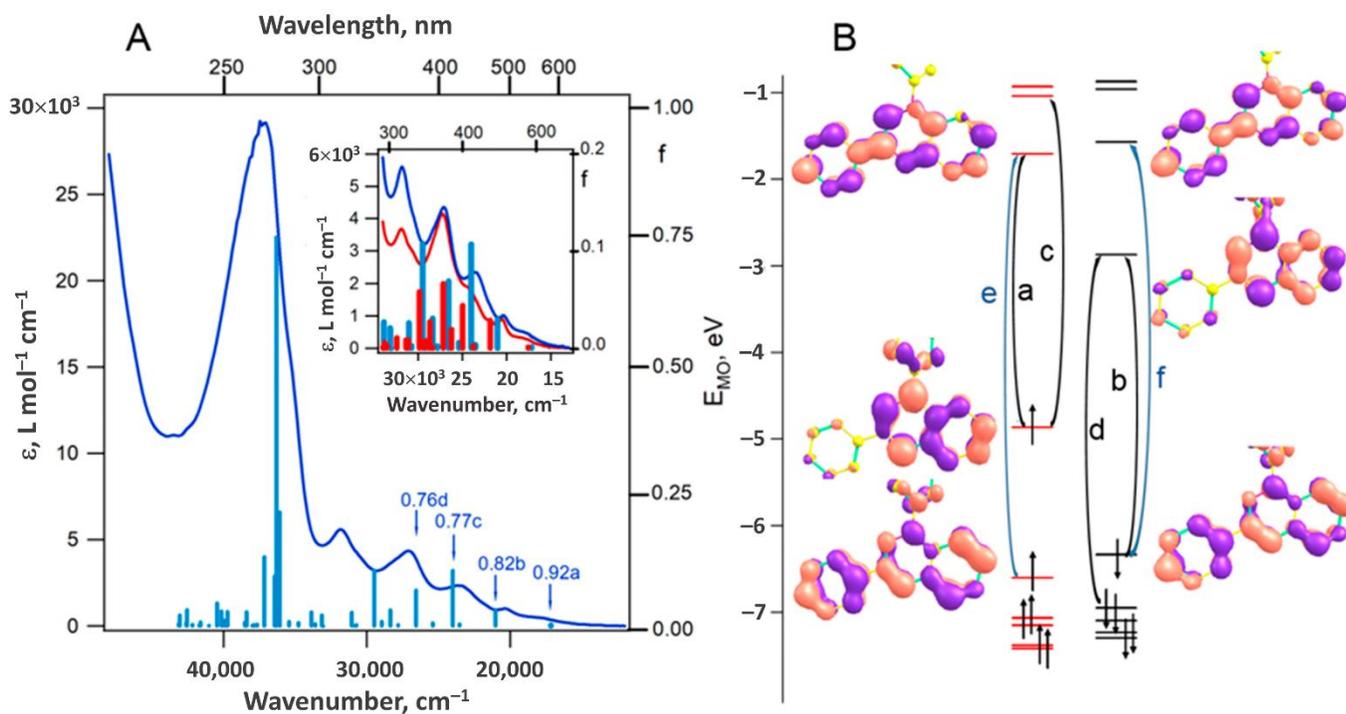


Рисунок 32. (А) Экспериментальный электронный спектр поглощения раствора радикала **110a** ( $10^{-4}$  М) в ацетонитриле (синий), зарегистрированный при комнатной температуре [на вставке показаны увеличенные спектры **110a** (синий) и **110b** (красный)], а также рассчитанные положения и силы осцилляторов (f) электронных переходов изображены в виде синих полос для **110a** и красных полос

для **110b**. (В) Диаграмма молекулярных орбиталей (МО)  $\alpha$ - (слева) и  $\beta$ -типа (справа), рассчитанная на уровне UB3LYP/def2-TZVP для радикала **110a** и выбранных электронных переходов, вызванных возбуждением УФ- и видимым светом, рассчитанных методом TD-UB3LYP с тем же базисным набором.

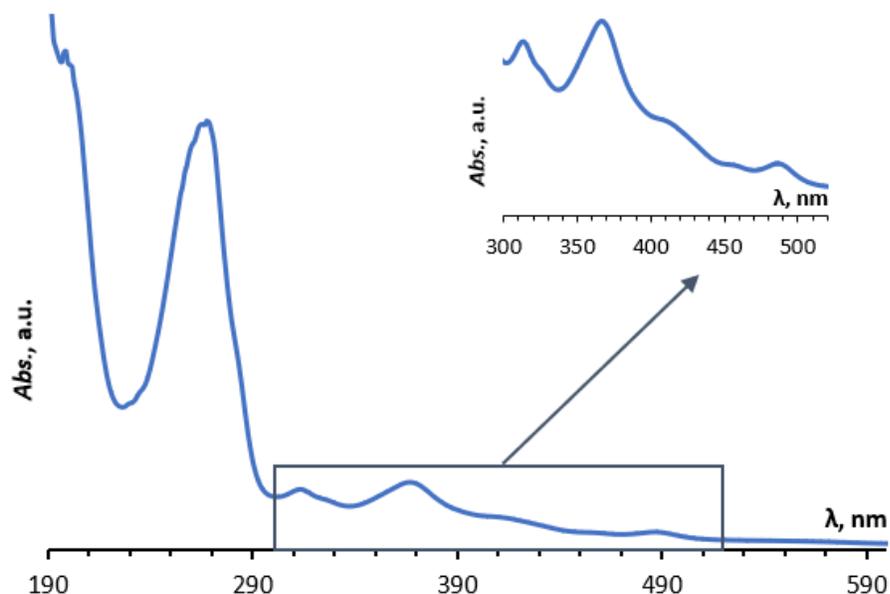


Рисунок 33. Экспериментальный электронный спектр поглощения ацетонитрильного раствора радикала **110b** ( $10^{-4}$  М), зарегистрированный при комнатной температуре [на вставке показаны увеличенные спектры **110b**].

Рисунок 32 А показывает, что результаты расчетов TD DFT хорошо согласуются с экспериментом. Согласно расчетам, серия из 40 электронных переходов дает вклад в УФ-видимые спектры радикалов **110a** и **110b** в диапазоне  $17000\text{--}43000\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 230\text{--}600\text{ нм}$ ). В то же время ближняя УФ и видимая область ( $17000\text{--}34000\text{ см}^{-1}$  или  $\sim 295\text{--}600\text{ нм}$ ) соответствует возбуждениям примерно в 20 возбужденных состояниях. Таким образом, структура этой области поглощения умеренной интенсивности в основном связана с наложением полос поглощения на различные возбужденные состояния. Тем не менее, нельзя исключить и проявление колебательных структур некоторых полос.

Рисунок 32 В отображает ряд занятых и незанятых молекулярных орбиталей (МО) в основном состоянии **110a**. Буквы а–f обозначают переходы электронов между более высокими занятыми и более низкими незанятыми МО. Согласно расчетам, основной вклад (92%) в возбужденное состояние с самой низкой энергией (рисунок 32А) вносит переход  $\alpha$ -электрона с SOMO на LUMO (возбуждение а). Основной вклад (82%) во второе возбужденное состояние вносит переход  $\beta$ -электрона с HOMO на SOMO (рисунок 32В, возбуждение b). Аналогичное отнесение было также выполнено для переходов в 4-е и 6-е возбужденные состояния, переходы с и d, соответственно (рисунок 32 А,В). Следует отметить, что наиболее интенсивный переход при 275 нм ( $f = 0.75$ ) соответствует переходам до 21-го возбужденного состояния, волновая функция которого является суммой большого числа конфигураций, преобладающие из которых соответствуют переходам как  $\alpha$  (е, 26%), так и  $\beta$  (f, 20%) электронов с HOMO на LUMO (рисунок 32В, возбуждения е и f).

Спектры ЭПР полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e]-[1,2,4]триазин-4-илов **116a** и **116b** были зарегистрированы при комнатной температуре в растворах толуола, не содержащих кислорода. Спектры ЭПР **116a** и **116b** типичны для радикалов Блаттера (рисунок 34) и состоят из мультиплетов, обусловленных сверхтонкими взаимодействиями между неспаренным электроном и 3 близкими, но несколько неэквивалентными ядрами  $^{14}\text{N}$ . Константы СТВ и g-фактора, полученные путем симуляции спектров ЭПР и вычисленные на уровне PBE0/def2-TZVP, составляют  $a_{\text{N}(1)} = 0.70/0.50$ ,  $a_{\text{N}(2)} = 0.52/0.41$ ,  $a_{\text{N}(4)} = 0.53/0.42$ ,  $a_{\text{F}} = 0.18/0.10$  и  $a_{\text{F}} = 0.10/0.04$  мТл с  $g = 2.0040/2.0035$  (2.0020, 2.0040 и 2.0043) в **116a** и  $a_{\text{N}(1)} = 0.68/0.46$ ,  $a_{\text{N}(2)} = 0.53/0.44$ ,  $a_{\text{N}(4)} = 0.56/0.43$ ,  $a_{\text{F}} = 0.10/0.06$  и  $a_{\text{F}} = 0.09/0.04$  мТл при  $g = 2.0040/2.0035$  (2.0020, 2.0040 и 2.0044) в **116b**. Квантово-химическое исследование показало, что рассчитанные константы СТВ и распределения атомной спиновой плотности (по Малликену) не коррелируют (рисунок 35), по видимому, из-за геометрических искажений триазинового цикла.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) обоих радикалов **116a** и **116b** в ацетонитриле при комнатной температуре имеют интенсивные полосы поглощения

в УФ-диапазоне с максимумом при 265 нм и ряд полос в видимой и ближней УФ-областях меньшей интенсивности. Наблюдаемые спектры характерны для родственных 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов<sup>84</sup> и, как и ожидалось, очень похожи на спектры ранее описанных дифторпроизводных **110a** и **110b**. Электронные спектры поглощения (ЭСП) указанных соединений были ранее подробно проанализированы с использованием расчетов TD-DFT в рамках теории функционала плотности.

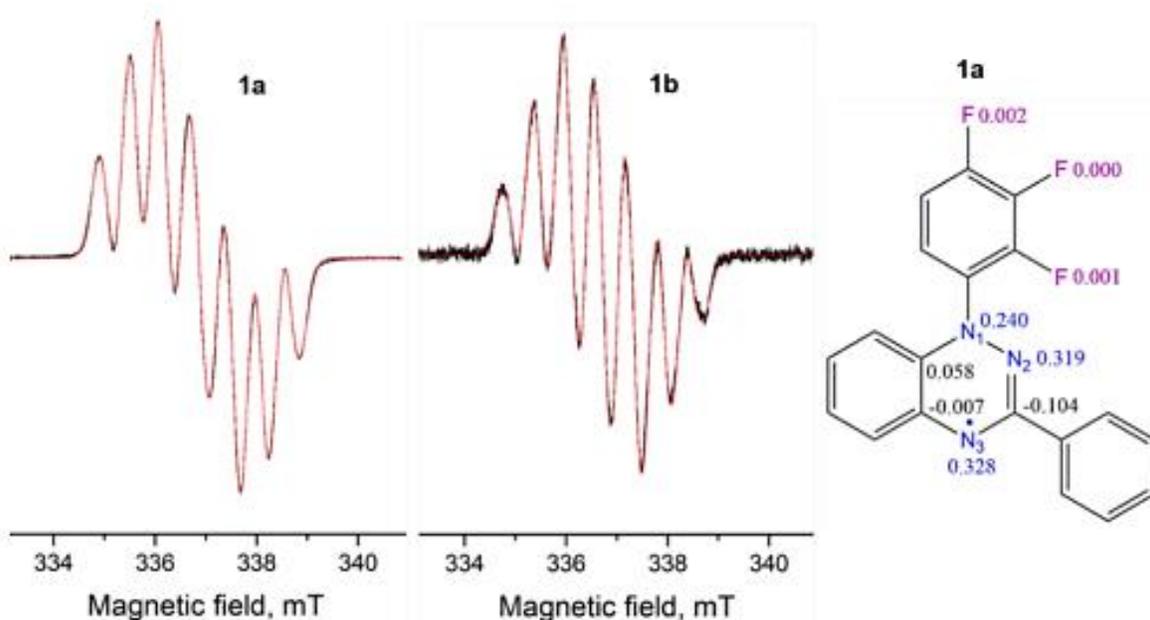


Рисунок 34. Экспериментальные (черные) и симулированные (красные) спектры ЭПР радикалов в дегазированном растворе толуола ( $\sim 10^{-5}$  М) при комнатной температуре, а также структура **90a** и распределение атомной спиновой плотности, рассчитанные по Малликену на уровне UPBE0/def2-TZVP.

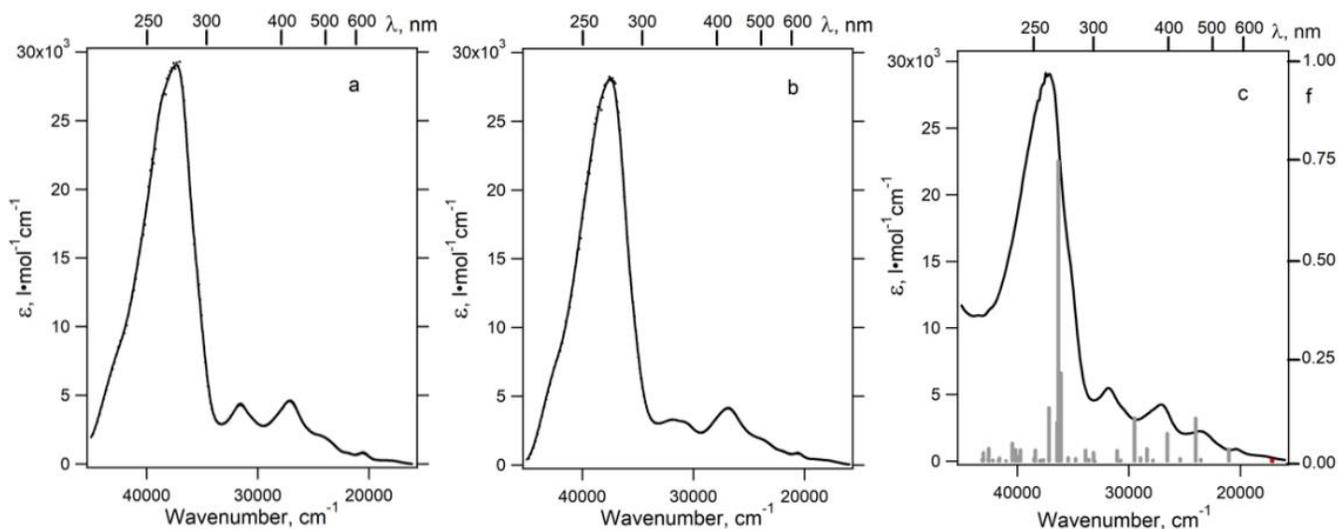


Рисунок 35. Электронные спектры поглощения радикалов **116a** (a) и **116b** (b), а также дифторзамещенного аналога **110a** (c). Положения и силы осцилляторов (f) электронных переходов для **110a**, изображенные в виде серых полос, были рассчитаны на уровне теории TD-UB3LYP/def2-TZVP.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) обоих радикалов **116a** и **116b** в ацетонитриле при комнатной температуре имеют довольно интенсивные полосы поглощения в УФ-области с максимумами при 265 нм и ряд полос в ближнем УФ и видимом диапазонах значительно меньшей интенсивности. Максимумы малоинтенсивных полос находятся при 317, 369, ~404, 487 и ~540 нм для **116a** (рисунок 35a), и при 313, ~320, 372, ~410, 485 и ~550 нм для **116b** (рисунок 35b).

Для радикала **110a** (рисунок 35c) расчеты DFT предсказали, что основной вклад в интенсивную полосу в УФ-области дает переход в 21-е возбужденное состояние, волновая функция которого является суммой большого числа конфигураций, преобладающая из которых соответствует возбуждению  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов с НОМО на ЛУМО. Спектр в диапазоне ~300–600 нм обусловлен примерно 20 электронными переходами, а выраженная структура этой области поглощения связана с суперпозицией полос поглощения различных возбужденных состояний (рисунок 35c). Например, нижнее возбужденное состояние, возбуждение

которого соответствует длинноволновой полосе (красный столбик), дает состояние с переходом  $\alpha$ -электрона с SOMO на LUMO. В то же время основной вклад во второе возбужденное состояние дает переход  $\beta$ -электрона с HOMO на SOMO.

На рисунке **36** представлены электронные спектры поглощения соединений **130a** и **130b** в ДМФА при комнатной температуре. Видно, что и **130a**, и **130b** эффективно поглощают не только в ультрафиолетовой, но и в видимой области с максимумом при 456 нм (2.72 эВ) или 460 нм (2.69 эВ) и коэффициентом экстинкции  $2.39 \times 10^4$  или  $1.91 \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Особенности поглощения в видимой области спектра обуславливают темно-красный цвет, характерный для синтезированных соединений.

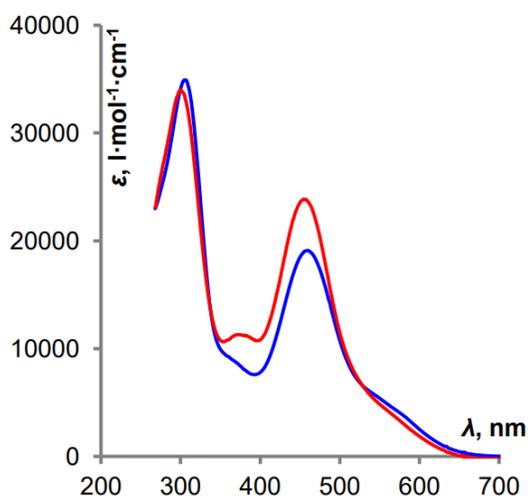


Рисунок **36**. Электронные спектры поглощения  $5 \times 10^{-5}$  М раствора **130a** (красный) и  $5 \times 10^{-5}$  М раствора **130b** (синий) в ДМФА.

## 2.4 Структура и магнитные свойства фторированных 1,2,4-бензотриазинилов

Молекулярные и кристаллические структуры радикалов **110a** и **110b** были установлены методом рентгеноструктурного анализа\*. На рисунке **37** представлены проекции молекул **110a** и **110b** на среднюю плоскость бициклического фрагмента. В кристаллической структуре радикала **110a** присутствуют две кристаллографически независимые молекулы, обозначенные как **110aA** и **110aB**, которые характеризуются схожими значениями длин связей, но различаются углом поворота плоскости нефторированного фенильного кольца относительно плоскости бициклического фрагмента (таблица **3**). В молекуле **110aA** этот угол составляет  $-22.8(3)^\circ$ , в то время как в молекуле **110aB** он значительно меньше и равен  $5.0(3)^\circ$ . В случае радикала **110b** данный угол принимает промежуточное значение, равное  $10.5(3)^\circ$ . При этом, фторированные фенильные кольца в молекулах **110aA** и **110aB** образуют с гетероциклической плоскостью углы  $51-52^\circ$ , а в молекуле **110b** это кольцо повернуто почти на тот же угол, но в противоположном направлении ( $-58.3(2)^\circ$ ).

Таблица **3**. Параметры обменных взаимодействий  $J$  между молекулами внутри стопок, рассчитанные для кристаллических структур **110a** и **110b** на уровне BS-UB3LYP/def2-TZVP, и значения  $J$ , оцененные из наилучшего согласия между модельными и экспериментальными зависимостями  $\chi_T$  от  $T$ .

Радикал	110a		110b	
	$J_{1aA...1aA}$	$J_{1aA...1aB}$	$J_{1aB...1aB}$	$J_{1b...1b}$
$J_{\text{расч.}}, \text{см}^{-1}$	-116.6	-14.3	-70.5	-86.0
$J_{\text{расч.}}/\text{КВ}, \text{К}$	-167.8	-20.6	-101.4	-123.7
$J_{\text{эсп.}}/\text{КВ}, \text{К}$	$-292 \pm 10$	—	—	$-222 \pm 17$

\* Автор выражает благодарность д.х.н. Романенко Г.В. (МТЦ СО РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований.

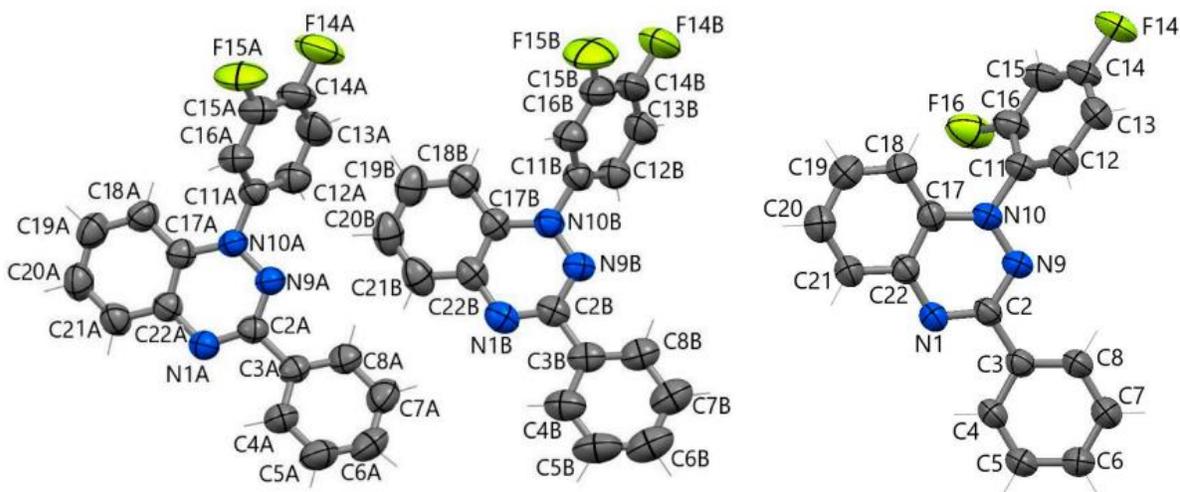


Рисунок 37. Структура молекул **110aA** (слева), **110aB** и **110b** (справа) и схема нумерации атомов. Тепловые эллипсоиды атомов показаны с вероятностью 50% (атомы H не показаны).

В радикале **110a** самые короткие межмолекулярные контакты в структурах (менее 3.5 Å) показаны на рисунке 34. Чередующиеся centrosymmetric димеры **110aA**⋯**110aA** и **110aB**⋯**110aB** образуют в структуре стопки. Димеры **110aA**⋯**110aA** возникают за счет водородных связей C–H⋯N [C⋯N 3.427(3) Å]. В димерах **110aB**⋯**110aB** самые короткие расстояния между атомами параллельных бициклических частей составляют 3.351(3) и 3.444(3) Å. Между димерами имеются короткие контакты N⋯N длиной 3.646(2) Å (рисунок 38). В структуре **110b** параллельное расположение бициклических частей и фенильных колец способствует возникновению между ними π-стекинг взаимодействий [расстояния C⋯C и C⋯N составляют 3.413(3) и 3.388(2) Å соответственно], которые дополняются водородными связями C–H⋯N [C⋯N 3.377(3) Å]. Учитывая эти контакты, в структуре **110b** можно выделить стопки молекул (рисунок 38).

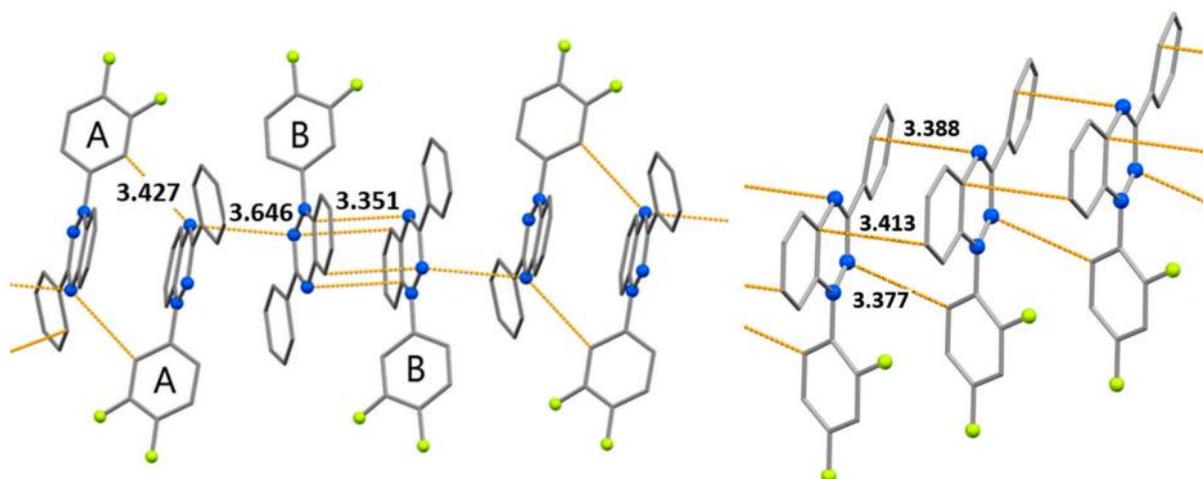


Рисунок 38. Фрагменты стопок в кристаллических структурах радикалов **110a** (слева) и **110b** (справа) с наиболее короткими межмолекулярными контактами (атомы Н опущены). Буквы А и В обозначают две кристаллографически независимые молекулы **110aA** и **110aB** соответственно.

Монокристаллы полифторированных радикалов **116a,b**, пригодные для РСА, выращивали из смеси *n*-гептана с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что оба радикала кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P*-1, в твердых фазах радикалов имеются две независимые молекулы (**116aA** и **116aB** и **116bA** и **116bB**, рисунок 39), номера депонированных структур – CCDC 2291970 и 2291969. Геометрические параметры радикалов **116a** и **116b** близки (Таблица 4). В **116a** и **116b** конденсированные кольца слегка искажены, о чем свидетельствуют торсионные углы между плоскостью бензольных колец и плоскостью амидразонильных фрагментов ( $1.9^\circ$  и  $1.5^\circ$  в **116a** и  $1.7^\circ$  и  $1.5^\circ$  в **116b**). С3-фенильные циклы лежат практически в плоскости гетероциклического ядра; соответствующие двугранные углы равны  $1.9^\circ$  (N1A-C2A-C3A-C4A) и  $4.7^\circ$  (N1BC2B-C3B-C4B) для **116a**,  $2.2^\circ$  (N1A-C2A-C3A-C4A) и  $8.03^\circ$  (N1B-C2B-C3B-C4B) для **116b**. Полифторированные фенильные заместители при атоме N1, напротив, существенно развернуты на угол  $53.3^\circ$  и  $52.9^\circ$  в **116a**,  $59.8^\circ$  и  $62.2^\circ$  в **116b**. Эти значения близки к

таким в нефторированных радикалах Блаттера **140** ( $53.8^\circ$ ) и **139** ( $52.6^\circ$ ), что указывает на слабый стерический эффект, обусловленный присутствием атомов F.

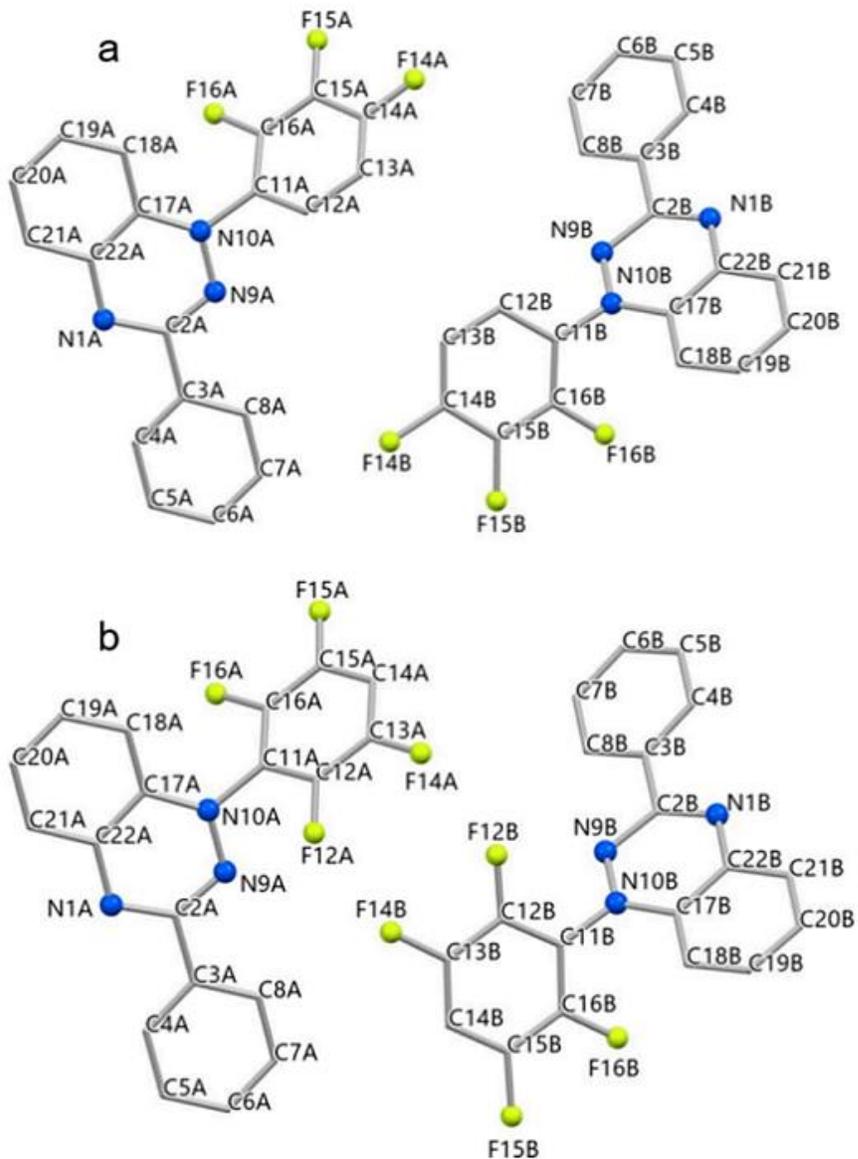


Рисунок 39. Структура кристаллографически независимых молекул **116aA** и **116aB** (a), **116bA** и **116bB** (b) и схемы нумерации атомов. Тепловые эллипсоиды атомов показаны с вероятностью 50% (атомы водорода не показаны).

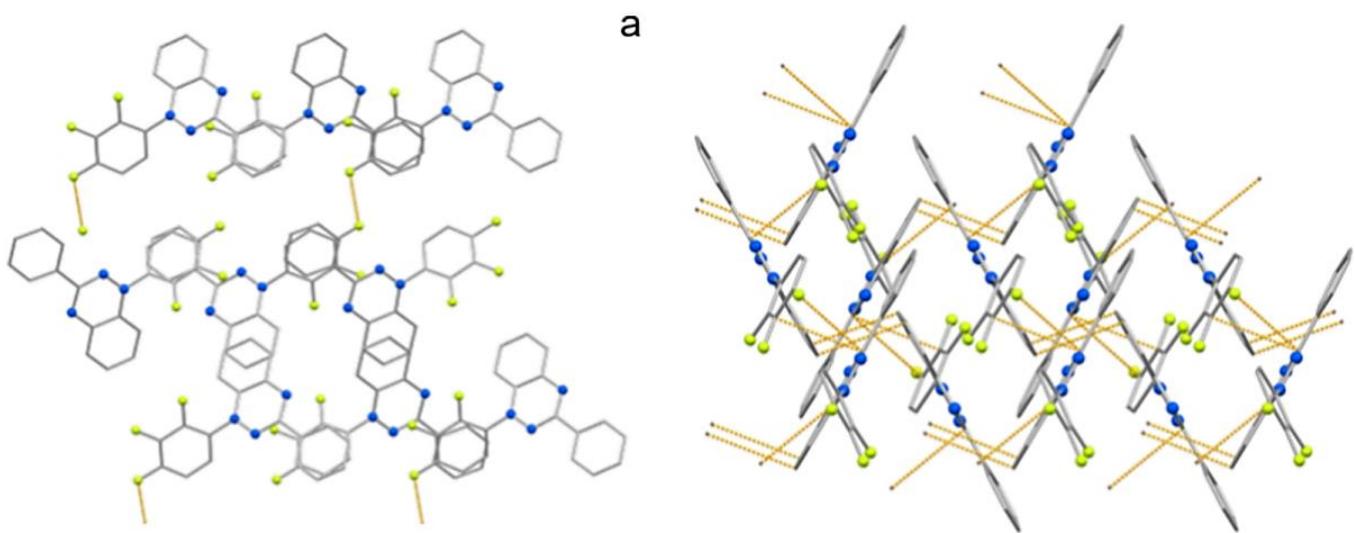
Таблица 4. Избранные длины связей, контакты (Å) и торсионные углы  $\omega$  (град.) в **116a** и **116b**.

СВЯЗЬ	<b>116a</b>		СВЯЗЬ	<b>116b</b>	
	А	В		А	В
N(1)-C(2)	1.344(3)	1.336(3)	N(1)-C(2)	1.332(2)	1.336(2)
N(1)-C(22)	1.371(3)	1.371(3)	N(1)-C(22)	1.366(2)	1.370(2)
C(2)-N(9)	1.330(2)	1.332(2)	C(2)-N(9)	1.334(2)	1.334(2)
N(9)-N(10)	1.369(2)	1.366(2)	N(9)-N(10)	1.367(2)	1.368(2)
N(10)-C(17)	1.403(3)	1.397(3)	N(10)-C(17)	1.390(2)	1.389(2)
N(10)-C(11)	1.423(3)	1.426(3)	N(10)-C(11)	1.418(2)	1.421(2)
C(11)-C(16)	1.373(3)	1.360(3)	C(11)-C(16)	1.383(2)	1.383(2)
C(11)-C(12)	1.382(3)	1.403(3)	C(11)-C(12)	1.385(2)	1.385(2)
			C(12)-F(12)	1.333(2)	1.331(2)
C(12)-C(13)	1.389(3)	1.388(3)	C(12)-C(13)	1.374(2)	1.377(2)
			C(13)-F(13)	1.342(2)	1.341(2)
C(13)-C(14)	1.347(4)	1.334(4)	C(13)-C(14)	1.372(3)	1.363(2)
F(14)-C(14)	1.346(3)	1.363(3)			
C(14)-C(15)	1.370(4)	1.367(4)	C(14)-C(15)	1.369(3)	1.373(3)
F(15)-C(15)	1.335(3)	1.326(3)	F(15)-C(15)	1.339(2)	1.339(2)
C(15)-C(16)	1.377(3)	1.388(3)	C(15)-C(16)	1.377(2)	1.371(2)
F(16)-C(16)	1.338(2)	1.3	F(16)-C(16)	1.335(2)	1.339(2)
		33(3)			
$\angle$ N(9)N(10)C(11)C(12)					
	-52.9(3)	-53.3(3)		-62.1(2)	-59.8(2)
F...F	2.733			2.883	
H...F	2.667	2.504		2.454	2.499
	2.500	2.455		2.254	2.4445
	2.651			2.378	2.261

По данным РСА, в кристаллах **116a** присутствуют только короткие контакты (меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса) типа C–H $\cdots$ F и F $\cdots$ F (таблица 4). Пара контактов (F16A $\cdots$ H21) приводит к образованию centrosymmetric димеров

**116aA**···**116aA**, в которых наименьшие расстояния между атомами N1···C19 и N1···C20 параллельных бициклических частей составляют 3.567 и 3.572 Å, соответственно. Каждая молекула **116aA**, принадлежащая димеру **116aA**···**116aA**, имеет короткие контакты F14A···H12 и H19···F16B с молекулами **116aB**, которые также образуют centrosymmetric димеры **116aB**···**116aB**, внутри которых самые короткие расстояния N1B···C19B составляют 3.584 Å. Между молекулами, относящимся к разным димерам, имеются и другие короткие контакты типа C–H···F и F···F, что, в конечном итоге, приводит к образованию кристаллической структуры с плотностью  $\rho_{\text{calc}} = 1.546 \text{ г см}^{-3}$  (рисунок 38).

Кристаллическая структура радикала **90b** подобна таковой радикала **116a**. Как и в **116a**, в твердом **116b** имеются только короткие контакты типа C–H···F и F···F. Во-первых, пара контактов [F16A···H21 (2.621 Å)] приводит к образованию centrosymmetric димеров **116bA**···**116bA**, в которых межмолекулярные расстояния между атомами N и C больше или равны 3.720 Å. Димеры типа **116bB**···**116bB** возникают из-за коротких контактов F16B···H21 (2.454 Å). В свою очередь, оба димера **116bA**···**116bA** и **116bB**···**116bB** имеют между собой множество коротких контактов C–H···F и F···F, образуя кристаллическую структуру с плотностью  $\rho_{\text{calc}} = 1.476 \text{ г см}^{-3}$  (рисунок 40).



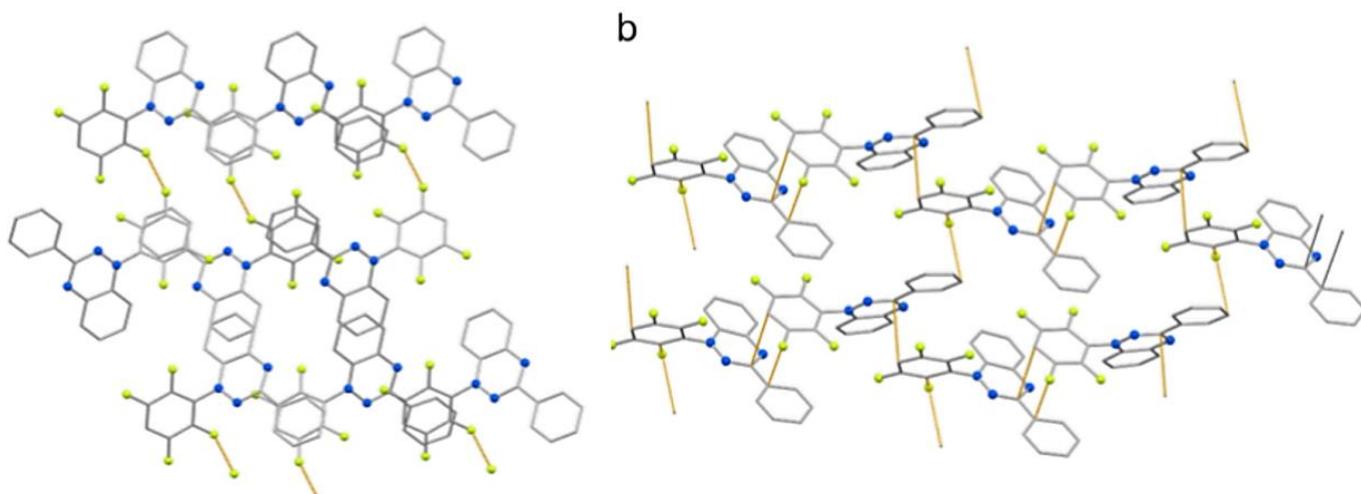


Рисунок 40. Фрагменты кристаллических структур радикалов **116a** (a) и **116b** (b) на которых приведены короткие межмолекулярные контакты (атомы Н не показаны).

Строение радикала **125** подтверждено методом РСА. Показано, что парамагнетик **125** кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$  с двумя кристаллографическими независимыми молекулами (Рисунок 41). В кристаллической упаковке наблюдаются стэкинг взаимодействия с расстоянием между центроидами 3.586 Å. Торсионный угол между триазиновым ядром и заместителем в положении 1 гетероцикла составляет 60.08°.

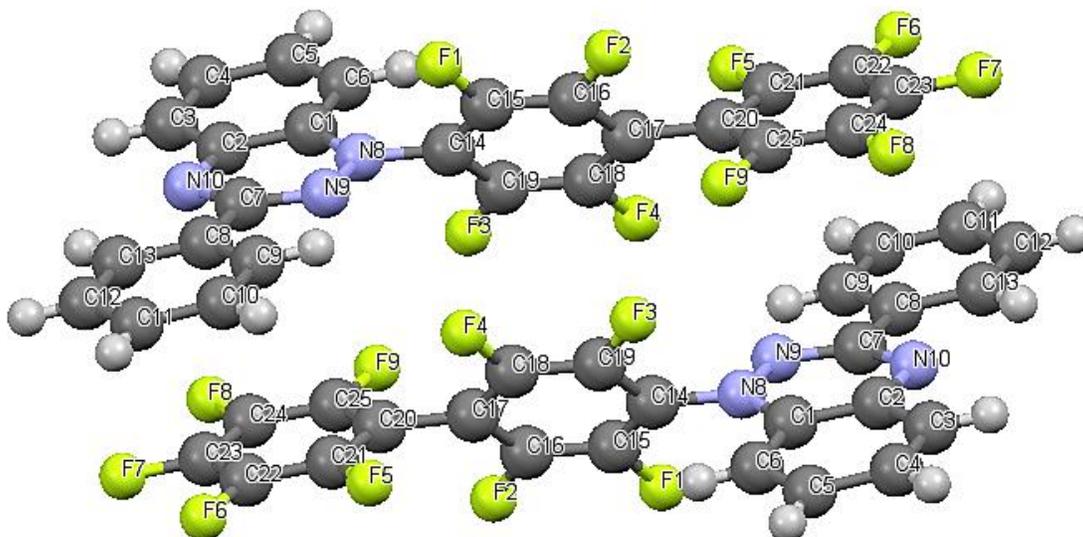


Рисунок 41. Структура молекул **125** и схема нумерации атомов.

По данным РСА введение атомов фтора в фенильный заместитель в положении 1 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-илов существенно влияет на кристаллическую структуру. С помощью метода РСА мы исследовали образцы радикалов, содержащих атомы фтора одновременно в двух фенильных заместителях триазинового ядра.

Соединение **121a** кристаллизуется в пространственной группе *Pc* и содержит 4 кристаллографически независимых молекулы (рисунок 42). В связи с возможностью вращения трифторфенильного фрагмента вокруг связи N(2)-C(8) положение атома F(3) разупорядочено по двум позициям C(12) и C(10) с коэффициентом занятости 0.590:0.410, 0.746:0.254 и 0.735:0.265.

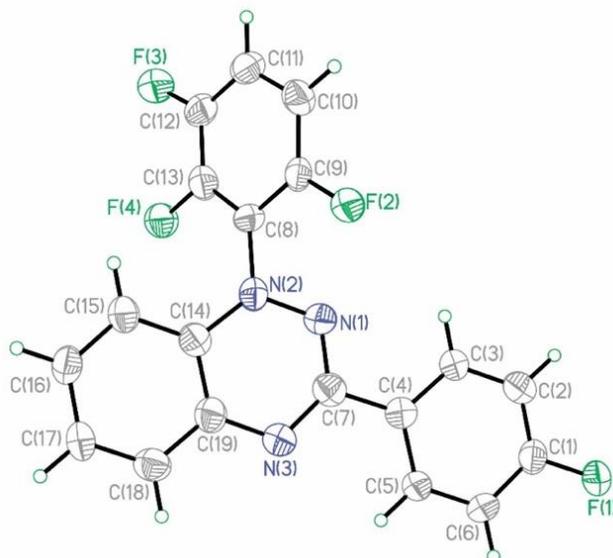


Рисунок 42. Молекулярная структура одной из четырех кристаллографически независимых молекул в кристаллах **121a** (тепловые эллипсоиды атомов показаны с вероятностью 50%).

Соединение **121b** кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1$  и содержит 4 кристаллографически независимых молекулы. К числу наиболее заметных различий в геометрии молекул относится торсионный угол C(9)C(8)N(2)N(1), который составляет  $51.8(5)^\circ$ ,  $52.2(5)^\circ$ ,  $53.0(5)^\circ$ ,  $54.1(5)^\circ$  (Рисунок 43).

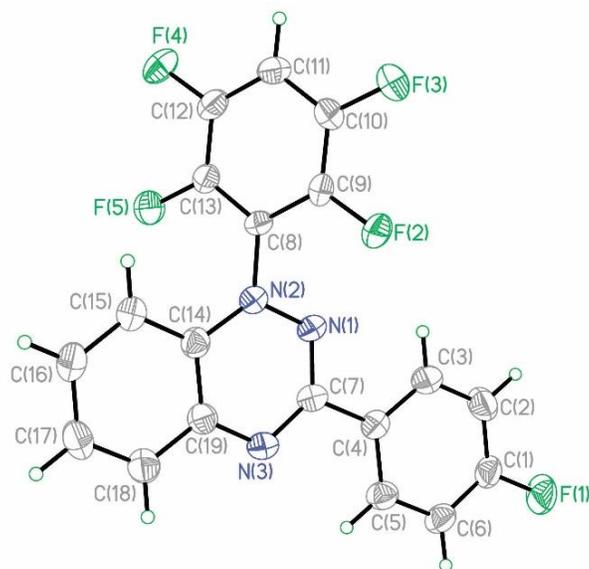


Рисунок 43. Молекулярная структура одной из четырех кристаллографически независимых молекул в кристаллах **121b** (тепловые эллипсоиды атомов показаны с вероятностью 50%).

По данным РСА соединение **121c** кристаллизуется в пространственной группе *P*-1 и содержит 2 кристаллографически независимые молекулы (рисунок 44). Торсионный угол C(9)C(8)N(2)N(1) составляет 51.0(5)°, 51.2(5)°.

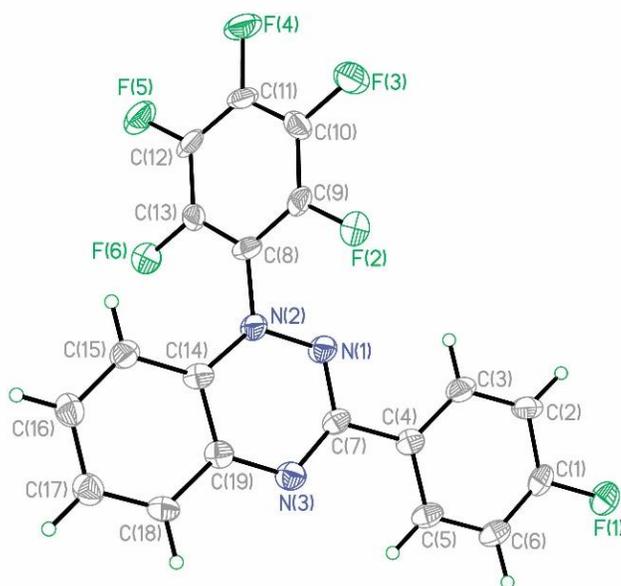


Рисунок 44. Молекулярная структура одной из двух кристаллографически независимых молекул в кристаллах **121c** (тепловые эллипсоиды атомов показаны с вероятностью 50%).

В кристаллических структурах значения межцентроидных расстояний между связанными стекинг-взаимодействием молекулами находятся в диапазоне 3.742(4)–3.945(4) Å для **121a**, 3.711(3)–3.986(3) Å для **121b** и 3.644(3)–3.924 Å для **121c**. Радикалы образуют димеры голова к хвосту из-за  $\pi$ -связывания между кольцами C(14)-C(19) с  $d_{cc} = 3.707(4)$ ,  $3.729(3)$  и  $3.739(4)$  Å,  $d_s = 1.499(11)$ ,  $1.407(8)$  и  $1.569(7)$  Å,  $\alpha = 1.2(2)$ ,  $0.25(18)$  и  $0.0(2)^\circ$  для **121a,b,c**, соответственно.

Введение двух атомов фтора в фенильный заместитель в положении 1 гетероцикла заметно влияет на упаковку радикалов Блаттера, что приводит к изменению магнитных свойств парамагнетика. Так, в твердой фазе 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ила **140** реализуются слабые обменные взаимодействия ( $J/k_B = -2.2$  К), тогда как в дифторпроизводных **110a** и **110b** энергия обменных взаимодействий существенно больше и имеет антиферромагнитный характер,  $J/k_B = -292$  и  $-222$  К, соответственно.

Для оценки энергии обменных взаимодействий между радикалами и выбора адекватной модели для анализа зависимостей магнитной восприимчивости от температуры были рассчитаны параметры обменных взаимодействий между соседними молекулами в твердых фазах **110a** и **110b**. При этом рассчитывались параметры обменных взаимодействий между молекулами внутри стопок, а также находящихся в соседних стопках. Для расчетов применялась неограниченная по спине теория функционала плотности в варианте нарушенной спиновой симметрии, который, как было показано, хорошо работает для оценки межмолекулярных обменных взаимодействий.<sup>85</sup> В случае **110a** стопки состоят из двух типов радикалов, **110aA** и **110aB**, с тремя типами контактов ( $\cdots 110aA \cdots 110aA \cdots 110aB \cdots 110aB \cdots$ ). Таким образом, в расчетах для **110a** были получены три существенно различных

параметра  $J$  (таблица 3,  $J$  **110aA**·· **110aA**,  $J$  **110aA**·· **110aB** и  $J$  **110aB**·· **110aB**) в соотношении 1.00:0.12:0.61. В случае **110b** структура состоит из однородно связанных стопок с одним параметром,  $J$  **110b**·· **110b**. Таблица 3 показывает, что  $J$  **110aA**·· **110aA**,  $J$  **110aB**·· **110aB** и  $J$  **110b**·· **110b** имеют один и тот же порядок величины, в то время как  $J$  **110aA**·· **110aB** намного меньше. Для обоих соединений **110a** и **110b** расчеты предсказали незначительные обменные взаимодействия между радикалами соседних стопок ( $|J| \leq 0.2 \text{ см}^{-1}$ ).

Температурная зависимость  $\chi_T$  для радикалов **110a** и **110b** показана на рисунке 45. Для **110a**  $\chi_T$  при 300 К составляет  $0.23 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$  и уменьшается с понижением температуры, достигая плато  $\sim 0.013 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$  ниже 60 К. Характер кривой и то, что высокотемпературное значение  $\chi_T$  существенно ниже теоретического значения для невзаимодействующих спинов при  $g = 2$  ( $0.375 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ ) указывает на реализацию в твердой фазе радикала **110a** сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера, что согласуется с данными квантово-химических расчетов (таблица 3). Аппроксимация зависимости  $\chi_T$  от  $T$  проводилась с использованием модели обменного кольца, состоящего из 12 радикалов. Чтобы избежать перепараметризации, соотношение значений  $J$  было зафиксировано в том соотношении, которое было получено путем расчетов (1:0.12:0.61). Применение данной модели дало следующие параметры:  $g = 2.01 \pm 0.05$  и  $J$  **110aA**··**110aA**/ $k_B = -292 \pm 10 \text{ К}$ . Вероятнее всего, ненулевое значение  $\chi_T$  ниже 60 К обусловлено небольшим количеством примесной фазы, в которой радикалы не связаны сильным обменом ( $\rho \approx 2.0\%$ ).

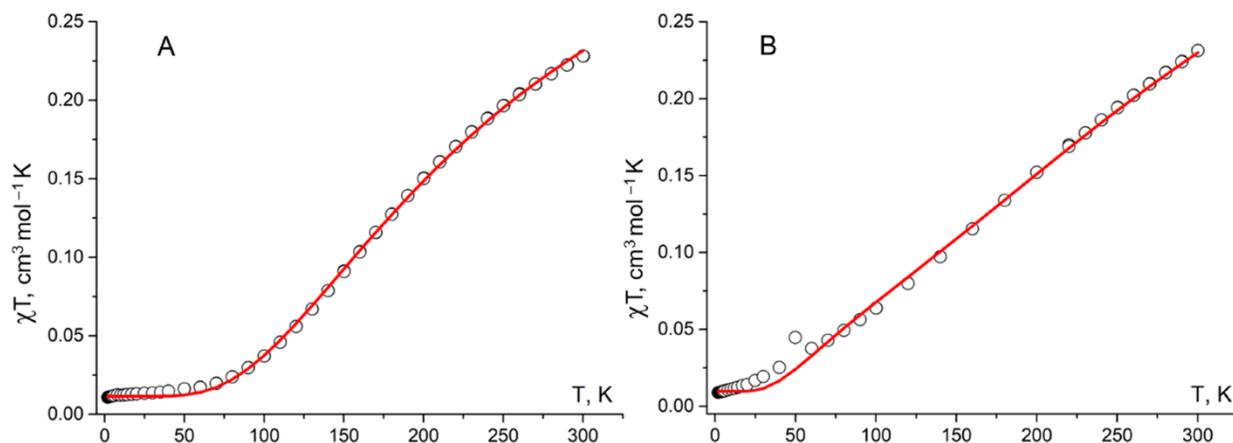


Рисунок 45. Температурная зависимость  $\chi T$  для радикалов **110a** (A) и **110b** (B). Сплошные кривые получены в результате аппроксимации с применением параметров, представленных в тексте.

Для радикала **110b** значение  $\chi T$  при 300 K также составляет  $0.23 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$  и уменьшается с понижением температуры до  $0.009 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$  при 2 K (рисунок 45). Моделирование зависимости  $\chi T$  от T с использованием аналогичной модели обменного кольца, состоящего из 12 радикалов, дало следующие параметры:  $J_{110b} \cdots 110b / k_B = -222 \pm 17 \text{ K}$ ,  $\rho \approx 2.0\%$  и  $g = 2.04 \pm 0.01$ .

Таблица 3 показывает, что данные расчетов с использованием неограниченным по спину теории функционала плотности в варианте нарушенной спиновой симметрии находятся в хорошем согласии с параметрами, полученными в результате моделирования экспериментальных температурных зависимостей молярной магнитной восприимчивости.

Учитывая, что удалось решить кристаллические структуры дифторпроизводных **110a** и **110b**, было целесообразно сравнить структуры их твердых фаз (а также магнитные свойства) со структурой нефторированного аналога **140** (код CCDC: TICMOH<sup>86</sup>). По данным РСА в кристаллах молекулы **140** уложены вдоль оси b с образованием сдвинутых стопок, в них фенильное кольцо при C3 и кольцо 1,2,4-триазин-4(1*H*)-ила лежат попеременно одно над другим (рисунок 46). Среднее межплоскостное расстояние составляет  $3.449 \text{ \AA}$ , что можно считать средним

расстоянием между соседними  $\pi$ -системами. Центры циклов 1,2,4-триазин-4(1H)-ила, в которых сосредоточена большая часть спиновой плотности, находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга (5.50 Å). Как следствие, внутри стопок реализуются слабые обменные взаимодействия ( $J \mathbf{140} \cdots \mathbf{140}/k_B = -2.2 \pm 0.2 \text{ K}$ )<sup>87</sup>.

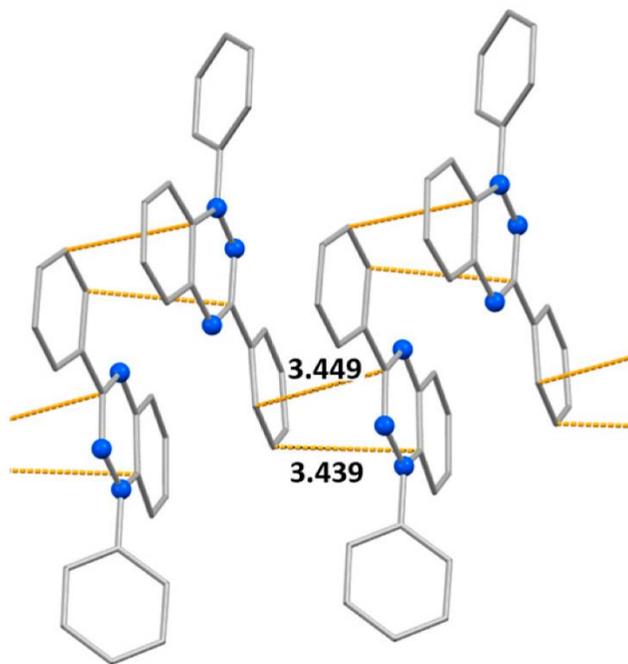


Рисунок 46. Фрагмент стопки в кристаллической структуре радикала **140** и короткие межмолекулярные контакты (атомы Н опущены).

В кристаллической структуре **116a** анализ межмолекулярных коротких контактов ( $<7 \text{ Å}$ ) между атомами с большой спиновой плотностью, а именно атомами N, выявил 12 контактов, которые могут служить каналами межмолекулярных обменных взаимодействий. Соответствующие радикальные пары с геометрией, полученной методом PCA, были использованы для расчета параметров обменного взаимодействия ( $J$ ) на уровне BS-B3LYP/def2-TZVP. Согласно расчетам, внутри шести из двенадцати пар предсказаны заметные ( $|J| > 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) обменные взаимодействия. На рисунке 47 представлены пары с наиболее сильными обменными взаимодействиями. Видно, что обе пары состоят из молекул одного типа

(**116aA**···**116aA** или **116aB**···**116aB**), образующих димеры, обсуждавшиеся выше. Эти димеры характеризуются антипараллельным расположением бициклических плоскостей со смещением относительно друг друга (рисунок 47). Разница в значениях  $J$  коррелирует с расстояниями между атомами азота, несущими спиновую плотность (таблица 5).

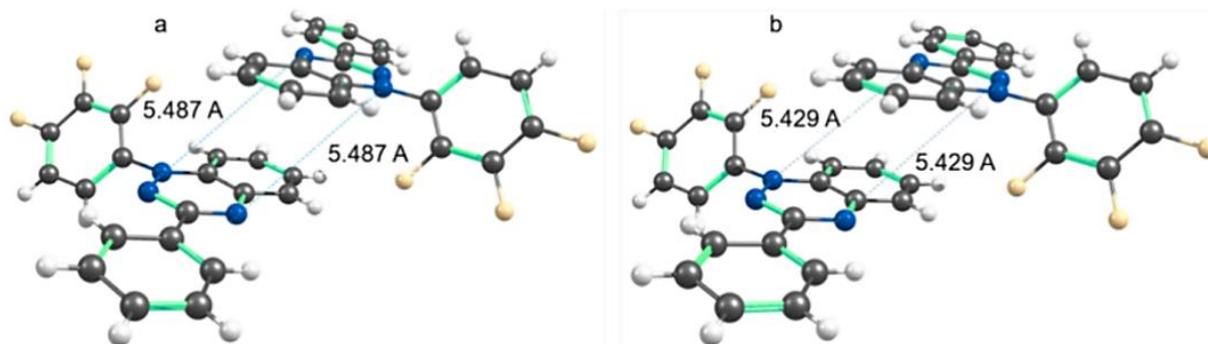


Рисунок 47. Два типа обменно-связанных димеров **116aA**···**116aA** (а) и **116aB**···**116aB** (б) с кратчайшими межмолекулярными расстояниями N···N, обозначенными синими пунктирными линиями.

Таблица 5. Структурные параметры, рассчитанные и экспериментальные значения параметров  $J$  для кристаллов радикалов Блаттера **110a,b**, **116a,b**, **139** и **140**.

Радикал	Структурный мотив	Пары	$R_{\text{мин.}}(\text{N}\cdots\text{N})$	$J/\text{кВ, К}$	
				BS-UB3LYP (NEVPT2)	Наилучшие значения
<b>140</b>	Однородная цепь	<b>140</b> ··· <b>140</b>	4.481	0.12	$-2.2 \pm 0.2$
<b>110a</b>	Однородная цепь, параллельное расположение	<b>110a</b> ··· <b>110a</b>	3.784	-123.7	$-222 \pm 17$
<b>110b</b>	Чередующая цепь, антипараллельное расположение	<b>110bA</b> ··· <b>110bA</b>	3.684	-167.8	$-292 \pm 10$
		<b>110bB</b> ··· <b>110bB</b>	3.834	-101.4	
		<b>110bA</b> ··· <b>110bB</b>	3.646	-20.6	

<b>116a</b>	Два типа димеров, антипараллельное расположение	<b>116aA</b> ··· <b>116aA</b> <b>116aB</b> ··· <b>116aB</b>	5.487 5.429	-192 (-137) -231	-156.4 ± 0.8
<b>116b</b>	Два типа димеров, антипараллельное расположение	<b>116bA</b> ··· <b>116bA</b> <b>116bB</b> ··· <b>116bB</b>	5.694 5.491	-120 -140	-230 ± 3
<b>139</b>	Один тип димеров	<b>139</b> ··· <b>139</b>	5.733	-77	-58.3 ± 0.6

Отметим, что для димера **116aA**···**116aA** параметр  $J$  также был рассчитан на уровне CASSCF(6,6)/NEVPT2/def2-TZVP. Таблица 5 показывает, что результат расчета ab initio находится в разумном согласии с результатом простого расчета в рамках метода нарушенной спиновой симметрии. Таким образом, магнитный мотив в кристаллах радикала **116a** состоит из двух типов антиферромагнитно связанных радикальных димеров с гораздо более слабыми взаимодействиями AF между ними (рисунок 48).

Как и в случае **116a**, кристаллическая структура радикала **116b** состоит из двух типов антиферромагнитно связанных димеров **116bA**···**116bA** и **116bB**···**116bB**, которые также характеризуются антипараллельным расположением радикалов с несколько большими межмолекулярными расстояниями между атомами азота, чем в **116a** (таблица 5). В свою очередь, димеры двух типов образуют слои, в которых они расположены в шахматном порядке (рисунок 49). Значения  $J$  рассматриваемых димеров заметно меньше, чем в случае **116a**, и коррелируют с расстояниями между атомами азота (таблица 5).

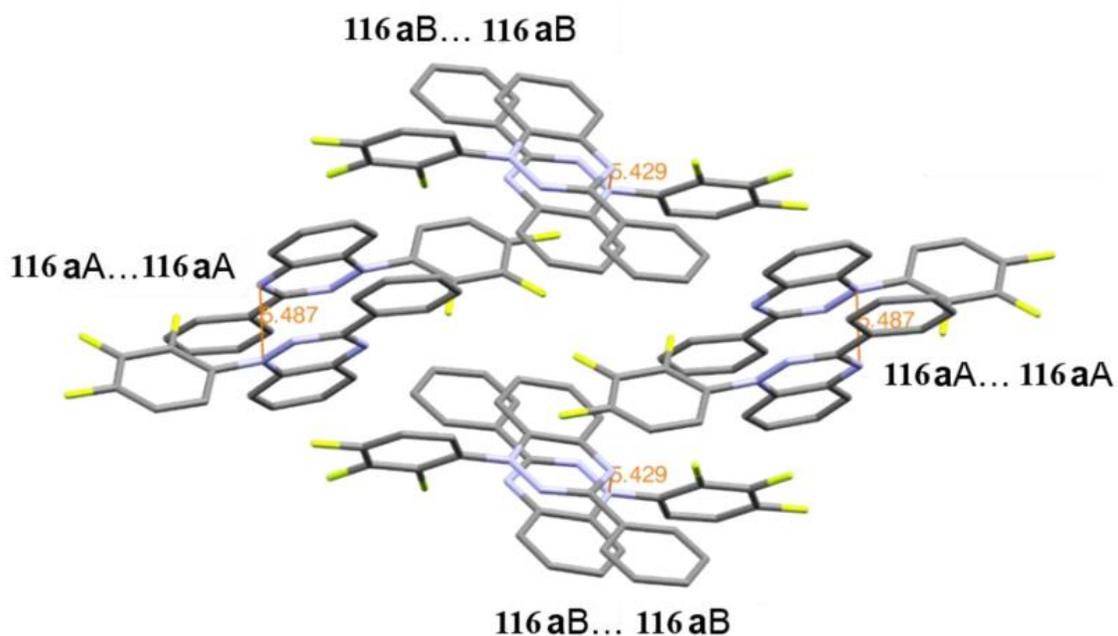


Рисунок 48. Взаимное расположение двух типов обменно-связанных радикальных димеров в кристалле радикала **116a**.

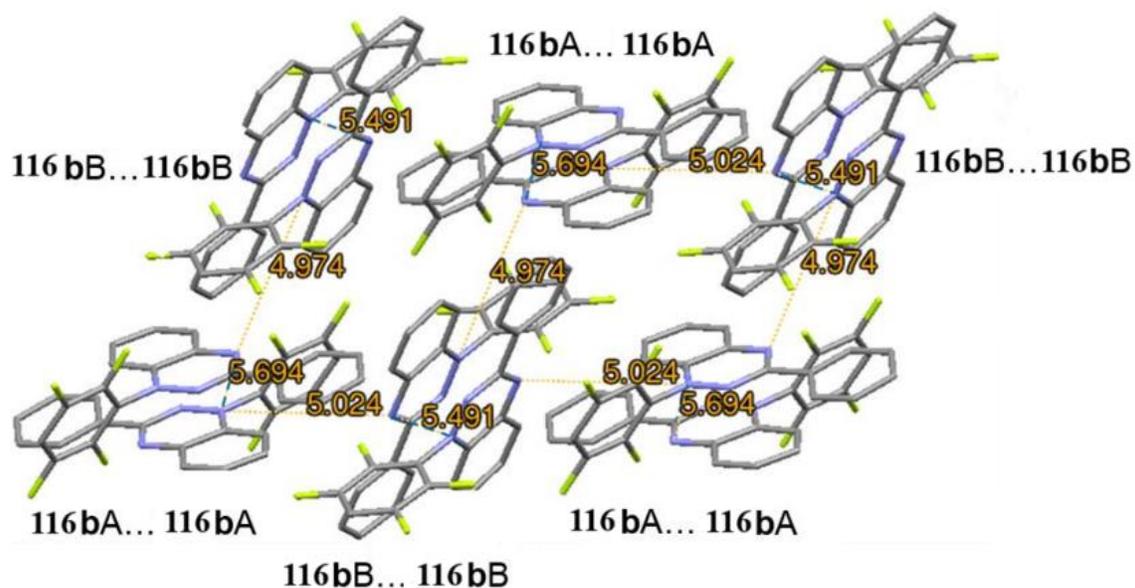


Рисунок 49. Взаимное расположение двух типов обменно-связанных радикальных димеров в кристалле радикала **116b**.

Также были рассмотрены обменные взаимодействия в кристалле ранее синтезированного радикала **139**. В отличие от вышеописанных случаев, мы обнаружили только один тип кристаллографически независимых молекул и один тип димеров с относительно сильным АФ-взаимодействием ( $J/k_B = -77$  К). Тем не менее, как и в предыдущих случаях, обменные взаимодействия между радикалами соседних димеров были значительно слабее, имея как ферромагнитные, так и АФ-свойства (рисунок **50**, таблица **5**).

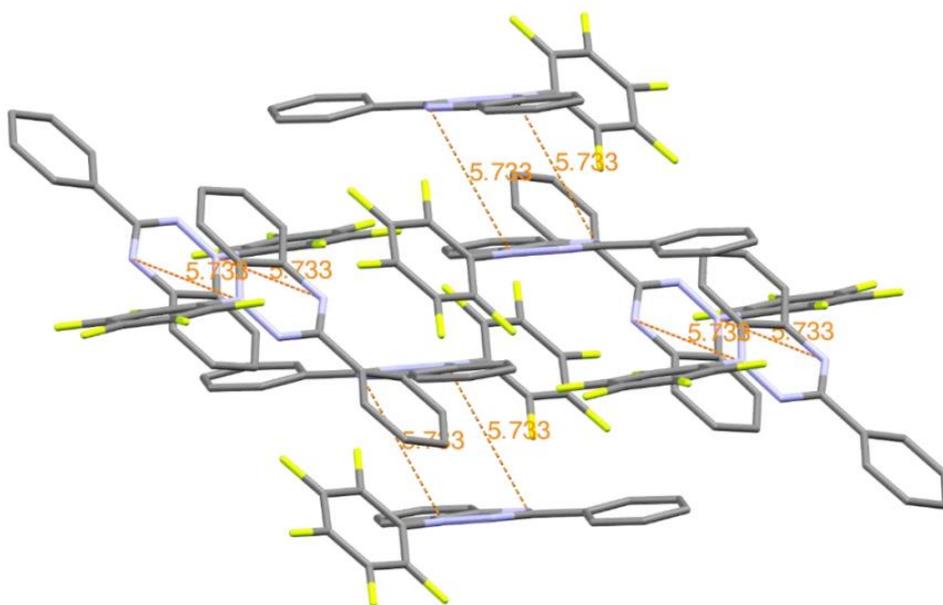


Рисунок **50**. Взаимное расположение обменно-связанных радикальных димеров в кристалле радикала **139**.

Температурные зависимости произведения  $\chi T$  для радикалов **116a**, **116b** и **139** показаны на рисунке **51**. Для **116a** и **116b** значения  $\chi T$  при 300 К составляют 0.25 и 0.23  $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ , соответственно, и уменьшаются с понижением температуры, достигая плато ( $< 0.02 \text{ см}^3\text{моль}^{-1} \text{ К}$ ) ниже 50 К. Более того, высокотемпературные значения  $\chi T$  намного ниже теоретического значения  $0.375 \text{ см}^3\text{моль}^{-1} \text{ К}$  для невзаимодействующих радикалов с  $g = 2$ , что указывает на сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие, что согласуется с расчетами

(таблица 5). Для **139**  $\chi T$  при 300 К ( $0.36 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ ) близко к теоретическому значению  $0.375 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ , что указывает на несколько меньшие по энергии обменные взаимодействия между неспаренными электронами.

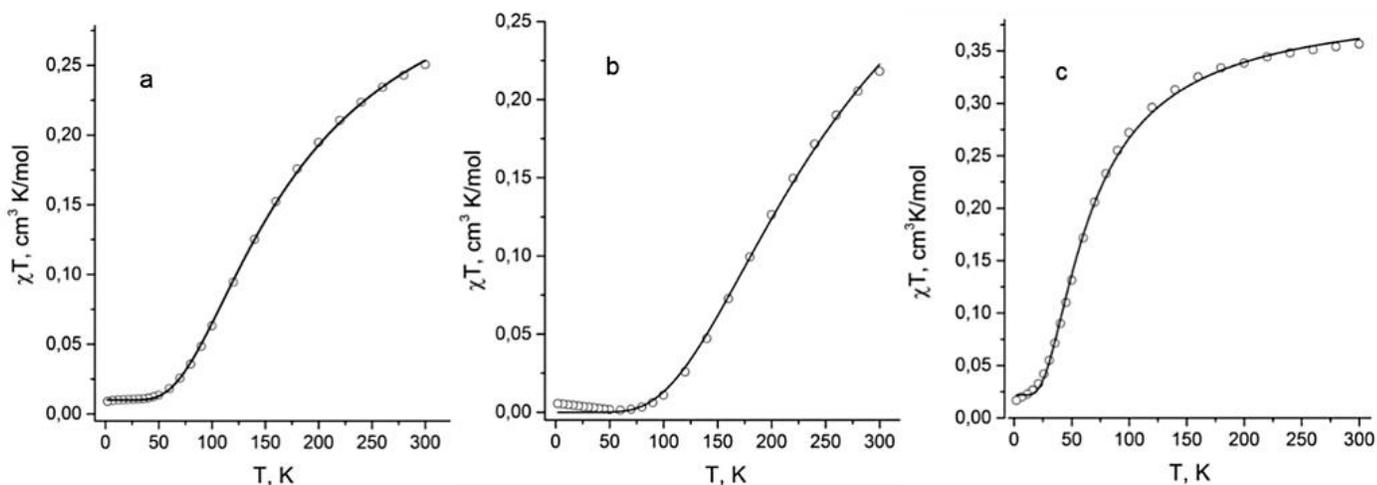


Рисунок 51. Температурные зависимости значений  $\chi T$  для радикалов **116a** (а), **116b** (б) и **139** (с). Сплошные линии — это аппроксимация экспериментальных данных с использованием уравнения Блيني–Бауэрса с учетом доли невзаимодействующих радикалов.

Сначала мы провели аппроксимацию зависимости  $\chi T$  от  $T$  для **116a** и **116b**, используя магнитный мотив, состоящий из двух типов антиферромагнитно взаимодействующих радикальных димеров с параметрами  $J_1$  и  $J_2$ . Тем не менее, все процедуры подгонки привели к равенству  $J_1 = J_2$ . Поэтому все температурные зависимости произведения  $\chi T$  для **116a,b**, **139** аппроксимировались с использованием уравнения Блيني–Бауэрса с учетом доли невзаимодействующих радикалов (а). В результате были получены следующие параметры:  $a = 0.026 \pm 0.001$ ,  $J/k_B = -156.4 \pm 0.8 \text{ К}$ ,  $g = 2.000 \pm 0.005$  для **116a**;  $a = 0.0$ ,  $J_1/k_B = -230 \pm 3 \text{ К}$ ,  $g = 2.19 \pm 0.02$  для **116b**; и  $a = 0.052 \pm 0.004$ ,  $J/k_B = -58.3 \pm 0.6 \text{ К}$ ,  $g = 2.12 \pm 0.01$  для **139**. Таблица 5 показывает, что полученные значения  $J$  хорошо согласуются со значениями, предсказанными теоретически.

Таблица 5 также суммирует кристаллографические и магнитные данные по ранее изученным радикалам **140**, **110a**, **110b**. Из таблицы 5 следует, что кристаллы **140** и **110a** имеют схожие магнитные мотивы, а именно однородные цепочки антиферромагнитно взаимодействующих радикалов. В этом отношении их строение отличается от структур кристаллов **140**, **110a**, **110b**, которые состоят из одного или двух типов димеров (рисунок 52). Кристаллы **110b**, в свою очередь, состоят из чередующихся цепочек, которые при уменьшении обменного взаимодействия в паре **110aA**...**110aB** трансформируются в набор димеров двух типов. Также следует отметить очень малое значение константы Вейсса в незамещенном радикале **140**. Оказалось, что в этом случае, в отличие от всех остальных, в стэкинг-взаимодействии участвуют не бициклы соседних молекул, а триазинильное кольцо одной молекулы и фенильная группа другой. Поскольку на последней спиновая плотность мала, то это приводит к малому значению  $J$  для этой пары.

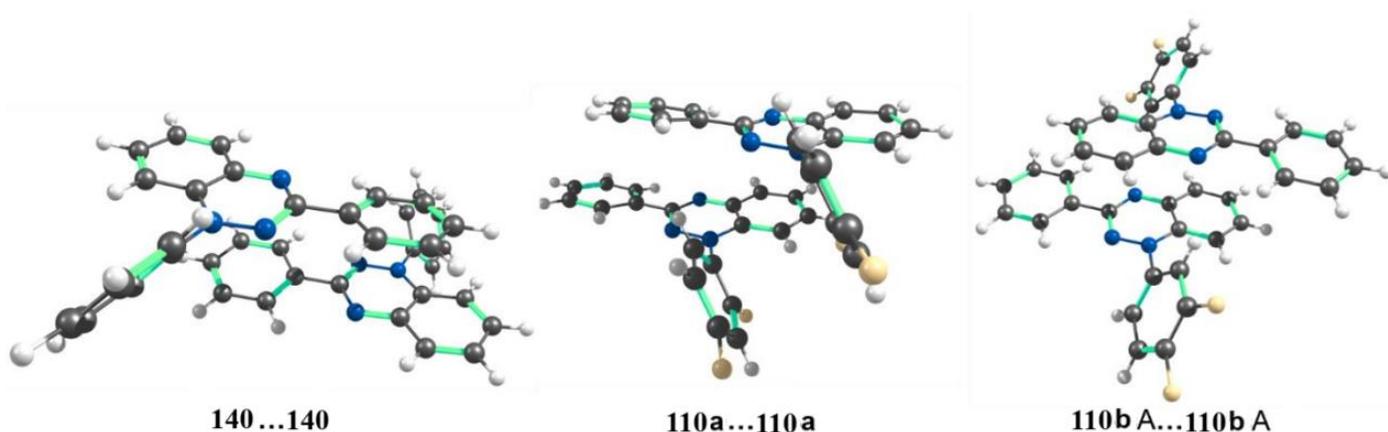


Рисунок 52. Структуры обменно-связанных димеров **140**...**140**, **110a**...**110a** и **110bA**...**110bA** в кристаллах **140**, **110a**, **110b**, использованные для BS-DFT расчетов обменных взаимодействий.

Таблица 5 также показывает, что радикалы Блаттера с тремя и более заместителями фтора образуют обменно-связанные димеры с антипараллельным расположением молекул. Случай дифтор-замещенных производных является

пограничным: для **110b** также образуются димеры с антипараллельным расположением бициклических фрагментов, тогда как для **110a** происходит образование обменно-связанных цепей с параллельным расположением бициклов (рисунок **52**). Ключ к пониманию наблюдаемых закономерностей дает распределение электростатического потенциала на поверхности изучаемых радикалов (рисунок **53**)\*. А именно, введение атомов фтора приводит к возникновению высокого положительного потенциала в области атомов углерода N1-арильного заместителя. Для **110a** параллельное расположение бициклов все еще возможно, несмотря на близость N1-арильных заместителей; для всех остальных производных (**110b** и **116a, 116b, 139**) отталкивание N1-арильных заместителей усиливается, что приводит к их расталкиванию и антипараллельному расположению молекул. Арильные группы на периферии димеров также препятствуют образованию обменно-связанных цепей.

---

\* Автор выражает благодарность д.х.н. Грицан Н.П. (ИХКГ СО РАН) за проведение квантово-химических расчетов.

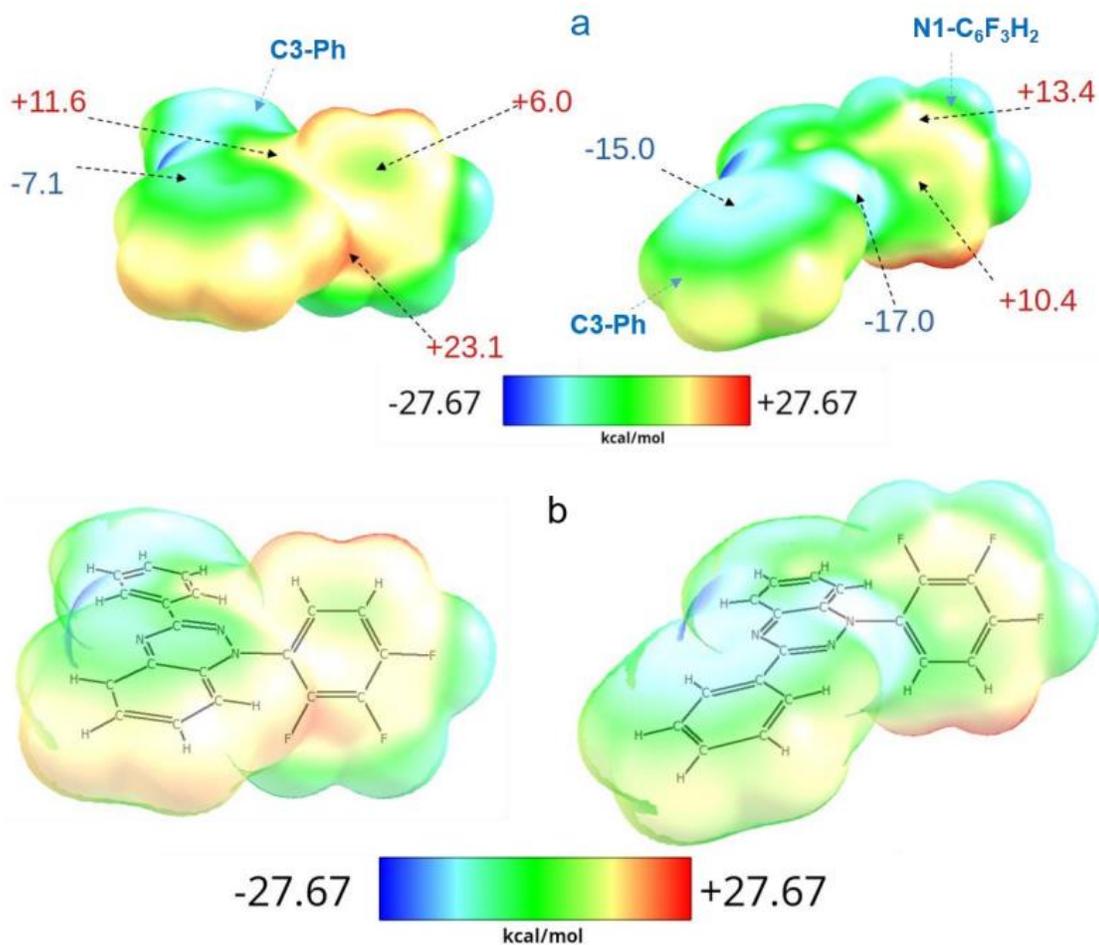


Рисунок 53. Молекулярные электростатические потенциалы (МЭП), рассчитанные на уровне UB3LYP/def2-TZVP на молекулярных поверхностях с электронной плотностью 0.001 а.е. для радикала **116a**. а) На верхней панели показаны выбранные максимумы и минимумы на МЭП. б) На нижней панели показаны структурные формулы радикала **116a** в ориентации, соответствующей заданным МЭП.

## Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и оборудование

Растворители были свежеперегнанными. Реакционные смеси и элюенты контролировались с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах ТСХ с алюминиевой подложкой (Merck Kieselgel 60 F254). Хроматографию проводили на силикагеле (0.063–0.200 мм) для колоночной хроматографии. Пластины визуализировались под УФ-излучением при 254 нм. Температуры плавления измеряли с помощью прибора для определения точек плавления SMP 30 Stuart. Спектры поглощения в УФ-видимой области регистрировали на спектрометре Agilent 8453 для  $10^{-4}$  М растворов соединений в MeCN с использованием 10-мм кварцевых кювет с тефлоновыми крышками. ИК-спектры образцов в KBr регистрировали на спектрометре BRUKER Vertex-70 FTIR; сильные, средние и слабые пики обозначены как сл, ср и с соответственно. Спектры ЯМР были получены на спектрометре Bruker Avance 300 (300,13 МГц для  $^1\text{H}$  и 282,37 МГц для  $^{19}\text{F}$ ). ДМСО- $d_6$  использовался для достижения гомоядерной блокировки, и сигналы представлены относительно пиков дейтерированного растворителя.  $\text{C}_6\text{F}_6$  ( $\delta\text{F} = 163.0$ ) служил в качестве внешнего референса для записи спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Молекулярные ионные массы были определены с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) с помощью прибора Thermo Scientific DFS (EI, 70 эВ). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали на спектрометре Bruker ER-200D X-band при комнатной температуре в разбавленных (примерно 10–5 М) дегазированных растворах толуола. Спектры записывались за одно медленное (около 3 часов) сканирование при амплитуде модуляции 0.008 мТл и частоте модуляции 100 кГц, мощностью СВЧ излучения 2 мВт. Изотропное значение g-фактора измеряли экспериментально с использованием твердого DPPH в качестве стандарта. Спектры моделировались в программе Winsim v.0.96. Предполагаемые точности определения констант СТВ и значения g-фактора составляют 0.005 мТл и 0.0001, соответственно.

## Методики проведения синтезов

### 3.1 Синтез исходных соединений

Реагенты, которые использовались в качестве исходных соединений, были коммерчески доступными (Sigma-Aldrich и др.) и использованы без дополнительной очистки.

Перегонка этилацетата осуществлялась с добавлением оксида фосфора (V) для удаления следов воды и других полярных примесей, которые могли содержаться в растворителе. Петролейный эфир перегонялся с добавлением гидроксида натрия для удаления кислых примесей и стабилизации растворителя. Тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ) очищался методом вакуумной перегонки. Для удаления летучих примесей и предотвращения попадания токсичных газов в вакуумную систему использовались стеклянные ловушки, охлаждаемые жидким азотом ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Перегонка проводилась при пониженном давлении, что позволило выделить чистый тионилхлорид с высокой степенью чистоты, необходимой для реакций.

#### 3.1.1 Синтез гидразинов

**(3,4-Дифторфенил)гидразин (113a):** К раствору 3,4-дифторанилина (2 г, 15.59 ммоль) в смеси воды (6 мл) и концентрированной  $\text{HCl}$  (12 М, 10 мл) по каплям добавляли раствор  $\text{NaNO}_2$  (1.18 г, 17.04 ммоль) в воде (2 мл) при  $0\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$ , и реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Затем по каплям вводили раствор  $\text{SnCl}_2$  (8.74 г, 39.73 ммоль) в концентрированной  $\text{HCl}$  (12 М, 7 мл) при  $0\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$  с интенсивным перемешиванием. Затем смеси давали нагреться до комнатной температуры и инкубировали в течение 30 мин. Осадок отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 мл) и сушили в вакууме при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, получая таким образом гидрохлорид (3,4-дифторфенил)гидразина в виде бледно-коричневого твердого вещества. Затем соль обрабатывали 40% водным раствором  $\text{NaOH}$  (10 мл), и продукт экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 5$  мл). Объединенные органические слои

сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и концентрировали в вакууме для получения желаемых продуктов. Выход 1.69 г (75%), желтые кристаллы.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  = 3.85 (уш. с., 3 H), 6.72 - 6.89 (м., 1 H), 7.09 (ддд.,  $J=12.66, 6.91, 2.78$ , 1 H), 7.37 (дт.,  $J=10.59, 9.07$  Гц, 1 H), 10.41 (уш. с., 1 H) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  = -148.48 (м., 1 F), -137.45 (м., 1 F) м.д.

**(2,4-Дифторфенил)гидразин (113b)**: К раствору анилина (2 г, 15.59 ммоль) в смеси воды (6 мл) и концентрированной  $\text{HCl}$  (12 М, 10 мл) по каплям добавляли раствор  $\text{NaNO}_2$  (1.18 г, 17.04 ммоль) в воде (2 мл) при 0–5 °С, и реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Затем по каплям вводили раствор  $\text{SnCl}_2$  (8.74 г, 39.73 ммоль) в концентрированной  $\text{HCl}$  (12 М, 7 мл) при 0–5 °С при интенсивном перемешивании. Затем смесь нагревали до комнатной температуры и инкубировали в течение 30 мин. Осадок отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 мл) и сушили в вакууме при 40 °С в течение 5 ч, получая гидрохлорид (2,4-дифторфенил)гидразина в виде фиолетового твердого вещества. Соль обрабатывали 40% водным раствором  $\text{NaOH}$  (10 мл), и смесь экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 × 5 мл) для получения указанного в заголовке продукта. Выход 1.76 г (78%), темно-желтые кристаллы и т.пл. 59–61 °С. Продукт подвергали следующей стадии реакции без дополнительной очистки из-за ограниченной стабильности.

**2,3,4-Трифторфенилгидразин (123a)**: Раствор  $\text{NaNO}_2$  (1.030 г, 14.96 ммоль) в воде (2 мл) добавляли по каплям к перемешиваемому раствору 2,3,4-трифторанилина (2.0 г, 13.60 ммоль) в смеси  $\text{H}_2\text{O}$  (6 мл) и концентрированной  $\text{HCl}$  (10 мл) при 0–5 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, и раствор  $\text{SnCl}_2$  (7.670 г, 33.99 ммоль) в концентрированной  $\text{HCl}$  (7 мл) вводили по каплям при 0–5 °С. Затем смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин, осадок отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 мл) и сушили в вакууме при 40 °С в течение 5 ч. Твердое вещество обрабатывали 40% водным раствором  $\text{NaOH}$  (10 мл) до достижения рН 14. Смесь экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 × 5 мл). Объединенную органическую фазу промывали водой (15 мл), сушили ( $\text{MgSO}_4$ ) и сконцентрировали в вакууме до получения темно-оранжевых кристаллов. Выход 1.59 г (70%), т.пл.

84–85 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 4.08$  (с., 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.84–6.99 (м., 1 H), 7.08–7.14 (м., 1 H), 8.33 (с., 1 H, NH) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -164.4$  (м., 1 F),  $-158.1$  (м., 1 F),  $-153.4$  (м., 1 F) м.д.

**2,3,5,6-Тетрафторфенилгидразин (123b):** Раствор моногидрата гидразина (2.38 г, 47.6 моль) и пентафторбензола (4.0 г, 23.8 ммоль) в EtOH (12 мл) нагревали в автоклаве из нержавеющей стали в течение 24 ч при 130 °С. Затем реакционную смесь выливали в воду (30 мл) и выдерживали при 0 °С в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. При этом получали кристаллы в виде тонких белых пластинок. Выход 3.24 г (74%), т.пл. 87–89 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 4.48$  (с., 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.95 (с., 1 H, NH), 6.97–7.08 (м., 1 H,  $\text{H}^4$ ) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -160.0$  (м.,  $J(\text{F}^2, \text{F}^3) = 19.1$  Гц,  $J(\text{F}^2, \text{F}^4) = 6.3$  Гц, 2 F,  $\text{F}^3$ ) м.д.

**Пентафторфенилгидразин (123c):** Перфторбензол (2.50 г, 13.44 ммоль), гидразингидрат (1.21 г, 24.17 ммоль) и этанол (1 мл) нагревали в автоклаве из нержавеющей стали при 180 °С в течение 3 дней. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливали в ледяную воду (25 мл), продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из гексана, получая таким образом бесцветные кристаллы. Выход 2.28 г (86%), т.пл. 74.7–75.4 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 4.45$  (с., 2 H), 6.79 (уш. с., 1 H) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -173.78$  (м., 1 F),  $-166.56$  (м., 2 F),  $-158.59$  (м., 2 F) м.д.

**2,3,5,6-Тетрафтор-4-гидразинопиридин (118a):** К перемешиваемому раствору перфторпиридина (1.54 г, 9.11 ммоль) в этаноле (5 мл) по каплям добавляли гидразингидрат (0.91 г, 18.22 ммоль) при 0 °С. Затем реакционную смесь нагревали при 60 °С в течение 20 ч. Далее раствор сконцентрировали в вакууме, полученные твердые кристаллы перекристаллизовывали из хлороформа, получая кристаллы оранжевого цвета. Выход 1.54 г (94%), т.пл. 55.9–56.5 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 4.78$  (с., 2 H), 8.45 (уш. с., 1 H) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -163.75$  (м., 2 F),  $-98.03$  (м., 2 F) м.д.

**(2,3,5,6-Тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)гидразин (127):** В колбу на 50 мл загружаем исходный перфтор-1,1'-бифенил (2 г, 5.99 ммоль), гидразингидрат (0.3 г, 5.99 ммоль) и этанол (10 мл). Реакционную смесь кипятим с обратным холодильником в течении 8 часов. После выдержки реакционная смесь выливается в ледяную воду (25 мл), выпавший осадок отфильтровываем и перекристаллизовываем из смеси гексан/хлороформ. Получаем твердое порошкообразное вещество бледно-желтого цвета (1.2 г 60%).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 4.65$  (уш. с., 2 H) 7.56 (уш. с., 1 H) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -162.62$  (м., 2 F),  $-159.35$  (м., 2 F),  $-153.05 - -152.25$  (м, 1 F),  $-143.56$  (м., 2 F),  $-139.96$  (м., 2 F) м.д.

### 3.1.2 Синтез фенилбензамидов

**N-Фенилбензамид:** К раствору бензоилхлорида (3 г, 21,5 ммоль) в толуоле (6 мл) добавляли по каплям анилин (2 г, 21,5 ммоль) при 0–5°C. Реакционную смесь нагревали до 125 °C с обратным холодильником и выдерживали в течение 18 часов при интенсивном перемешивании. Протекание реакции контролировали с помощью ТСХ (петролейный эфир / этилацетат (10:1)). Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении в вакууме. Остаток очищали перекристаллизацией из хлороформа с получением соответствующего амида в виде кристаллов белого цвета, массой 4.05 г, выходом 95%.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 7.06 - 7.16$  (м., 1 H) 7.36 (т.,  $J=7.90$  Гц, 2 H) 7.49 - 7.65 (м., 3 H) 7.74 - 7.85 (м., 2H) 7.92 - 8.02 (м., 2H) 10.25 (с., 1 H) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР (76 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 124.13$  (с., 4 C), 128.13 (с., 10 C), 128.86 (с., 9 C), 129.08 (с., 9 C), 132.01 (с., 4 C), 135.48 (с., 2 C), 166.03 (с., 2 C) м.д.

**4-Фтор-N-фенилбензамида:** В колбе Шленка в атмосфере аргона к (2 г, 14.3 ммоль) хлоргидриду 4-фторбензойной кислоты при 0 °C последовательно добавляли (1.46 г, 15.73 ммоль) анилина и (1.41 г, 14.3 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Из полученной суспензии экстрагировали 4-фтор-N-фенилбензамид хлороформом (2 x 10 мл), после чего концентрировали в вакууме. Далее 4-фтор-N-фенилбензамид перекристаллизовывали в смеси хлороформа и этилацетата (3:1). В результате

получили белые кристаллы с выходом 70%.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.07 - 7.17$  (м., 1 H),  $7.31 - 7.45$  (м., 4 H),  $7.78$  (д.,  $J=8.06$  Гц, 2 H),  $8.06$  (дд.,  $J=8.43, 5.68$  Гц, 2 H),  $10.28$  (с., 1 H) м.д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 114.93 - 115.61$  (м., 2 C),  $120.40$  (с., 2 C),  $123.71$  (с., 1 C),  $128.59$  (с., 2 C),  $130.36$  (д.,  $J=9.40$  Гц, 2 C),  $131.36$  (с., 1 C),  $139.05$  (с., 2 C),  $162.39$  (с., 1 C) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = -109.65$  (с., 1 F) м.д.

### 3.1.3 Синтез исходным бензоилгидразидов

**2,3,4,5-Тетрафтор- $N'$ -(пентафторфенил)бензоилгидразид:** К перемешиваемому раствору (перфторфенил)гидразина (0.60 г, 3.03 ммоль) в дихлорметане (2.5 мл) по каплям добавляли раствор 2,3,4,5-тетрафторбензоилхлорида (0.64 г, 3.03 ммоль) в дихлорметане (1.5 мл) при 0 °С в атмосфере аргона. Затем добавляли триэтиламин (0.30 г, 3.0 ммоль), после этого реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, выливали в воду (15 мл) и экстрагировали трихлорметаном (2 x 6 мл). Объединенные органические растворы сушили безводным сульфатом натрия, затем полученный раствор сконцентрировали в вакууме. Полученный продукт перекристаллизовывали из трихлорметана, в итоге получаем кристаллы светло-коричневого цвета. Выход составил 0.54 г (48%), т.пл. 175.2–175.8 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta 7.48-7.60$  (м., 1 H),  $8.39$  (с., 1 H),  $10.83$  (с., 1 H) м.д.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц, DMSO- $d_6$ ):  $\delta -169.45$  (тт., 1 F),  $-164.80$  (тм., 2 F),  $-157.21$  (дм., 2 F),  $-154.67$  (тд., 1 F),  $-151.72$  (тд., 1 F),  $-138.83$  (м., 1 F),  $-138.51$  (кв д., 1 F) м.д. ИК (KBr): 3561 (сл), 3318 (сл), 3076 (сл), 2998 (сл), 2949 (сл), 2884 (сл), 2832 (сл), 1758 (сл), 1657 (сп), 1643 (сп), 1620 (сл), 1527 (с), 1512 (с), 1481 (с), 1373 (сп)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI):  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  рассчитано  $[\text{C}_{13}\text{H}_3\text{F}_9\text{N}_2\text{ONa}]^+$  396.9994; найдено 396.9989.

**$N'$ -(2,3,5,6-Тetraфторпиридин-4-ил)бензоилгидразид:** К перемешиваемому раствору 2,3,5,6-тетрафтор-4-гидразинилпиридина (0.50 г, 2.76 ммоль) в пиридине (2.5 мл) по каплям добавляли бензоилхлорид (0.43 г, 3.04 ммоль) при 0 °С в

атмосфере аргона. После этого реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 ч и выливали в воду (15 мл). Затем продукт экстрагировали дихлорметаном (3 x 5 мл), а объединенные органические растворы сушили безводным сульфатом натрия, затем полученный раствор сконцентрировали в вакууме. Полученный твердый продукт кристаллизовали из дихлорметана с получением бесцветных кристаллов. Выход 0.51 г (65%), т.пл. 167.9–168.6 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.50–7.58 (м., 2 H), 7.59–7.65 (м., 1 H), 7.88 (д., *J* = 7.51 Гц, 2 H), 9.59 (уш. с., 1 H), 10.95 (с., 1 H) м.д. <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = –162.48 (уш. м., 2 F), –95.35 (м., 2 F) м.д. ИК (KBr): ν 3431 (сл), 3268 (ср), 3059 (сл), 3012 (сл), 2987 (сл), 2873 (сл), 2829 (сл), 2611 (сл), 2378 (сл), 2000 (сл), 1975 (сл), 1904 (сл), 1822 (сл), 1775 (сл), 1647 (с), 1635 (с), 1605 (ср), 1579 (сл), 1528 (ср), 1504 (с), 1485 (с), 1462 (с) см<sup>-1</sup>. HRMS (ESI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> рассчитано [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> 286.0598; найдено 286.0597.

***N'*-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)бензогидразид:** К перемешиваемому раствору (перфтор-[1,1'-бифенил]-4-ил)гидразина (0.42 г, 1.21 ммоль) в пиридине (2 мл) в токе аргона на ледяной бане при 0 °С медленно добавляем по каплям бензоилхлорид (0.19 г, 1.33 ммоль). По окончании добавления баню со льдом убирали и продолжали перемешивание еще 15 ч при комнатной температуре. Затем выливали в воду (15 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3 × 5 мл). Объединенные органические экстракты сушили безводным сульфатом натрия и концентрировали при пониженном давлении. Далее смесь перекристаллизовывали из дихлорметана с получением белых кристаллов (0.3 г, 55%). <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = -162.07 (с., 2 F), -159.12 (с., 2 F), -152.08 (с., 1 F), -142.42 (с., 2 F), -139.75 (с., 2 F) м.д.

### 3.1.4 Синтез фенилбензимидаилхлоридов

***N*-Фенилбензимидаилхлорид:** В круглодонной колбе Шленка *N*-фенилбензамид (3.0 г, 15.23 ммоль) и SOCl<sub>2</sub> (8.85 мл, 8 экв.) нагревали при 70 °С. Через 4 ч избыток SOCl<sub>2</sub> удаляли в вакууме с ловушкой, получая соответствующий

имидаилхлорид в виде зеленоватого твердого вещества (3.15 г, выход 96%), который подвергали следующему этапу без дополнительной очистки из-за малой стабильности.

**4-Фтор-*N*-фенилбензимидаилхлорида:** Раствор 4-фтор-*N*-фенилбензамида (3.27 г, 15.23 ммоль) в  $\text{SOCl}_2$  (13.28 мл, 12 экв.) в атмосфере аргона нагревали до 70°C и перемешивали в течение 6 часов. Избыток  $\text{SOCl}_2$  удаляли в вакууме с ловушкой, получая соответствующий имидаилхлорид в виде зеленоватого твердого вещества (3.41 г, выход 95%), который подвергали следующему этапу без дополнительной очистки из-за малой стабильности.

### 3.1.5 Синтез гидрозоилхлоридов

**(*E*)-*N*-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)бензогидразонилхлорид:** К *N'*-(перфтор-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензогидразиду (0.3 г, 0.67 моль) добавляли тионилхлорид (2.5 мл) в токе аргона, нагревали до 74 °C и перемешивали в течение 9 часов. Реакционную смесь с обратным холодильником, нагреваем до 74 °C. Избыток  $\text{SOCl}_2$  удаляли в вакууме с ловушкой, получая (*E*)-*N*-(перфтор-[1,1'-дифенил]-4-ил)бензогидразонилхлорид в виде масла, который из-за ограниченной стабильности, подвергали следующему этапу без дополнительной очистки.

### 3.1.6 Синтез фенилбензогидразонамидов

***N'*-(3,4-Дифторфенил)-*N''*-фенилбензогидразонамид и *N'*-(2,4-дифторфенил)-*N''*-фенилбензогидразонамид:** *N*-фенилбензимидаилхлорид (0.3 г, 0.98 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору (3,4-дифторфенил)гидразина или (2,4-дифторфенил)гидразина (0.478 г, 2.22 ммоль) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.336 г, 3.32 ммоль) в сухом ТГФ (3 мл) при -10 °C. Далее реакционную смесь оранжевого цвета интенсивно перемешивали при 0°C в течение 10 ч. Затем растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток обрабатывали 2% водным раствором уксусной кислоты (10 мл), и органические продукты экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл x 2).

Объединенные экстракты сушили над безводным сульфатом натрия, а после сконцентрировали в вакууме. Сырые продукты пропускали через слой силикагеля ( $\text{SiO}_2$ , гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3:1) и из-за ограниченной стабильности быстро подвергали последующей стадии.

### 3.2 Синтез целевых фторированных радикалов

**1-(2,3,6-Трифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ил (116a):** К перемешиваемому раствору 4-фтор-*N*-фенилбензимидаилхлорида (0.42 г, 1.79 ммоль) в сухом ТГФ (3 мл) в токе аргона последовательно добавляли 2,3,6-трифторфенилгидразин (0.29 г, 1.79 ммоль) и триэтиламин (0.18 г, 1.79 ммоль) при -15 °С. После этого реакцию смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее полученный раствор разбавляли 25 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и обрабатывали 2%-водным раствором уксусной кислоты (2 x 10 мл), затем органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали в вакууме. Полученный продукт, из-за низкой стабильности сразу направляли на следующую стадию без дополнительной очистки.

$\text{MnO}_2$  (0.80 г, 9.3 ммоль) добавили к перемешиваемому раствору амидразона (0.333 г, 0.93 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 мл), затем реакцию смесь перемешивали в течение 30 часов при комнатной температуре. Затем смесь пропустили через тонкий слой оксида алюминия и полученный раствор сконцентрировали в вакууме. После удаления растворителя полученный продукт очистили колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.5$ ). Выход 0.213 г (35%), т.пл. 178.2–178.6°С. ИК (KBr):  $\nu$  3436 (сл), 3077 (сл), 2959 (сл), 2930 (сл), 2544 (сл), 2429 (сл), 2236 (сл), 2028 (сл), 1915 (сл), 1844 (сл), 1785 (сл), 1723 (сл), 1632 (сл), 1599 (ср), 1505 (с), 1478 (с), 1392(с)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI):  $m/z$  [M]<sup>+</sup> вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_3$  356.0805, найдено 356.0804.

**1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ил (116b):** К перемешиваемому раствору 4-фтор-*N*-фенилбензимидаилхлорида (0.42 г, 1.79 ммоль) в сухом ТГФ (3 мл) последовательно добавляли 2,3,5,6-

тетрафторфенилгидразин (0.322 г, 1.79 ммоль) и триэтиламин (0.18 г, 1.79 ммоль) при -15 °С. После этого реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее полученный раствор разбавляли 12 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и обрабатывали 2%-водным раствором уксусной кислоты (2 x 10 мл), затем органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали в вакууме. Полученный продукт, из-за низкой стабильности сразу направляли на следующую стадию без дополнительной очистки.

$\text{MnO}_2$  (0.80 г, 9.3 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору амидразона (0.351 г, 0.93 ммоль) в сухом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 мл), затем реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. Далее смесь пропускали через тонкий слой оксида алюминия и полученный раствор концентрировали в вакууме. После удаления растворителя полученный продукт очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.51$ ). Выход 0.28 г (40%), т.пл. 217.2–217.8 °С. ИК (KBr):  $\nu$  3432 (сл), 3092 (сл), 2799 (сл), 2584 (сл), 2528 (сл), 2409 (сл), 2352 (сл), 2251 (сл), 2031 (сл), 1967 (сл), 1911 (сл), 1789 (сл), 1641 (сп), 1621 (сп), 1599 (с), 1517(с), 1476 (с), 1390 (с)  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI):  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{N}_3$  375.0789, найдено 375.0784.

**1-(2,3,4,5,6-Пентафторфенил)-3-(4-фторфенил)-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ил (121с):** 2,3,4,5,6-пентафторфенилгидразин (0.354 г, 1.79 ммоль) и триэтиламин (0.18 г, 1.79 ммоль) были добавлены к перемешиваемому раствору 4-фтор-*N*-фенилбензимидазилхлорида (0.42 г, 1.79 ммоль) в сухом ТГФ (3 мл) при -15 °С. После этого реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее полученный раствор разбавляли 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и обрабатывали 2%-водным раствором уксусной кислоты (2 x 10 мл), затем органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали в вакууме. Полученный продукт, из-за низкой стабильности сразу направляли на следующую стадию без дополнительной очистки.

$\text{MnO}_2$  (0.8 г, 9.3 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору амидразона (0.367 г, 0.93 ммоль) в сухом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 мл), затем реакционную смесь перемешивали

в течение 8 часов при комнатной температуре. Далее смесь пропускали через тонкий слой оксида алюминия и полученный раствор концентрировали в вакууме. После удаления растворителя полученный продукт очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.54$ ). Выход 0.277 г (38%), т.пл. 182.2–182.6°C. ИК (KBr):  $\nu$  3443 (сл), 3070 (сл), 2978 (сл), 2884 (сл), 2835 (сл), 2663 (сл), 2586 (сл), 2490 (сл), 2446 (сл), 2383 (сл), 2036 (сл), 1917 (сл), 1787 (сл), 1599 (сп), 1513 (с), 1487 (с), 1461 (сп), 1391(с)  $\text{см}^{-1}$ . HRMS (ESI):  $m/z$   $[M]^+$  вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_3$  392.0617, найдено 392.0607.

### 3.2.1 Синтез фторированных радикалов из бензоилгидразидов

**1-(2,3,4-Трифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]-триазин-4-ил (116a):** Раствор *N'*-(2,3,4-Трифторфенил)бензогидразида (0.104 г, 0.39 ммоль) и тионилхлорида (0.98 мл, 35 экв.) перемешивали в течение 2 ч при 74 °С в атмосфере аргона. Избыток тионилхлорида отгоняли в вакууме с ловушкой, получая таким образом сырой (*E*)-*N*-(2,3,4-трифторфенил)бензогидразоноилхлорид в виде коричневого масла. Продукт растворяли в 1 мл сухого ТГФ в колбе Шленка. Перемешанный раствор охлаждали до –20 °С, а затем в атмосфере аргона добавляли анилин (0.055 г, 0.585 ммоль, 1.5 экв.) и триэтиламин (0.04 г, 0.390 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при –20 °С в течение 3 ч, после чего добавляли  $\text{MnO}_2$  (10 экв.). Холодную баню удаляли, реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч и фильтровали. Фильтрат выпаривали для получения сырого продукта, который очищали с помощью колоночной хроматографии (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.50$ ). Выход 0.028 г (22%).

**1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e]-[1,2,4]триазин-4-ил (116b):** Смесь *N'*-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)бензогидразида (0.300 г, 1.06 ммоль) и тионилхлорида (1.9 мл, 25 экв.) перемешивали в течение 3 ч при 74 °С в атмосфере аргона. Избыток тионилхлорида отгоняли в вакууме с ловушкой, получая таким образом сырой (*E*)-*N*-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-бензогидразоноилхлорид в виде коричневого масла. Продукт растворяли в 2 мл сухого ТГФ в колбе Шленка.

Перемешанный раствор охлаждали до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , добавляли анилин (0.138 мг, 1.49 ммоль, 1.5 экв.) и триэтиламин (0.1 г, 0.991 ммоль, 1 экв.), перемешивание продолжали в течение 3 ч в атмосфере аргона. Затем вводили  $\text{MnO}_2$  (10 экв.). Холодную баню удаляли, и реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре и фильтровали. Фильтрат упаривали на роторе для получения сырого продукта, который очищали с помощью колоночной хроматографии (петролейный эфир/дихлорметан [3:1],  $R_f = 0.75$ ). Выход составил 0.090 г (24%).

### 3.2.2 Синтез радикалов из бензимидаилхлоридов

**1-(2,3,4-Трифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]-триазин-4-ил (116a):** *N*-фенилбензимидаилхлорид (0.650 г, 3.01 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору 2,3,4-трифторфенилгидразина (0.489 г, 3.01 ммоль) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.46 г, 4.52 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) при  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем перемешивали в течение 2 ч при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Растворитель сконцентрировали в вакууме, остаток обрабатывали 2%-водной уксусной кислотой (14 мл), органические продукты экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл x 3). Объединенные экстракты сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторе, получая таким образом сырой (*Z*)-*N*'-фенил-*N*'-(2,3,4-трифторфенил)бензимидаогидразид (амидразон), который очищали флэш-хроматографией ( $\text{SiO}_2$ , гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3:1). Мало стабильный амидразон (0.40 г, 1.17 ммоль) растворяли в сухом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 мл) в токе аргона, к раствору добавляли  $\text{MnO}_2$  (1.02 г, 11.73 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре и фильтровали. После упаривания растворителя остаток очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.50$ ), тем самым получая целевой радикал. Выход 0.138 г (35%), кристаллы от темно-зеленого до черного цвета, т.пл.  $161.0\text{--}161.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ИК (KBr): 3435 (сл), 3093 (сл), 3070 (сл), 2919 (сл), 1904 (сл), 1641 (сп), 1728 (сп), 1584 (сл), 1518 (с), 1476 (с), 1456 (сп), 1387 (с), 1331 (сп), 1311 (сп), 1280 (сп), 1233 (сп)  $\text{cm}^{-1}$ . ЭПР (толуол):  $g = 2.0040$ ;  $a_{\text{N}(1)} = 0.70$ ,

$a_{N(4)} = 0.53$ ,  $a_{N(2)} = 0.52$ ,  $a_F = 0.18$ ,  $a_F = 0.10$  мТл. HRMS (ESI):  $m/z$   $[M]^+$  рассчитано для  $C_{19}H_{11}F_3N_3$  338.0900, найдено 338.0895.

**1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e]-[1,2,4]триазин-4-ил (116b):** *N*-фенилбензимидазилхлорид (0.59 г, 2.73 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору 2,3,5,6-тетрафторфенилгидразина (0.750 г, 4.16 ммоль) и  $Et_3N$  (0.42 г, 4.11 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) при  $-15$  °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при 0 °С. Растворитель выпаривали при пониженном давлении, остаток обрабатывали 2%-водной уксусной кислотой (12 мл), и органические продукты экстрагировали  $CH_2Cl_2$ . Объединенные экстракты сушили над безводным сульфатом натрия, далее растворитель упаривали на роторе, чтобы получить сырой (*Z*)-*N''*-фенил-*N'*-(2,3,5,6-тетрафторфенил)бензимидазид (амидразон), который очищали флэш-хроматографией ( $SiO_2$ , гексан/ $CH_2Cl_2$ , 3:1). Мало стабильный амидразон (0.35 г, 0.97 ммоль) растворяли в сухом  $CH_2Cl_2$  (3 мл), добавляли  $MnO_2$  (0.85 г, 9.74 ммоль), реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре и фильтровали. После выпаривания растворителя остаток очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.55$ ). Выход составил 0.124 г (36%), кристаллы от темно-зеленого до черного цвета, т.пл. 190.5–191.3 °С (скорость нагрева 4 °С/мин). ИК (KBr): 3424 (сл), 3067 (сл), 2929 (сл), 1901 (сл), 1718 (сл), 1618 (сп), 1563 (сл), 1505 (с), 1484 (с), 1454 (сп), 1392 (с), 1354 (сп), 1329 (сп), 1313 (сп), 1299 (сп), 1276 (сп)  $cm^{-1}$ . ЭПР (толуол):  $g = 2.0040$ ;  $a_{N(1)} = 0.68$ ,  $a_{N(4)} = 0.56$ ,  $a_{N(2)} = 0.53$ ,  $a_F = 0.10$ ,  $a_F = 0.09$  мТл. HRMS (ESI):  $m/z$   $[M]^+$  рассчитано для  $C_{19}H_{10}F_4N_3$  356.0805, найдено 356.0799.

**1-(3,4-Дифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ил (110a):**  $MnO_2$  (0.81 г, 9.32 ммоль) добавили к перемешиваемому раствору *N'*-(3,4-дифторфенил)-*N''*-фенилбензогидразонамида (0.3 г, 0.93 ммоль) в сухом  $CH_2Cl_2$  (4 мл), затем реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при комнатной температуре. После растворитель упаривали на роторе, в результате получаем сырой продукт, который чистили колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.72$ ). Выход составил 0.086 г (29%), кристаллы темно-

коричневого цвета, т.пл. 110.2–110.7 °С. ИК (KBr): 3447 (сл), 3058 (сл), 2958 (сл), 2927 (сл), 2857 (сл), 1728 (сп), 1613 (сп), 1513 (с), 1484 (с), 1450 (сп), 1393 (с), 1328 (сп), 1268 (сл), 1203 (сп) и 1175 (сл)  $\text{см}^{-1}$ . ЭПР (толуол):  $g = 2.0040$ ;  $a_{N(1)} = 0.73$ ,  $a_{N(4)} = 0.51$  и  $a_{N(2)} = 0.49$  мТл. HRMS (ESI):  $m/z [M]^+$  вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_3$  320.0999, найдено 320.1002. Найдено, %: С, 71.37; Н, 3.64; F, 11.39; и N, 13.07. Вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_3$ , %: С, 71.24; Н, 3.78; F, 11.86; и N, 13.12.

**1-(2,4-Дифторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ил (110b):**  $\text{MnO}_2$  (0.81 г, 9.32 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору *N'*-(2,4-дифторфенил)-*N''*-фенилбензогидразонамида (0.3 г, 0.93 ммоль) в сухом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 мл), затем реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при комнатной температуре. После упаривания на роторе растворителя, сырой продукт очищали колоночной хроматографией (петролейный эфир/этилацетат [9:1],  $R_f = 0.68$ ). Выход 0.098 г (33%), кристаллы болотного цвета, т.пл. 128.6–129.2 °С. ИК (KBr): 3471 (сп), 3062 (сл), 3030 (сл), 1947 (сл), 1877 (сл), 1610 (с), 1508 (с), 1483 (с), 1452 (сп), 1431 (сп), 1395 (с), 1347 (сл), 1269 (сп), 1229 (сп), 1203 (сл) и 1141 (сп)  $\text{см}^{-1}$ . ЭПР (толуол):  $g = 2.0040$ ;  $a_{N(1)} = 0.72$ ,  $a_{N(4)} = 0.51$  и  $a_{N(2)} = 0.49$  мТл. HRMS (ESI):  $m/z [M]^+$  вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_3$  320.0999, найдено 320.0998. Найдено, %: С, 71.64; Н, 3.52; F, 11.41; и N, 13.10. Вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_3$ , %: С, 71.24; Н, 3.78; F, 11.86; и N, 13.12.

**1-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ил (125):** К раствору (*E*)-*N*-(перфторпиридин-4-ил)бензогидразоноилхлорида (0.3 г, 0.64 ммоль) в сухом ТГФ (3.5 мл) при  $-30^\circ\text{C}$  добавляли по каплям анилин (1.5 экв., 0.09 мл) и триэтиламин (1 экв., 0.09 мл). После добавления реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 ч. После выдержки в реакционную смесь добавляли  $\text{MnO}_2$  (10 экв.) и интенсивно перемешивали в течение 12 дней. Затем суспензию фильтровали через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , промывали 10 мл дихлорметана и концентрировали раствор в вакууме. Полученный продукт очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , гексан/этилацетат, 9:1,  $R_f = 0.48$ ). В результате, получаем кристаллы черного цвета, 0.016 г, выходом 5%. HRMS (ESI):  $m/z [M]^+$  вычислено для

C<sub>25</sub>H<sub>9</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub> 522.0647, найдено 522.0640. ИК (KBr):  $\nu$  3420 (сл), 3064 (сл), 2960 (сл), 2874 (сл), 2651 (сл), 1975 (сл), 1866 (сл), 1776 (сл), 1724 (сл), 1643 (сп), 1582 (сл), 1531 (сп), 1505 (с), 1479 (с), 1392 (сп) см<sup>-1</sup>.

### 3.3 Синтез фторированных иминов

**(E)-1-(Пентафторфенил)-N-фенил-7-(фенилимино)-3-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,7-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-6-амин (130b):**

Тионилхлорид (5.58 г, 46.9 ммоль) был добавлен к 2,3,4,5-тетрафтор-N'-(перфторфенил)бензоилгидразиду (0.5 г, 1.34 ммоль). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 24 ч в атмосфере аргона. Избыток SOCl<sub>2</sub> удаляли в вакууме, получая соответствующий гидразиноилхлорид в виде темно-зеленого твердого вещества, которое из-за ограниченной стабильности было использовано на следующей стадии без очистки. К перемешиваемому раствору сырого (E)-2,3,4,5-тетрафтор-N-(пентафторфенил)бензогидразиноилхлорида (0.28 г, 0.71 ммоль) в сухом ТГФ (4 мл) добавляли анилин (0.40 г, 4.30 ммоль) и триэтиламин (0.08 г, 0.79 ммоль) при -30 °С. Ледяную баню убирали, и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем добавляли MnO<sub>2</sub> (0.62 г, 7.13 ммоль), и реакционную смесь перемешивали в течение 12 дней, фильтровали и концентрировали в вакууме. Продукт очищали колоночной хроматографией (SiO<sub>2</sub>, гексан/этилацетат, 9:1, R<sub>f</sub> = 0.25), в результате чего получали кристаллы темно-красного цвета. Выход 0.13 г (29%), т.пл. 224.6–225.2 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.66 (уш. с., 1 H), 6.67 (уш. д., 1 H), 6.97 (уш. д., 2 H), 7.11 (т., 1 H), 7.36 (т., 3 H), 7.48–7.59 (м., 4 H), 7.84–7.96 (м., 1 H), 9.85 (с, 1 H) м.д. <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -160.17 (т.м., 2 F), -155.31 (т.м., 1 F), -153.91 (т.м., 1 F), -150.96 (т.м., 1 F), -144.64 (д.м., 2 F), -139.45 (кв., 1 F), -138.99 (м., 1 F) м.д. ИК (KBr):  $\nu$  3446 (сл), 3284 (сл), 3067 (сл), 3017 (сл), 2950 (сл), 2884 (сл), 2829 (сл), 2671 (сл), 2550 (сл), 2468 (сл), 2377 (сл), 2098 (сл), 1943 (сл), 1878 (сл), 1795 (сл), 1739 (сл), 1690 (сл), 1649 (сл), 1579 (с), 1547 (с), 1517 (с), 1471 (с), 1448 (с) см<sup>-1</sup>. HRMS (ESI):

$m/z$   $[M+H]^+$  рассчитано  $[C_{31}H_{15}F_9N_5]^+$  628.1178; найдено 628.1170.  $C_{31}H_{14}F_9N_5$  (627.47): рассчитано C, 59.34; H, 2.25; N, 11.16; найдено C 59.29, H 2.21, N 11.12.

**(E)-1-(2,3,5,6-Тетрафторпиридин-4-ил)-N,3-дифенил-7-(фенилимино)-1,7-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-6-амин (130a):** Тионилхлорид (4.13 г, 35.0 ммоль) был добавлен к *N'*-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)бензоилгидразиду (0.4 г, 1.40 ммоль). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 9 ч в атмосфере аргона. Избыток  $SOCl_2$  удаляли в вакууме, получая соответствующий гидразинойлхлорид в виде светло-зеленоватого твердого вещества, которое из-за ограниченной стабильности было использовано на следующей стадии без очистки. К перемешиваемому раствору сырого (*E*)-*N*-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)бензогидразиноилхлорида (0.28 г, 0.92 ммоль) в сухом ТГФ (3,5 мл) добавляли анилин (0.51 г, 5.48 ммоль) и триэтиламин (0.10 г, 0.99 ммоль) при  $-30$  °C. Охлаждающую баню убирали, и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем добавляли  $MnO_2$  (0.80 г, 9.22 ммоль), и реакционную смесь перемешивали в течение 8 дней, фильтровали и концентрировали в вакууме. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии ( $SiO_2$ , гексан/этилацетат, 9:1,  $R_f = 0.21$ ), получая кристаллы темно-красного цвета. Выход 0.12 г (24%), т.пл. 240.5–241.3 °C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 6.30$  (уш.с., 1 H), 6.92 (с, 1 H), 7.17–7.31 (м., 3 H), 7.46 (тр., 3 H), 7.49–7.62 (м., 7 H), 8.17–8.22 (м, 2 H), 10.40 (уш. с., 1 H) м.д.  $^{19}F$  ЯМР (282 МГц,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta = -143.99$  (с, 2 F),  $-89.58$  (с, 2 F) м.д. ИК (KBr):  $\nu$  3429 (сл), 3251 (сл), 3061 (сл), 3030 (сл), 2950 (сл), 2894 (сл), 2838 (сл), 2657 (сл), 2556 (сл), 2496 (сл), 1956 (сл), 1892 (сл), 1835 (сл), 1768 (сл), 1722 (сл), 1638 (сп), 1578 (сп), 1547 (с), 1523 (с), 1511 (с), 1470 (с), 1445 (сп)  $cm^{-1}$ . HRMS (ESI):  $m/z$   $[M+H]^+$  рассчитано  $[C_{30}H_{19}F_4N_6]^+$  539.1602; найдено 539.1593.  $C_{30}H_{18}F_4N_6$  (538.51): рассчитано C, 66.91; H, 3.37; N, 15.61; найдено C 66.58, H 3.20, N 15.40.

## Основные результаты и выводы

1. Синтезирован ряд фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, установлена их молекулярная и кристаллическая структура, выявлены присущие им взаимосвязи между структурой и свойствами.
2. Показано, что 1-(3,4-дифторфенил)-, 1-(2,4-дифторфенил)-, 1-(2,3,4-трифторфенил)- и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы могут быть синтезированы по классической методике, включающей *in situ* окисление диоксидом марганца соответствующих амидразонов с выходами 25–40%. В аналогичных условиях выход 1-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила оказался значительно ниже и не превышал 5%, что связано со стерическим и электроноакцепторным влиянием полифторированного заместителя.
3. Установлено, что увеличение электроноакцепторного характера заместителей в амидразонах замедляет процесс их окислительной циклизации в радикалы Блаттера и способствует их дальнейшей трансформации в 1,3-диарил-7-имино-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазины. Примером служит образование 1-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)-*N*,3-дифенил-7-(фенилимино)- и 1-(пентафторфенил)-*N*-фенил-7-(фенилимино)-3-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-6-аминов с выходами 24% и 29% вместо соответствующих радикалов.
4. Найдено, что введение атомов фтора в заместители 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила приводит к изменению распределения электростатического потенциала на изоповерхности электронной плотности молекул и, как следствие, изменению относительного расположения молекул парамагнетиков в кристаллах. Так, в твердой фазе 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила реализуются слабые обменные

взаимодействия ( $J/k_B = -2.2$  К), тогда как в 1-дифторфенил-, трифторфенил- и тетрафторфенил-производных энергия обменных взаимодействий существенно больше и имеет антиферромагнитный характер; параметры обменного взаимодействия  $J/k_B$  лежат в диапазоне от  $-156$  до  $-292$  К.

5. Проведено изучение электрохимического поведения ди- и полифторированных радикалов Блаттера методом циклической вольтамперометрии. Показано, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо. Обнаружено, что введение атомов фтора в *N*1-фенильный заместитель оказывает меньшее влияние на потенциал электрохимического восстановления, чем на потенциал окисления.

## Список литературы

1. Gallagher N., Olankitwanit A., Rajca A. High-spin organic molecules. // *J. Org. Chem.* – 2015. – V. 80. – P. 1291–1298.
2. Wingate A.J., Boudouris B.W. Recent advances in the syntheses of radical-containing macromolecules. // *J. Polym. Sci. Part A.* – 2016. – V. 54. – P. 1875 – 1894.
3. Jahn B.O., Ottosson H., Galperin M., Fransson J. Organic Single Molecular Structures for Light Induced Spin-Pump Devices. // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – N. – 2. – P. 1064–1071.
4. Neugebauer F. A., Umminger I. 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazin-radikalkationen. // *Chem. Ber.* – 1981. – V. 114. – P. 2423–2430.
5. Karecla G., Papagiorgis P., Panagi N., Zissimou G.A., Constantinides C.P., Koutentis P.A., Itskos G., Hayes S.C. Emission from the stable Blatter radical. // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 8604–8613.
6. Miura Y., Yoshioka N. p-Stacked structure of thiadiazolo-fused benzotriazinyl radical: Crystal structure and magnetic proper ties. // *Chem. Phys. Lett.* –2015. –V. 626. – P. 11–14.
7. Blatter H. M., Lukaszewski H. A. New stable free radical. // *Tet. Lett.* – 1968. – V. 9. – N. 22. – P. 2701–2705.
8. Buchachenko A. L. Stable Radicals. // Consultants Bureau, New York, N.Y. –1965.
9. Neugebauer F. A., Umminger I. 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazin-radical kationen. // *Chem. Ber.* – 1981. – V. 114. – P. 2423–2430.
10. Mukai K., Inoue K., Achiwa N., Jamali J. B., Krieger C., Neugebauer F. A. Magnetic-properties of 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yl radicals. // *Chem. Phys. Lett.*, – 1994. – V. 224. – P. 569–575.
11. Hutchison K., Srdanov G., Hicks R., Yu H., Wudl F. Tetraphenylhexaazaanthracene: A Case for Dominance of Cyanine Ion Stabilization Overwhelming  $16\pi$  Antiaromaticity. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 2989–2990.

- 
12. Koutentis P. A., Re D. L. Catalytic oxidation of N-phenylamidrazones to 1,3-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yls: an improved synthesis of Blatter's radical // *J. Synthesis* – 2010. – N. 12. – P. 2075–2079.
13. Sheldon R. A., Dakka J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. // *J. Catal. Today* – 1994. – V. 19. – P. 215–245.
14. Bodzioch A., Zheng M., Kaszynski P., Utecht G. Functional group transformations in derivatives of 1,4-dihydrobenzo[1,2,4]triazinyl radical. // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 7294–7310.
15. Berezin A. A., Zissimou, G., Constantinides C. P., Beldjoudi, Y., Rawson J. M., Koutentis P. A. Route to Benzo- and Pyrido-Fused 1,2,4-Triazinyl Radicals via N'-(Het)aryl-N'-[2-nitro(het)aryl]hydrazides. // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 314–327.
16. Berezin A. A., Constantinides C. P., Drouza, C., Manoli M., Koutentis P. A. From blatter radical to 7-substituted 1,3-diphenyl-1,4-dihydrothiazolo[5',4':4,5]benzo[1,2-e][1,2,4]triazin-4-yls: toward multifunctional materials. // *Org. Lett.* – 2012. – V. 14. – P. 5586–5589.
17. Takahashi Y., Miura Y., Yoshioka N. Synthesis and properties of the 3-tert-butyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl radical. // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 4793–4789.
18. Kriven'ko A., Morozova N. Synthesis of 1,4-diphenyl-3-phenylimino-1,2-dihydro-1,2,4-triazolium hydroxide (Nitron). // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2006. – V. 79. – P. 506–507.
19. Grant J. A., Lu Z., Tucker D. E., Hockin B. M., Yufit D. S., Fox M. A., Katakya R., Chechik V., O'Donoghue A. C. New Blatter-type radicals from a bench-stable carbene. // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8. – N. 15088. – P. 1–6.
20. Busch M. Ueber endimino-triazole. // *Chem. Ber.* – 1905. – V. 38 – P. 856–860.
21. Constantinides C. P., Objalska E., Kaszyn'ski P. Access to 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl derivatives. // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18. – P. 916–919.
22. Constantinides C. P., Koutentis P. A. Stable N- and N/S-rich heterocyclic radicals: synthesis and applications. // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2016. – V. 119. – P. 173–207.

- 
23. Eguchi S., Matsushita Y., Yamashita K. The aza-wittic reaction in heterocyclic synthesis. // *Org. Prep. Proced. Int.* – 1992. – V. 24. – P. 209–243.
24. Gololobov Y. G., Gusar' N. I., Chaus M. P. Reactions of trivalent phosphorus compounds with azides containing a mobile H-atom: a conception of phosphazo-compound spirocyclization mechanism. // *Tetrahedron* – 1985. – V. 41. – P. 793–799.
25. Kanomata N., Kawaji H., Nitta M. Syntheses and properties of methanocyclodeca[b]pyridine ring systems. // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. – P. 618–625.
26. Huisgen R., Wulff J. Umsetzungen von 1.3-dipolen mit iminophosphoranen. // *Chem. Ber.* – 1969. – V. 102. – P. 1848–1858.
27. Cohen S. G., Nicholson J. Formation of Phenyl diimide and Phenyl Radical by Heterolysis of N-Phenyl-N'-benzoyl diimide. // *J. Org. Chem.* – 1965. – V. 30. – P. 1162–1168.
28. Li J.-P., Liu P., Xue W.-X., Wang Y.-L. A New method for the synthesis of acyl-diazenes using NaNO<sub>2</sub>-Ac<sub>2</sub>O // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2003. – V. 50. – P. 433–435.
29. Bowman W. R., Forshaw J. A., Hall K. P., Kitchin J. P., Mott A. W. Reduction of Ag(I) by 1-acyl-2-arylhydrazines: mechanism of photographic infectious development. // *Tetrahedron* – 1996. – V. 52. – P. 3961–3972.
30. Savva A. C., Mirallai S. I., Zissimou G. A., Berezin A. A., Demetriades M., Kourtellaris A., Constantinides C. P., Nicolaidis C., Trypiniotis T., Koutentis P. A. Preparation of Blatter radicals via aza-wittig chemistry: the reaction of N-aryliminophosphoranes with 1-(het)aroyl-2-aryldiazenes. // *Tetrahedron* – 2017. – V. 82. – P. 7564–7575.
31. Kaszyński P., Constantinides C. P., Young V. G. The planar Blatter radical: structural chemistry of 1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yls. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 128. – N. 37. – P. 11315–11318.
32. Jasiński M., Gerding J. S., Jankowiak A., Gębicki K., Romański J., Jastrzębska K., Sivaramamoorthy A., Mason K., Evans D. H., Celeda M., Kaszyński P. J. Functional Group Transformations in Derivatives of 6-Oxoverdazyl. // *Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 7445–7454.

- 
33. Batey R. A., Shen M., Lough A. Carbamoyl-substituted N-heterocyclic carbene complexes of palladium(II): application to Sonogashira cross-coupling reactions. // *J. Org. Lett.* – 2002. – V. 4. – P. 1411–1414.
34. Valente C., Belowich M. E., Hadei N., Organ M. G. Pd-PEPPSI complexes and the Negishi reaction. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2010. – V. 23. – P. 4343–4354.
35. Heck R. F. Palladium reagents in organic syntheses. // *Org. React.* – 1982. – V. 27. – P. 345–390.
36. Rajca A., Olankitwanit A., Wang Y., Boratyński P. J., Pink M., Rajca S. High-Spin  $S = 2$  Ground state aminyl tetradicals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 18205–18215.
37. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P. Toward molecular magnets: the metal-radical approach. // *Acc. Chem. Res.* – 1989. – V. 22. – P. 392–398.
38. Neugebauer F. A., Rimpler G. ENDOR and Triple resonance studies of 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazinyl radicals and 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazine radical cations. // *Magn. Reson. Chem.* – 1988. – V. 26. – P. 595–600.
39. Constantinides C. P., Berezin A. A., Zissimou G. A., Manoli M., Leitus G. M., Bendikov M., Probert M. R., Rawson J. M., Koutentis P. A. A magnetostructural investigation of an abrupt spin transition for 1-phenyl-3-trifluoromethyl-1,4-dihydro-benzo[e][1,2,4]triazin-4-yl. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 11906–11909.
40. C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, H. Krassos, J. M. Rawson and A. J. Tasiopoulos, Characterization and magnetic properties of a “super stable” radical 1,3-diphenyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yl. // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – P. 2798–2806.
41. Yan B., Cramen J., Donald R., Frank N. L. Ferromagnetic spin-delocalized electron donors for multifunctional materials: p-conjugated benzotriazinyl radicals. // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 3201–3203.
42. Neugebauer F. A., Umminger I. Uber 1,4-Dihydro-1,2,4- benzotriazinyl-Radikale. // *Chem. Ber.* – 1980. – V. 113. – P. 1205–1225.

- 
43. Areephong J., Mattson K. M., Treat N. J., Poelma S. O., Kramer J. W., Sprafke H. A., Latimer A. A., Read de Alaniz J., Hawker C. J. Triazine-mediated controlled radical polymerization: new unimolecular initiators. // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – P. 370–374.
44. Zhang Y., Zheng Y., Zhou H., Miao M. S., Wudl F., Nguyen T. Q. Temperature tunable self-doping in stable diradicaloid thin-film devices. // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 7412–7419.
45. Zheng Y., Miao M. S., Dantelle G., Eisenmenger N. D., Wu G., Yavuz I., Chabinye M. L., Houk K. N., Wudl F. A solid-state effect responsible for an organic quintet state at room temperature and ambient pressure. // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 1718–1723.
46. Jasinski M., Szczytko J., Pocięcha D., Monobe H., Kaszynski P. Substituent-dependent magnetic behavior of discotic benzo[e][1,2,4]triazinyls, // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 9421–9424.
47. Oka H., Tanabe J., Hintermann T., Takahashi R., Nesvadba P., Nakamichi S. PCT Int. Appl. WO 2010121900 A1, 2010.
48. Zeng Z., Shi X., Chi C., Navarrete J. T. L., Casado J., Wu J. Pro-aromatic and anti-aromatic p-conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals. // *Chem. Soc. Rev.*, – 2015. – V. 44. – P. 6578–6596.
49. Zheng Y., Miao M. S., Dantelle G., Eisenmenger N. D., Wu G., Yavuz I., Chabinye M. L., Houk K. N., F. Wudl. A solid-state effect responsible for an organic quintet state at room temperature and ambient pressure. // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 1718–1723.
50. Low J. Z., Kladnik G., Patera L. L., Sokolov S., Lovat G., Kumarasamy E., Repp J., Campos L. M., Cvetko D., Morgante A., Venkataraman L. The environment dependent behavior of the Blatter radical at the metal molecule Interface. // *Nano Lett.* – 2019. – V. 19. – P. 2543–2548.
51. Patera L. L., Sokolov S., Low J. Z., Campos L. M., Venkataraman L., Repp J. Resolving the unpaired electron orbital distribution in a stable organic radical by Kondo resonance mapping. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – P. 11063–11067.

- 
52. Yao M., Asakura S., Abe M., Inoue H., Yoshioka N. Formation of a one-dimensional stacking structure of  $\pi$ -conjugated nitroxyl radical bearing a 1,2,5-Thiadiazole ring and its magnetic property. // *Cryst. Growth Des.* – 2005. – V. 5. – P. 413.
53. Ciccullo F., Gallagher N. M., Geladari O., Chasse T., Rajca A., Casu M. B. A derivative of the Blatter radical as a potential metal-free magnet for stable thin films and interfaces. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – P. 1805–1812.
54. Saal A., Friebe C., Schubert U. S. Blatter radical as a polymeric active material in organic batteries. // *J. Power Sources* – 2022. – V. 524. – P. 231061.
55. Martin G., Rentsch L., Höck M., Bertau M. Lithium market research – global supply, future demand and price development. // *Energy Stor. Mater.* – 2017. – V. 6. – P. 171–179.
56. Sakunai T., Ito L., Tokai A. Environmental impact assessment on production and material supply stages of lithium-ion batteries with increasing demands for electric vehicles. // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* – 2021. – V. 23. – P. 470–479.
57. Lu Y., Chen J. Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries. // *Nat. Rev. Chem.* – 2020. – V. 4. – P. 127–142.
58. Muench S., Wild A., Friebe C., Häupler B., Janoschka T., Schubert U. S. Polymer-based organic batteries. // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – N. 16. – P. 9438–9484.
59. Nakahara K., Iwasa S., Satoh M., Morioka Y., Iriyama J., Suguro M., Hasegawa E. Rechargeable batteries with organic radical cathodes. // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 359. – P. 351–354.
60. Suga T., Pu Y.-J., Oyaizu K., Nishide H. Electron-transfer kinetics of nitroxide radicals as an electrode-active material. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – V. 77. – N. 12. – P. 2203–2204.
61. Constantinides C.P., Koutentis P.A., Krassos H., Rawson J.M., Tasiopoulos A.J. Characterization and magnetic properties of a “Super stable” radical 1,3diphenyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yl. // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – P. 2798–2806.

- 
62. Xie Y., Zhang K., Yamauchi Y., Oyaizu K., Jia Z. Nitroxide radical polymers for emerging plastic energy storage and organic electronics: fundamentals, materials, and applications. // *Mater. Horiz.* – 2021. – V. 8. – P. 803–829.
63. Saal A., Friebe C., Schubert U.S. Polymeric Blatter's radical via CuAAC and ROMP. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2021. – V. 21. – P. 2100194.
64. Gerlach M. P., Burges R., Strumpf M., Hoepfner S., Wild A., Balducci L. A., Balducci A., Brendel J.C., Schubert U.S. Emulsion polymerizations for a sustainable preparation of efficient TEMPO-based electrodes. // *ChemSusChem* – 2021. – V. 14. – P. 449–455.
65. Ladd T. D., Jelezko F., Laflamme R., Nakamura Y., Monroe C., O'Brien J. L. Quantum computers. // *Nature* – 2010. – V. 464. – P. 45–53.
66. Sugisaki K., Nakazawa S., Toyota K., Sato K., Shiomi D., Takui T. Quantum Chemistry on Quantum Computers: A Method for Preparation of Multiconfigurational Wave Functions on Quantum Computers without Performing Post-Hartree–Fock Calculations. // *ACS Cent. Sci.* – 2019. – V. 5. – P. 167–175.
67. Kuzhelev A. A., Strizhakov R. K., Krumkacheva O. A., Polienko Y. F., Morozov D. A., Shevelev G. Y., Pyshnyi D. V., Kirilyuk I. A., Fedin M. V., Bagryanskaya E. G. Room-temperature electron spin relaxation of nitroxides immobilized in trehalose: Effect of substituents adjacent to NO-group. // *J. Magn. Reson.* – 2016. – V. 266. – P. 1–7.
68. Kuzhelev A. A., Shevelev G. Y., Krumkacheva O. A., Tormyshev V. M., Pyshnyi D. V., Fedin M. V., Bagryanskaya E. G. Saccharides as prospective immobilizers of nucleic acids for room-temperature structural EPR studies. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – V. 7. – P. 2544–2548.
69. Poryvaev A. S., Gjuzi E., Polyukhov D. M., Hoffmann F., Fręba M., Fedin M. V. Blatter-radical-grafted mesoporous silica as prospective nanoplatfrom for spin manipulation at ambient conditions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – P. 8683–8688.
70. Hudson S., Cooney J., Magner E. Proteins in Mesoporous Silicates. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 8582–8594.

- 
71. Ji Y., Quintero S. M., Dai Y., Marín-Beloqui J. M., Zhang H., Zhan Q., Sun F., Wang D., Li X., Wang Z., Gu X., Negri F., Casado J., Zheng Y. 77% Photothermal conversion in Blatter-type diradicals: photophysics and photodynamic applications. // *Angew. Chem.* – 2023. – e202311387 – P. 1–8.
72. Salem L., Rowland C. The electronic properties of diradicals. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1972. – V. 11. – P. 92–111.
73. Neugebauer F. A., Rimmler G. ENDOR and triple resonance studies of 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazinyl radicals and 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazine radical cations. // *Magn. Reson. Chem.* – 1988. – V. 26. – P. 595–600.
74. Hu X. G., Chen H. J., Xue G. D., Zheng Y. H. Correlation between the strength of conjugation and spin–spin interactions in stable diradicaloids. // *J. Mater. Chem.* – 2020. – V. 8. – P. 10749–10754.
75. Grant J. A., Lu Z., Tucker D. E., Hockin B. M., Yufit D. S., Fox M. A., Katakly R., Chechik V., O’Donoghue A. C. New Blatter-type radicals from a bench-stable carbene. // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8. – P. 15088.
76. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1987. – S1.
77. Zissimou G. A., Kourtellaris A., Manoli M., Koutentis P. A. Redox Active Quinoidal 1,2,4-Benzotriazines. // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – P. 9391.
78. Koutentis P. A., Krassos H., Lo Re D. 1,3-Diphenylbenzo[e][1,2,4]triazin-7(1H)-one: Selected Chemistry at the C-6, C-7 and C-8 Positions. // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – P. 5228.
79. Ioannou T. A., Koutentis P. A., Krassos H., Loizou G., Lo Re D. Some cyclization reactions of 1,3-diphenylbenzo[e][1,2,4]triazin-7(1H)-one: preparation and computational analysis of non symmetrical zwitterionic biscyanines. // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – V. 10. – P. 1339.
80. Steen, J.S., Nuismer, J.L., Eiva, V., Wiglema, A.E.T., Daub, N., Hjelm, J., Otten, E. Blatter radicals as bipolar materials for symmetrical redox-flow batteries. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144. – P. 5051–5058.

- 
81. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 2001.
82. Savva A. C., Mirallai S. I., Zissimou G. A., Berezin A. A., Demetriades M., Kourtellaris A., Constantinides C. P., Nicolaides, C., Trypiniotis T., Koutentis P. A. Preparation of Blatter radicals via aza-wittig chemistry: the reaction of N-aryliminophosphoranes with 1-(het)aroyl-2-aryldiazenes. // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – P. 7564–7575.
83. Koutentis P.A., Re D.L. Catalytic Oxidation of N-Phenylamidrazones to 1,3-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yls: An improved synthesis of Blatter's radical. // *Synthesis* – 2010. – P. 2075–2079.
84. Karecla G., Papagiorgis P., Panagi N., Zissimou G. A., Constantinides C. P., Koutentis P. A., Itskos G., Hayes S. C. Emission from the stable Blatter radical. // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 8604–8613.
85. Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilova R.I., Bagryanskaya I.Y., Shundrina I.K. Platform for high-spin molecules: a verdazyl-nitronyl nitroxide triradical with quartet ground state. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – P. 8164–8176.
86. Krieger C., Neugebauer F.A. Columnar stacking of 1,3-diphenyl-1,2,4-benzotriazin-4(1*H*)-yl radicals. // *Acta Crystallogr.* – 1996. – V. 52. – P. 3124–3126.
87. Mukai K., Inoue K., Achiwa N., Jamali J.B., Krieger C., Neugebauer F.A. Magnetic-properties of 1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin -4-yl radicals. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 224 – P. 569–575.