

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

На правах рукописи



ЗАЯКИН ИГОРЬ АЛЕКСЕЕВИЧ

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

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Третьяков Евгений Викторович

Москва – 2024

Оглавление

Список используемых сокращений.....	4
Введение.....	6
Глава 1. 2-Металлоорганические производные нитронилнитроксила и их применение в дизайне молекулярных магнетиков (литературный обзор)	16
1.1 О свойствах 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1 <i>H</i> -имидазол-3-оксид-1-оксила (нитронилнитроксильный радикал)	16
1.2 C(2)-Функционализация нитронилнитроксила методами Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания с участием генерируемых <i>in situ</i> 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила.....	18
1.3 2-металлоорганические производные нитронилнитроксила известные в индивидуальном виде	21
1.4 Электрохимические свойства 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила	28
1.5 Реакционная способность 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания и их применение в синтезе высокоспиновых органических парамагнетиков	30
1.6 Заключение	48
Глава 2. Синтез, строение и свойства золотоорганических производных нитронилнитроксила: исследование корреляций структура–свойство, а также их применение в дизайне высокоспиновых парамагнетиков (обсуждение результатов)	49
2.1 Синтез, строение и реакционная способность золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuP ^t BuPh ₂ и NN–AuP ^t Bu ₂ Ph	50
2.2 Синтез и строение золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuP ⁿ Bu ₃ и NN–AuP(4-FC ₆ H ₄) ₃ , проявляющих внутримолекулярное ауофильное взаимодействие	56

2.3 Синтез, строение и реакционная способность в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuXPhos, NN–Au ^{Me} CgPPh и NN–AuTTMPP	69
2.4 Исследование влияния Pd(0)-каталитической системы на реакции кросс-сочетания с участием золотоорганического производного NN–AuPPh ₃	87
2.5 Синтез, строение и свойства высокоспиновых вердазил- и триазилилзамещенных нитронилнитроксильных тетрадикалов	94
Глава 3. Экспериментальная часть	131
3.1 Получение золотоорганических производных нитронилнитроксила	134
3.2 Получение фосфаадамантильных лигандов	139
3.3 Методики проведения Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания ...	140
3.4 Синтез высокоспиновых вердазил- и триазилилзамещенных нитронилнитроксильных тетрадикалов	149
Основные результаты и выводы	151
Список литературы	152
Приложение	166

Список используемых сокращений

A_N – константа сверхтонкого взаимодействия на ядре атома N

BSP – bond critical point / критические точки связи

Cy – циклогексил

dba – дибензилиденацетон

DFT – density functional theory / теория функционала плотности

DMF – *N,N*-диметилформамид

DMSO – диметилсульфоксид

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

DPPH – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил

ECP – электронные остовные потенциалы

ESI-HRMS – electrospray ionization high-resolution mass spectroscopy / масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электроспреем

Fc – ферроцен

Het – гетероарил

hfac – 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетон

LDA – диизопропиламид лития

LiHMDS – бис(триметилсилил)амид лития

^{Me}CgPR – 1,3,5,7-тетраметил-8-*R*-2,4,6-триокса-8-фосфаадамантан

^{Me}CgPPh – 1,3,5,7-тетраметил-8-фенил-2,4,6-триокса-8-фосфаадамантан

MeCN – ацетонитрил

NHC – *N*-гетероциклический карбен

NN-*R* – 2-*R*-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил

rac-BINAP – (±)-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин

SOMO – однократно заполненная молекулярная орбиталь

SPhos – дициклогексил(2',6'-диметокси[1,1'-бифенил]-2-ил)фосфин

SQUID – superconducting quantum interference device / сверхпроводящий квантовый интерферометр

THF – тетрагидрофуран

ТНТ – тетрагидротиофен

Tol – толил

TTMPP – трис(триметоксифенил)фосфин

XPhos – 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилдифенил

ZFS – расщепление в нулевом поле

ДТА – дифференциальный термический анализ

м.д. – миллионные доли

ИК – инфракрасный

РСА – рентгеноструктурный анализ

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

ТГА – термогравиметрический анализ

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

УФ – ультрафиолетовый

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность темы исследования

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

Главный объект настоящей диссертационной работы – 2-R-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилы (NN-R) или более известные как нитронилнитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда, занимают уникальное положение среди представителей непердельных нитроксидов [1]. Они сыграли большую роль в развитии молекулярного магнетизма, выступая как в качестве самостоятельного органического парамагнитного блока, так и в координации с ионами металлов в составе гетероспиновых координационных соединений [2–6]. Действительно, первым открытым органическим ферромагнетиком оказался нитронилнитроксил [7–9], а первый гетероспиновый магнетик был обнаружен среди марганцевых комплексов с нитронилнитроксидом [10–13]. Дальнейшее развитие физикохимии органических парамагнетиков, и, в частности, использование нитронилнитроксильного фрагмента в качестве строительного блока привело к формированию ряда важнейших направлений в молекулярном дизайне магнетиков и открыло новую эру в создании высокоспиновых систем и изучении присущих им магнитно-структурных корреляций [14–21]. К числу таких направлений относится: получение органических и гибридных высокоспиновых систем и магнитно-упорядоченных материалов (ферромагнетиков, ферримагнетиков,

антиферромагнетиков) [9, 22–24], рабочих элементов органических электрических аккумуляторов [25, 26], молекулярных устройств для спинтроники [27, 28], магнитно-активных графеновых нанолент [29], систем памяти [30], флуоресцентных хемосенсоров [31], магнитно-активных проводников тока [32]. В связи с активным использованием в различных областях, разработка подходов к синтезу новых функциональнозамещенных нитронилнитроксидов, изучение присущих им магнитно-структурных корреляций относятся к числу важнейших и актуальных задач в области химии соединений с открытой оболочкой.

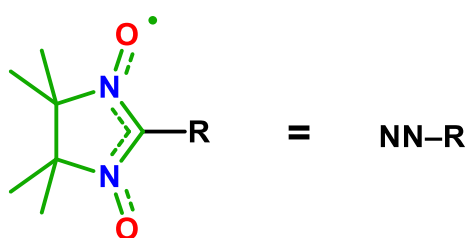


Схема 1. 2-R-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксид (NN-R).

Эффективным способом получения нитронилнитроксидов 2-имидазолинового ряда служит подход, заключающийся в использовании реакций кросс-сочетания 2-металлоорганических производных нитронилнитроксида с арил(гетероарил)галогенидами в условиях Pd(0)-катализа. При этом, ключевую роль в данном методе играют золотоорганические производные нитронилнитроксида NN–AuL (где L – стабилизирующий лиганд). Особенность этих производных заключается в том, что их можно выделить в индивидуальном виде и использовать как эффективные агенты для введения нитронилнитроксильного фрагмента в структуру ароматического субстрата. Первым синтезированным представителем данного класса соединений служит комплекс состава NN–AuPPh₃. Его применение привело к получению новых высокоспиновых органических парамагнетиков, синтез которых другими методами ранее не представлялся возможным. К числу таких относятся фенотиазин-, вердазил-, триазинилзамещенные нитронилнитроксиды [33–36]. Применение разработанного метода кросс-сочетания также оказалось

незаменимым при синтезе спин-меченых графеновой наноленты и полифенилена полимерного строения [29].

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

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

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

Золотоорганическое производное (NN-AuPPh_3) активно вступает в реакцию кросс-сочетания в первую очередь с арил(гетероарил)иодидами. Аналогичные процессы с участием бромсодержащих субстратов протекают медленнее и с меньшими (часто следовыми) выходами целевых нитронилнитроксилов, особенно в случае, когда субстрат не содержит активирующих электроноакцепторных заместителей. Так, при синтезе спин-меченой графеновой наноленты степень замещения атомов брома не превышала 1.3% [37].

Кроме того, недостаточно высокая реакционная способность комплекса NN-AuPPh_3 требует увеличения времен реакций, что приводит к снижению выходов целевых продуктов и усложнению их выделения, поскольку

образующийся нитронилнитроксил подвержен в условиях реакции процессу дезоксигенирования с образованием иминонитроксила и других побочных продуктов.

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

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

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

Достижение поставленной цели включало решение следующей совокупности задач:

- Синтез, выделение, характеристика и установление кристаллической структуры новых золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила, содержащих различные фосфиновые лиганды: $^t\text{BuPPh}_2$, $^t\text{Bu}_2\text{PPh}$, $^n\text{Bu}_3\text{P}$, $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, XPhos, $^{\text{Me}}\text{CgPPh}$, TTMPP;
- Исследование реакционной способности золотоорганических производных нитронилнитроксила в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами;

- Поиск эффективной Pd(0)-каталитической системы в реакциях кросс-сочетания с использованием NN–AuPPh₃ и Pd₂dba₃·CHCl₃/R₃P;
- Синтез новых высокоспиновых вердазил- и триазилилзамещенных нитронилнитроксилов с применением разработанных в данной работе методов кросс-сочетания, выделение высокоспиновых систем и их характеристика. Получение монокристаллических фаз полирадикалов, установление их кристаллической структуры, а также изучение магнетохимического поведения в широком температурном интервале 2–300 К.

Научная новизна работы

В результате исследования были синтезированы новые золотоорганические производные 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила, содержащие фосфиновые лиганды: ^tBuPPh₂, ^tBu₂PPh, XPhos, ^{Me}CgPPh, TTMPPh, ⁿBu₃P, (4-FC₆H₄)₃P. Синтезированные комплексы были получены в виде монокристаллических фаз, установлены их молекулярные и кристаллические структуры. Соединения NN–AuPⁿBu₃ и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃ служат первым примером золотоорганических производных нитронилнитроксила, в твердой фазе которых имеется межмолекулярное аурофильное взаимодействие.

Впервые был определен ряд активности полученных золотоорганических производных в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами и показано, что они образуют целевые спин-меченые арены с высокими выходами. Для золотоорганических производных NN–AuPPh₃, NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPPh впервые была исследована термоустойчивость в растворе методами спектроскопии ЯМР ³¹P и ESI-HRMS, также впервые установлены продукты, образующиеся при их термическом разложении.

Изучение реакций кросс-сочетания золотоорганического производного нитронилнитроксила NN–AuPPh₃ с использованием Pd₂dba₃·CHCl₃ и широкого ряда органических фосфинов привело к разработке активной Pd(0)-каталитической системы, позволяющей получать целевые функциональнозамещенные

нитронилнитроксильные радикалы при комнатной температуре с использованием арил(гетероарил)иодидов.

С применением разработанного нами метода были синтезированы ранее недоступные высокоспиновые вердазил- и триазинилзамещенные нитронилнитроксильные тетрадикалы. Установлена их молекулярная и кристаллическая структура, а также с использованием методов ЭПР и SQUID-магнетометрии изучены их магнитные свойства и взаимосвязь структуры с магнитным поведением.

Теоретическая и практическая значимость работы

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

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

Основные положения, выносимые на защиту

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

Достоверность результатов

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

Личный вклад автора

С участием автора были поставлены цели и задачи работы, проработаны пути и методы их решения. Непосредственно автором выполнены работы по синтезу и очистке всех описанных в работе соединений, включая как золотоорганические производные нитронилнитроксила, так и синтезированные с их применением высокоспиновые органические парамагнетики, получены монокристалльные фазы

новых синтезированных соединений для проведения рентгеноструктурного анализа, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения. Автором выполнялись поиск, систематизация и анализ имеющихся в литературе сведений, сравнение их с данными, полученными в текущей работе, а также подготовка материалов диссертации к публикации.

Публикации

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

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлены на международных и российских научных конференциях:

- Международная научная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 2020);
- IX Молодежная конференция ИОХ РАН (ИОХ РАН, Москва, 2021);
- IX Международная конференция «High-spin molecules and molecular magnets» (Нижний Новгород, 2021);
- I Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2021);
- II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2022);
- X Международная конференция «High-spin molecules and molecular magnets» (Новосибирск, 2023);
- III Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2023);

- Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, Шерегеш, 2024).

Объем и структура работы

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

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. Бурькину Ю.В. (ИОХ РАН) за регистрацию масс-спектров высокого разрешения; к.х.н. Дмитренка 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 грантов РФФИ № 21-73-20079 (руководитель Е.В. Третьяков), Минобрнауки «Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова» (№ 2019-05-588-0002-003), Посольства Франции в России им. М.В. Остроградского (№ 124494N). Раздел 2.4 выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

Глава 1. 2-Металлоорганические производные нитронилнитроксила и их применение в дизайне молекулярных магнетиков (литературный обзор)

Данный литературный обзор посвящен 2-металлоорганическим производным 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила и их использованию в дизайне высокоспиновых систем.

1.1 О свойствах 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (нитронилнитроксильный радикал)

4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (нитронилнитроксил) – неперделый нитроксильный радикал, содержащий в своем составе сопряженный парамагнитный фрагмент ONCNO, внутри которого реализуется делокализация спиновой плотности, сосредоточенная преимущественно на атомах N и O. Причем, на атом углерода приходится отрицательная плотность неспаренного электрона, абсолютная величина которой меньше приблизительно в два раза, чем на любом из перечисленных гетероатомов [38, 39]. Данная особенность распределения спиновой плотности в нитронилнитроксилах предопределяет возможность реализации эффектов ферромагнитного межмолекулярного обмена и магнитного упорядочения в кристаллических фазах этих радикалов [9, 40, 41].

Другая характерная особенность, которой исключительно обладает незамещенный во втором положении нитронилнитроксил (NN–H), заключается в повышенной кислотности C(2)–H связи, что обусловлено отрицательным индуктивным эффектом двух NO-групп. В работе [42] было определено значение pK_a для NN–H путем исследования кинетики процесса депротонирования в среде D₂O, которое оказалось равным 21.9. С данным значением согласуется тот факт, что по данным спектроскопии ЭПР при действии ^tBuOK на NN–H в растворе DMSO ($A_{2N} = 0.726$ мТл, $A_H = 0.344$ мТл) он количественно превращается в калий-производное NN–K ($A_{2N} = 0.849$ мТл) (Схема 2). Данная особенность

нитронилнитроксила предопределила дальнейшее развитие химии его 2-металлоорганических производных и стала отправной точкой в разработке методов C(2)-функционализации нитронилнитроксильного радикала.

Краеугольный камень в развитии методов C(2)-функционализации нитронилнитроксила заложил Вайс, предложивший использовать коммерчески доступные стерически затрудненные органические литиевые амиды в качестве оснований для количественного депротонирования NN–H с образованием литий-производного нитронилнитроксила (NN–Li) [43]. Так, при действии небольшого избытка (1.1–1.2 экв.) бис(триметилсилил)амида лития (LiHMDS) или диизопропиламида лития (LDA) на раствор NN–H в THF при температуре от –70 до –90 °C происходит изменение окраски с фиолетового на оранжево-морковный, характерный для литиевого производного нитронилнитроксила (Схема 2). При этом необходимо отметить, что использование ⁿBuLi вместо стерически затрудненного амида вызывает деструкцию нитронилнитроксила с образованием продуктов диамагнитного характера неустановленного строения. Генерируемое таким образом литиевое производное нитронилнитроксила способно вступать в реакции со множеством различных электрофилов. Такой подход внес существенный вклад в синтетическую химию нитронилнитроксилов и привел к получению такого большого количества самых разнообразных новых функциональнозамещенных нитронилнитроксильных радикалов, что его подробное описание заслуживает отдельного обзора.

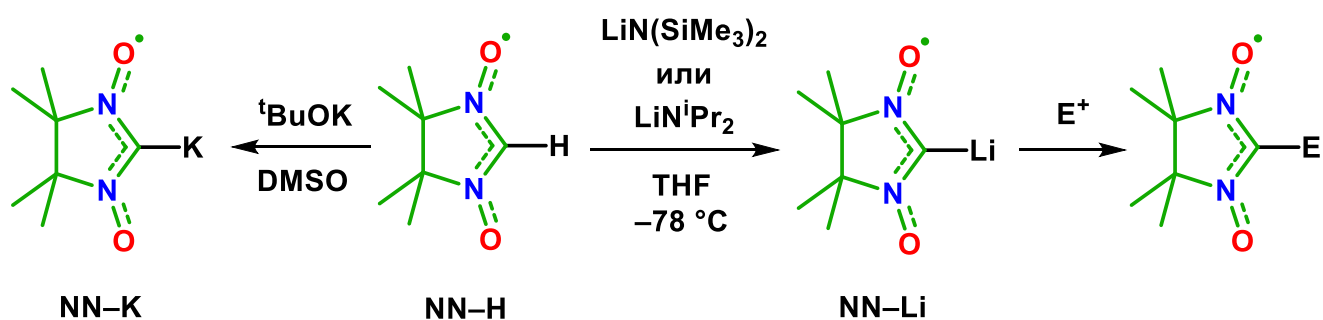


Схема 2. Реакции C(2)-депротонирования нитронилнитроксила.

1.2 C(2)-Функционализация нитронилнитроксила методами Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания с участием генерируемых *in situ* 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила

Благодаря повышенной C–H кислотности нитронилнитроксила NN–H, его удалось ввести в реакцию кросс-сочетания, катализируемую комплексами Pd(0). Так, реакция NN–H с разнообразными ароматическими иодидами в присутствии эквивалентного количества ^tBuONa, Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%) и XPhos (20 мол.%) в среде толуола позволяет получать продукты кросс-сочетания с хорошими выходами (Схема 3, Таблица 1) [44]. Несмотря на проведенную тщательную оптимизацию условий реакции, арилбромиды и арилтрифлаты в данную реакцию вовлечь не удалось, что служит значительным ограничением данного метода.

Подобранные авторами продуктивные условия проведения реакции кросс-сочетания требуют использования в качестве растворителя толуола и ^tBuONa как основание. В спиртовой среде или THF варьирование различных оснований не привело к продуктам кросс-сочетания. Реакции с участием других каталитических систем и добавок фосфиновых лигандов также оказались менее эффективными. Авторы полагают, что NN–Na, образующийся при депротонировании NN–H в подобранных условиях быстро реагирует с ArPdIL_n (продуктом окислительного присоединения PdL_n к Ar–I), приводя к целевым продуктам кросс-сочетания – арилзамещенным нитронилнитроксилам NN–Ar. Данное предположение согласуется с результатами, полученными в ходе мониторинга реакции методом спектроскопии ЭПР, согласно которым концентрация натриевого производного NN–Na в реакционном растворе на протяжении всего процесса кросс-сочетания находится ниже предела регистрации ЭПР спектроскопией.

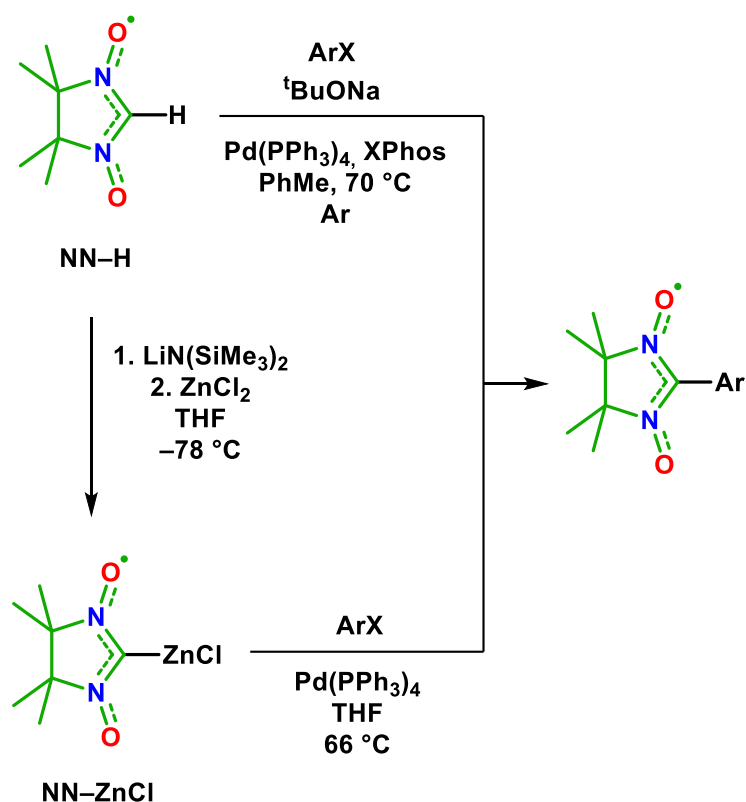
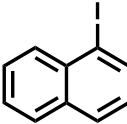
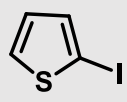
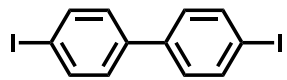
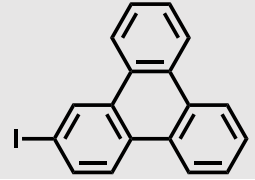
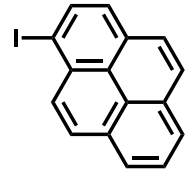


Схема 3. Кросс-сочетание металлоорганических производных нитронилнитроксила генерируемых *in situ*.

Другим альтернативным способом реализовать получение арилзамещенных нитронилнитроксилов служит реакция кросс-сочетания с использованием цинкового производного нитронилнитроксила NN-ZnCl. Для этого к раствору, полученному после литиирования NN-H в THF с помощью LiHMDS, прибавляют ZnCl_2 при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Далее к полученной системе добавляют арилгалогенид (2 экв) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 мол.%). Последующее нагревание реакционной смеси в течение 2 часов приводит к целевым продуктам кросс-сочетания с выходами аналогичными полученным при использовании системы NN-H/ $t\text{BuONa}$ / $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ /XPhos (Таблица 1) [45]. Однако эксперименты показали, что и в случае применения NN-ZnCl арилбромиды, а также пентафториодбензол образовывали целевой арилзамещенный нитронилнитроксил только в следовых количествах. Попытки использования других Pd(0)-каталитических систем вместо $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, а именно, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{XPhos}$, $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ не увенчались успехом.

Таблица 1. Кросс-сочетание металлоорганических производных нитронилнитроксила с арилгалогенидами. (i) NN–H, ^tBuONa, Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%), XPhos (20 мол.%), толуол; (ii) NN–ZnCl, Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%), THF; (iii) NN–AuPPh₃, Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%), THF.

ArX	Выход NN–Ar, %		
	<i>i</i>	<i>ii</i>	<i>iii</i>
4-MeOC ₆ H ₄ I	72	65	71
4-MeC ₆ H ₄ I	76	76	–
4-IC ₆ H ₄ I	–	65	79
3-IC ₆ H ₄ I	–	53	69
4-PhC ₆ H ₄ I	78	77	–
4-PhC ₆ H ₄ Br	Следы	Следы	74
PhI	78	85	92
4-AcC ₆ H ₄ I	83	78	80
4-AcC ₆ H ₄ Br	Следы	Следы	83
4-H(O)CC ₆ H ₄ I	73	72	–
4-O ₂ NC ₆ H ₄ I	84	81	83
C ₆ F ₅ I	–	Следы	–
	60	48	64
	61	71	84
	–	71	–
	64	–	–
	–	–	65

1.3 2-металлоорганические производные нитронилнитроксила известные в индивидуальном виде

Нитронилнитроксильный радикал $NN-H$ при депротонировании в присутствии комплексов переходных металлов способен образовывать различные металлоорганические производные, отличающиеся по составу, строению и свойствам. За последнее десятилетие были синтезированы, выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа разнообразное количество соединений **1–14**, содержащих в своем составе «поздние» переходные металлы, такие как Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Hg. Эти комплексы обладают широким рядом различных лигандов окружающих металлоцентр, в том числе и единственный нитроксильный карбеновый (NHC) комплекс золота **9** (Схема 4).

Большая часть металлоорганических производных нитронилнитроксила была синтезирована путем лигандного обмена между галогенсодержащим комплексом типа ML_nCl и нитронилнитроксилом ($NN-H$) в присутствии основания (обычно NaOH в MeOH). Таким способом были синтезированы из соответствующих хлоридов пинцерные комплексы Pt и Hg (**10–12**), содержащие нитронилнитроксильный лиганд. Применяя метод последовательного замещения лигандов удалось разработать однореакторный способ получения фосфиновых золотоорганических производных нитронилнитроксила ($NN-AuPR_3$). Для этого, сначала к раствору хлоро(тетрагидроотиофен)золота(I) ((ТНТ)AuCl) в CH_2Cl_2 добавляют требуемый фосфин, а затем к образовавшемуся $ClAu(PR_3)$ прибавляют $NN-H$ с последующим подщелачиванием реакционной смеси (NaOH в MeOH) (выходы 63–94%) [46].

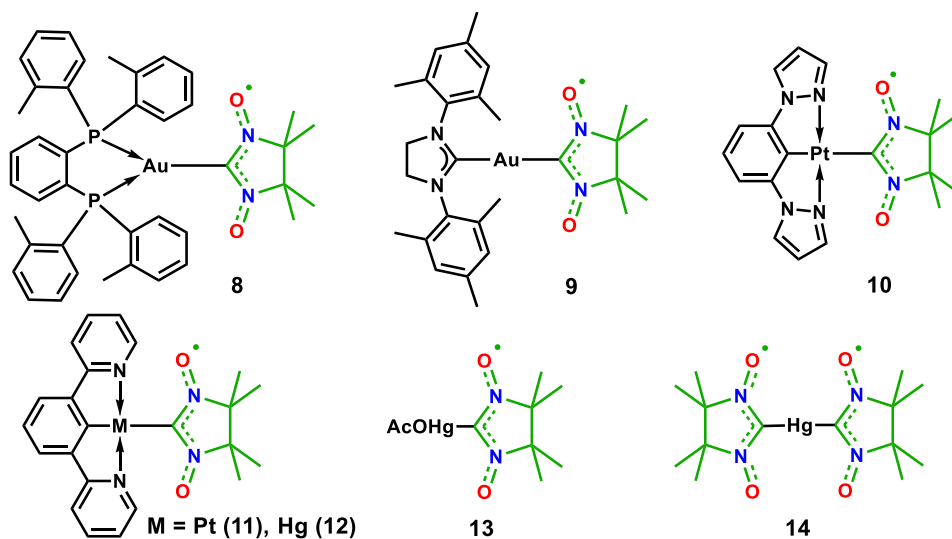
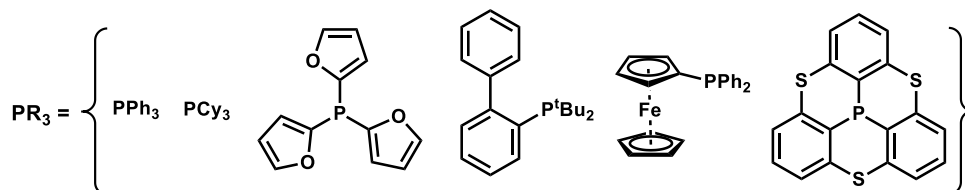
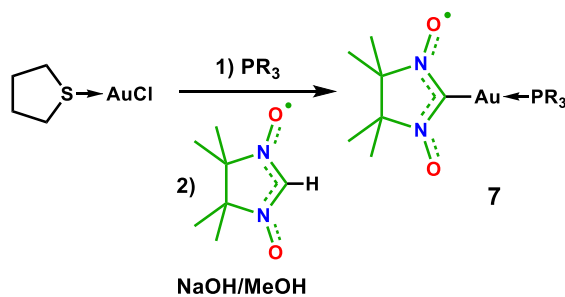
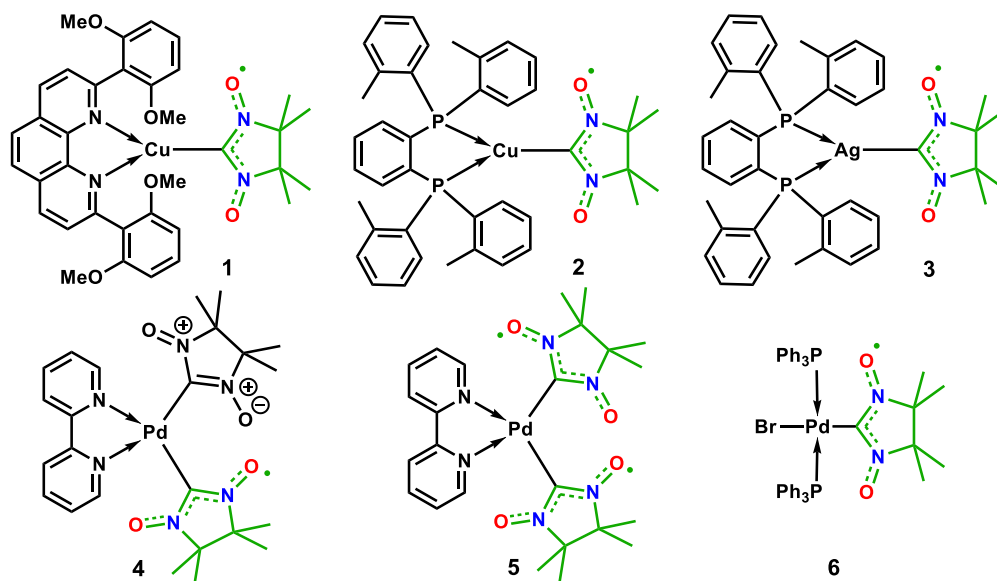


Схема 4. Многообразие металлоорганических производных нитронитроксила выделенных в индивидуальном виде: медные **1,2** [47], серебряное **3** [48], палладиевые **4–6** [49, 50], золотые **7–9** [46], платиновые **10, 11** [51] и ртутные **12–14** [52].

Моно- и бирадикальные Pd-органические производные **4** и **5** были синтезированы соответственно путем селективного одно- или двухэлектронного восстановления палладиевого комплекса **15** содержащего два оксоаммонийных катионных лиганда. Для получения соединения **4** использовали цинковую пыль в системе THF–H₂O, а для **5** декаметилферроцен в дихлорметане. Необходимый для этого комплекс палладия **15** синтезировали путем добавления Pd(OAc)₂ к гексафторантимонату оксоаммонийной соли с последующей обработкой 2,2'-бипиридином, либо взаимодействием оксоаммонийной соли с заранее приготовленным 2,2'-бипиридиновым комплексом ацетата палладия(II); выходы продукта в обеих реакциях сопоставимы (Схема 5) [50].

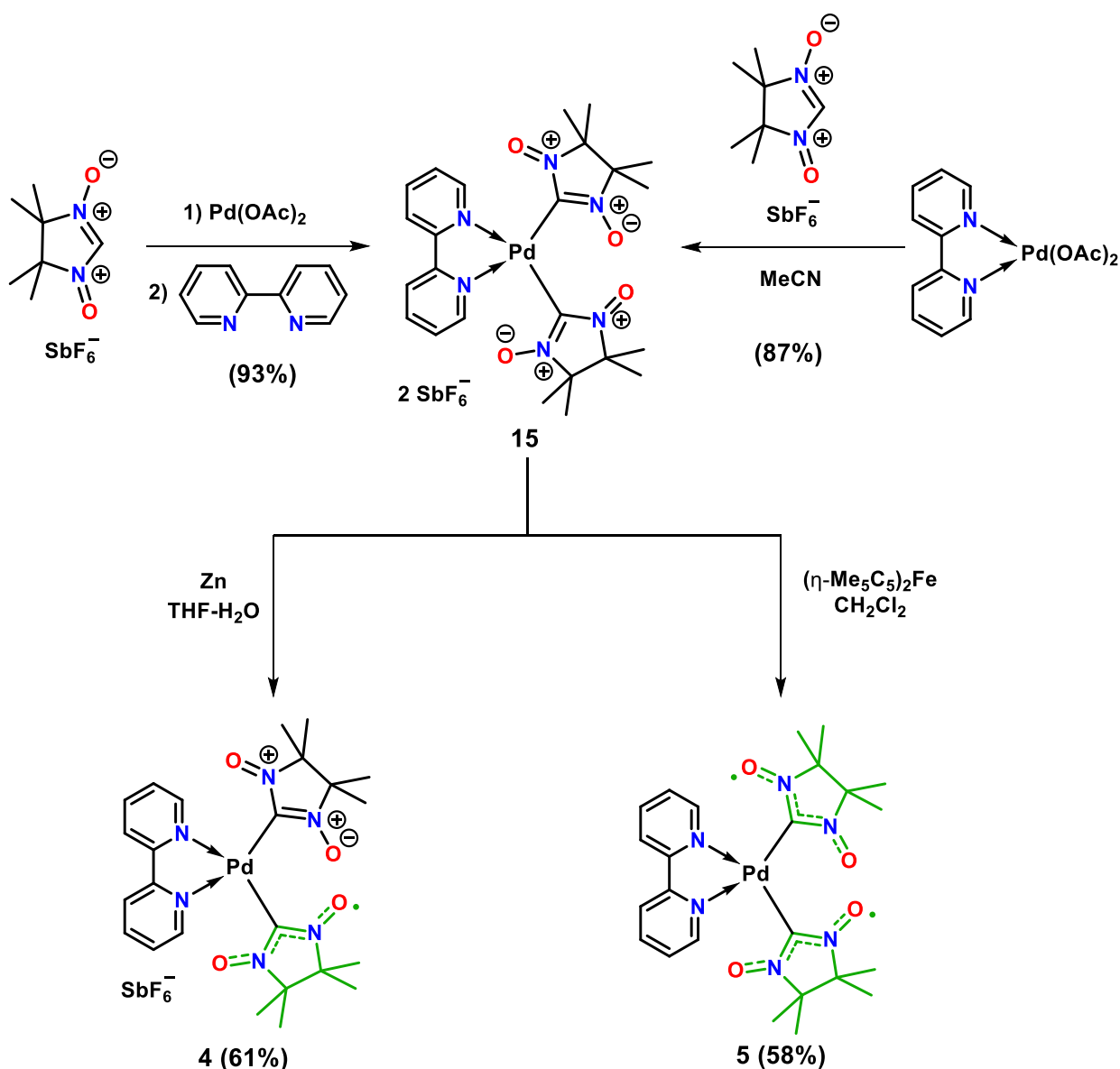


Схема 5. Синтез Pd-органических производных нитронитроксила **4** и **5**.

Палладийорганическое производное **6** образуется путем взаимодействия бромного производного нитронилнитроксила (NN-Br) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, а также при обработке бирадикального ртутного производного **14** палладиевым комплексом $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ и PPh_3 (Схема 6) [49].

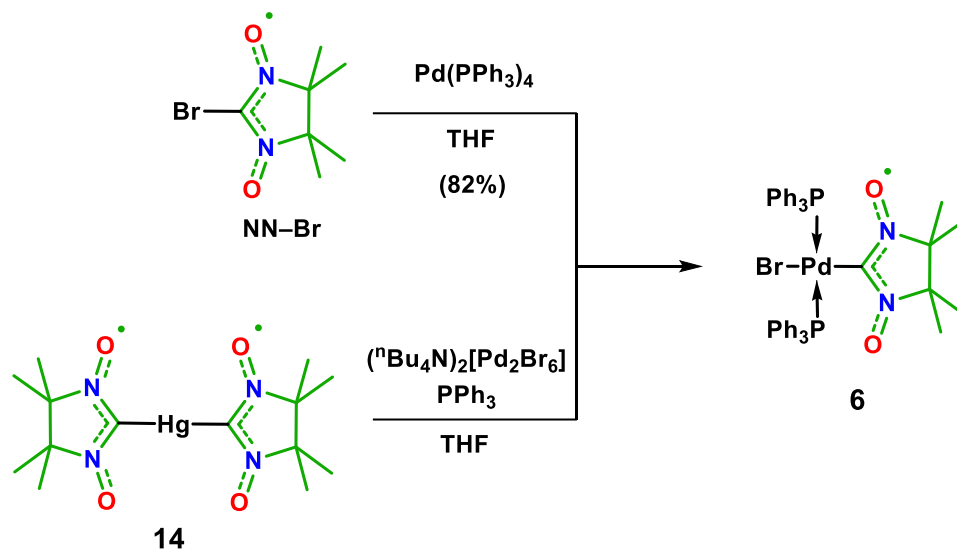


Схема 6. Получение Pd-органического производного **6**.

Рассмотрим необычное превращение, которое происходит при обработке трифенилфосфинового золотоорганического производного нитронилнитроксила (NN-AuPPh₃) смесью нитрита натрия и уксусной кислоты в хлороформе. В этих условиях исходный монарадикал претерпевает тримеризацию с потерей молекулы трифенилфосфина и атома кислорода нитронилнитроксильного фрагмента. Образующийся в итоге такого превращения стабильный циклический трирадикал **16** кристаллизуется из смеси циклогексана с толуолом с образованием димерной упаковки (Схема 7) [53].

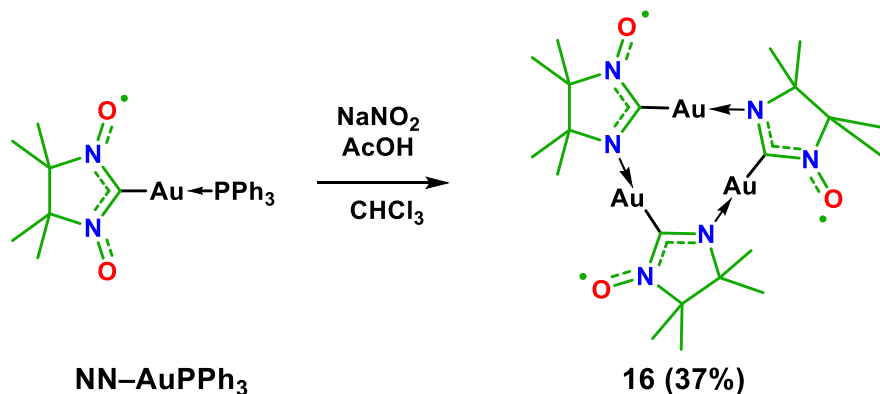


Схема 7. Получение циклического золотоорганического трирадикала **16**.

Согласно данным магнитных измерений, в трирадикале **16**, имеющим симметрию C_3 , наблюдаются обменные взаимодействия ферромагнитной природы между внутримолекулярными спиновыми центрами. Значение обменного параметра при этом составляет $J/k_B = +29.3$ К. При охлаждении образца от комнатной температуры до 60 К происходит увеличение значения величины $\chi_{mol}T$ с 2.461 до ~ 2.700 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Дальнейшее понижение температуры приводит к стремительному снижению величины $\chi_{mol}T$, обусловленное антиферромагнитным взаимодействием парамагнитных центров трирадикала между молекулами внутри димерных структур $\{\mathbf{16} \cdot \mathbf{16}\}$, при этом параметр $J/k_B = -12.2$ К. Интересной особенностью трирадикала **16** служит то, что он способен образовывать стабильные на воздухе и построенные из катионов $[\mathbf{16} \cdot \text{Ag} \cdot \mathbf{16}]^+$ комплексы при добавлении к нему раствора в CH_2Cl_2 гексафторофосфата (AgPF_6) или трифлата (AgOTf) серебра. Согласно данным РСА, комплекс $[\mathbf{16} \cdot \text{Ag} \cdot \mathbf{16}]\text{PF}_6$ обладает симметрией S_6 , а также расстояния между атомами серебра и золота ($2.8095(5)$ Å) меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.37 Å), вследствие наличия металлофильных взаимодействий типа Au–Ag–Au внутри комплексного катиона (Рисунок 1). Для комплекса $[\mathbf{16} \cdot \text{Ag} \cdot \mathbf{16}]\text{PF}_6$ энергии ферромагнитного взаимодействия внутри трирадикала **16** ($J/k_B = +25$ К), так же, как и антиферромагнитного между трехцентровыми фрагментами ($J/k_B = -9.7$ К) практически совпадают с аналогичными величинами для димера $\{\mathbf{16} \cdot \mathbf{16}\}$.

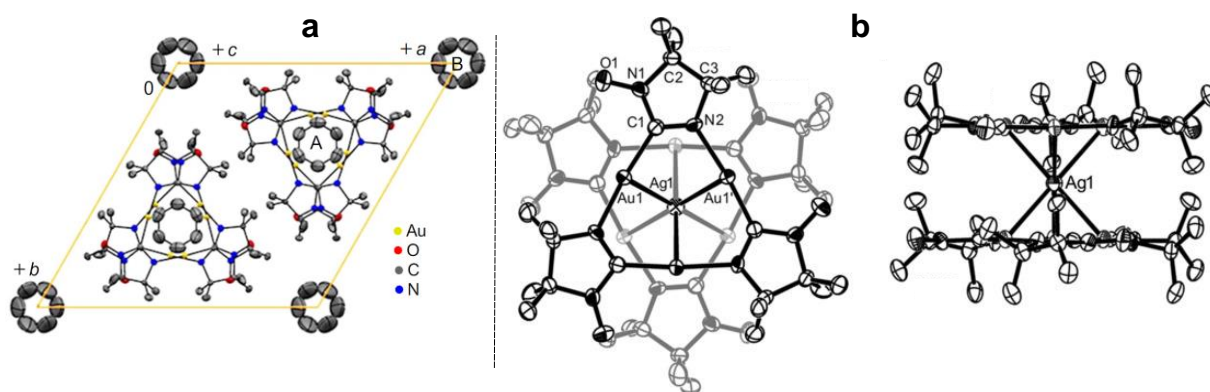


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки золотоорганического производного **16** (а) и ORTEP-изображение молекулярной структуры комплекса $[\mathbf{16} \cdot \text{Ag} \cdot \mathbf{16}]\text{PF}_6$ (б). А и В – кристаллографически независимые молекулы циклогексана.

Следующим шагом в развитии дизайна металлоорганических производных нитронилнитроксила стал синтез золотоорганических би- и триядерных комплексов **17–19**, содержащих два или три нитронилнитроксила соответственно (Схема **8**) [54]. Они были получены по общей схеме синтеза золотоорганических производных представленной на схеме **4** исходя из (ТНТ)AuCl, соответствующего фосфина и небольшого избытка NN–Н в щелочных условиях с выходами 75–99%. Среди данных парамагнитных комплексов наибольший интерес представляют соединения **17o** и **19**, отличительная особенность которых заключается в том, что в кристаллических фазах этих парамагнетиков проявляется внутримолекулярное аурофильное взаимодействие, достигаемое за счет специального сочленения атомов фосфора в *орто*-положениях бензольного цикла. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллах **17o** лигандное окружение атома золота имеет линейную геометрию ($\angle\text{C–Au–P} = 169.34(19)^\circ, 175.70(17)^\circ$), длины связей составляют 2.038(8) и 2.044(6) Å для Au–C(NN) и 2.273(2) и 2.294(2) Å для Au–P. Отметим, что полученные значения длин связей лежат в диапазоне, характерном для соединений состава NN–AuPR₃ (2.02–2.06 Å и 2.26–2.30 Å, соответственно) [46]. Внутримолекулярные расстояния в **17o** между центрами двух нитронилнитроксильных фрагментов оцениваются в 4.9 Å, между атомами золота в 2.8938(9) Å, причем в последнем случае полученное значение много меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Au–Au (3.32 Å) в силу наличия сильного аурофильного взаимодействия. Наименьшее расстояние Au–Au между атомами соседних молекул составляет приблизительно 8.3 Å, что исключает их (Au–Au) межмолекулярные контактные взаимодействия.

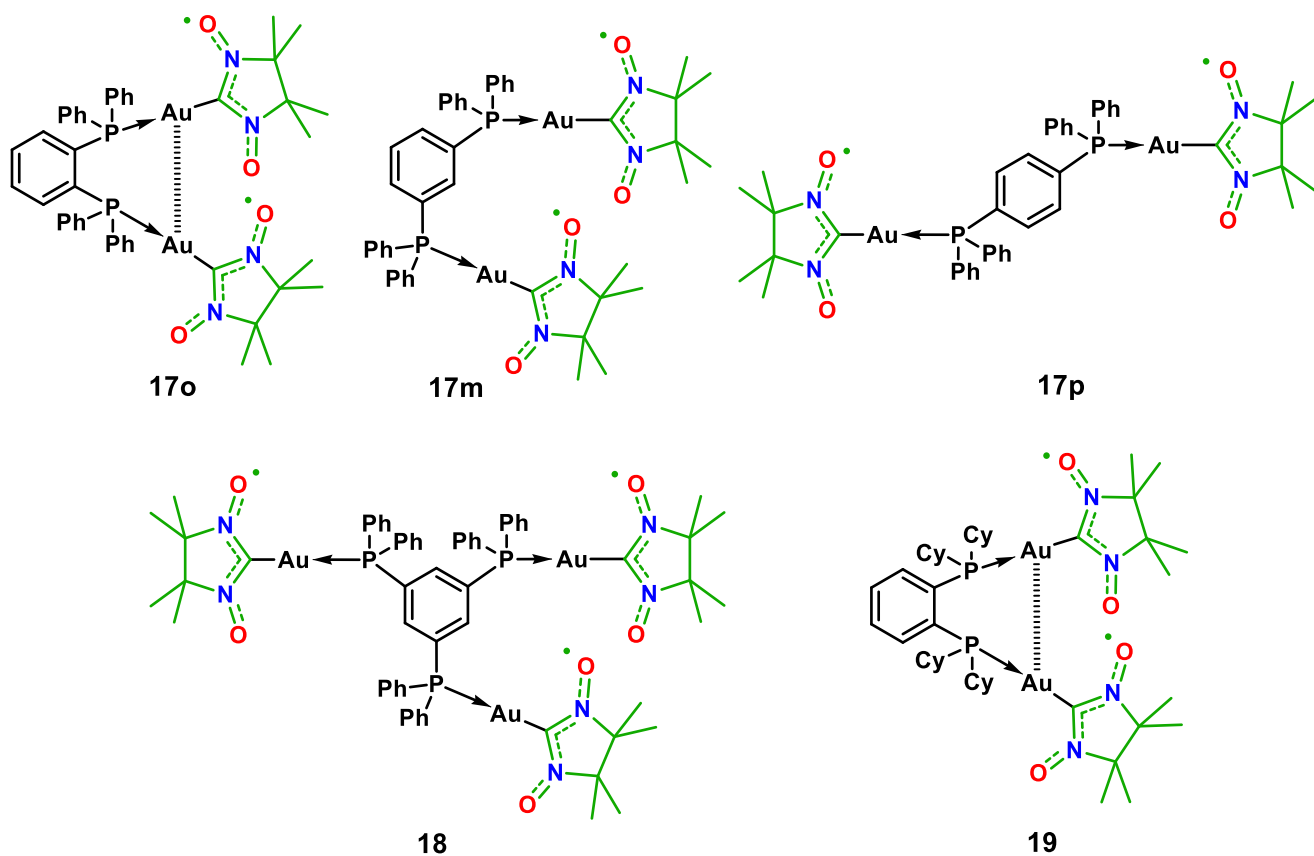
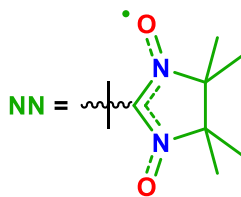


Схема 8. Би- и триадерные золотоорганические производные нитронилнитроксила. В соединениях **17o** и **19** показано внутримолекулярное ауофильное взаимодействие.

1.4 Электрохимические свойства 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила

Остановимся подробнее на электрохимических свойствах C(2)-замещенных металлоорганических производных нитронилнитроксила. Таблица 2 содержит окислительные потенциалы полуволны для NN–R, измеренные относительно ферроценового электрода (Fc/Fc⁺) в 0.1 М электролитическом растворе ⁿBu₄NClO₄ в CH₂Cl₂. Согласно проведенным измерениям, наибольшим положительным потенциалом окисления в +0.38 В и +0.37 В обладают незамещенный (NN–H) и фенилзамещенный (NN–Ph) нитронилнитроксила, соответственно. При переходе к ртутным производным происходит уменьшение этого значения с минимумом в +0.07 В для пинцерного комплекса **12**. Для золотоорганических производных наблюдается характерный сдвиг потенциала в сторону отрицательных значений, при этом величина E_{1/2}^{ox} составляет –0.07 В для соединений NN–AuPPh₃, **17m**, **17p**, **18** и –0.19 В для NHC-комплекса **9**. Аналогичное поведение демонстрируют Pt и Pd-содержащие соединения (для Pt **11** и **10** E_{1/2}^{ox} = –0.19 В и –0.21 В, соответственно). Отметим, что палладиевый бирадикал **5** одноэлектронно окисляется при –0.20 В, в то время как для монарадикала **4** требуется потенциал в +0.17 В, что, по-видимому, связано с внутримолекулярным кулоновским отталкиванием двух положительно заряженных оксоаммонийных фрагментов в бикатионе **15** [50]. Интересной особенностью Au-органического бирадикала **17o** служит то, что в отличие от комплексов **17m**, **17p**, **18** он обладает двумя разными потенциалами последовательного окисления при –0.22 В (1-й потенциал) и при +0.01 В (2-й потенциал), вследствие внутримолекулярного ауорофильного взаимодействия [54]. Для бифосфиновых комплексов **8** (Au), **3** (Ag) и **2** (Cu) характерно еще более низколежащее значение E_{1/2}^{ox} в –0.28 В, –0.31 В и –0.37 В, соответственно. Наименьшую величину окислительного потенциала демонстрирует фенантролин-содержащее Cu-производное нитронилнитроксила **1** с уникально низким значением E_{1/2}^{ox} в –0.56 В.

Таблица 2. Потенциалы окисления для NN-R, измеренные в 0.1 М р-ре $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ в CH_2Cl_2 . $E_{1/2}^{\text{ox}}$ отн Fc/Fc^+ , В. (В порядке уменьшения $E_{1/2}^{\text{ox}}$ слева направо).

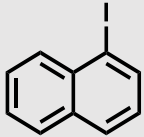
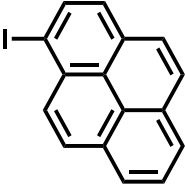
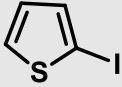
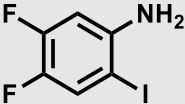


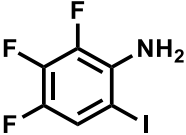
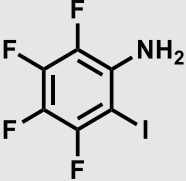
NN-H +0.38 [54]		NN-Ph +0.37 [51]		13 NN-HgOAc +0.21 [51]		14 (NN)₂-Hg +0.18 [51]	
4		12		NN-AuPPh₃ -0.07 [47]			
+0.17 [50]		+0.07 [48]					
17m		17p		18		9	
-0.07		-0.07		-0.07		-0.19 [47]	
(2 электрона) [54]		(2 электрона) [54]		(3 электрона) [54]			
11		5		10		17o	
-0.19 [51]		-0.20 [50]		-0.21 [51]		-0.22 (1-й потенциал)	
						+0.01 (2-й потенциал) [54]	
8		3		2		1	
-0.28 [48]		-0.31 [48]		-0.37 [48]		-0.56 [48]	

1.5 Реакционная способность 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания и их применение в синтезе высокоспиновых органических парамагнетиков

Открытие стабильных металлоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (нитронилнитроксила) позволило начать новый период в химии функциональнозамещенных нитронилнитроксилов и проложило путь к ранее недоступным уникальным высокоспиновым соединениям. Важнейшим достижением в этой сфере исследования служит возможность осуществления Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания комплексов типа NN–AuL с арил- и винилгалогенидами. При использовании производного NN–AuPPh₃ для достижения хороших выходов реакции требовалось применение каталитических количеств тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) (Pd(PPh₃)₄) (Таблица 1, условия *iii*), при этом другие системы типа Pd(PPh₃)₂Cl₂ или Pd₂dba₃·CHCl₃ оказались неэффективными [55]. Отметим, что карбеновый золотой комплекс **9** под действием Pd(PPh₃)₄ и Pd₂dba₃·CHCl₃ позволял получать продукты кросс-сочетания с выходами соизмеримыми полученным в системе NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄ [47]. Для достижения лучшей эффективности реакции в случае Cu-органического производного **1** необходимо использование 5 мол.% Pd₂dba₃·CHCl₃ или 10 мол.% 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена (dppf), при использовании классического Pd(PPh₃)₄ (10 мол.%) в кипящем THF происходило практически полное разложение исходного комплекса **1** (Схема **9**) [47].

Таблица 3. Кросс-сочетание различных металлоорганических производных нитронилнитроксила (Схема 9) [47, 55, 56].

ArX	Выход NN–Ar, %		
	NN–AuPPh ₃	9	1
4-Me ₂ NC ₆ H ₄ I	69	–	–
4-Me ₂ NC ₆ H ₄ Br	Следы	–	–
4-MeOC ₆ H ₄ I	81	73	73
4-MeOC ₆ H ₄ Br	Следы	34	5
3-MeOC ₆ H ₄ I	73	79	48
2-MeOC ₆ H ₄ I	83	53	62
4-PhC ₆ H ₄ I	–	91	64
4-PhC ₆ H ₄ Br	74	–	–
PhI	92	94	76
PhBr	–	57	6
4-AcC ₆ H ₄ I	80	95	71
4-AcC ₆ H ₄ Br	83	73	49
3-AcC ₆ H ₄ I	86	68	62
2-AcC ₆ H ₄ I	85	45	67
4-F ₃ CC ₆ H ₄ I	89	–	–
4-O ₂ NC ₆ H ₄ I	83	92	74
4-O ₂ NC ₆ H ₄ Br	–	85	63
	64	87	66
	65	–	–
	84	89	75
4-PyI	88	84	65
3-PyI	83	79	82
2-PyI	50	Следы	Следы
	50	–	–

	65	—	—
	4	—	—

Развитие способов получения металлопроизводных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила, способных к эффективному взаимодействию с арилиодидами в условиях Pd(0)-катализируемой реакции кросс-сочетания, послужило источником существенного прогресса в области функционально-ориентированного синтеза нитронилнитроксил-замещенных структур и конструирования высокоспиновых парамагнетиков. Безусловно важнейшим преимуществом использования данного метода служит то, что это позволило получить доступ к спиновым системам, которые ранее не представлялось возможным синтезировать, применяя другие методы, и/или выделить с разумными выходами. В частности, например, именно метод кросс-сочетания помог реализовать целенаправленный синтез фенотиозинов **20** и **21**, сочетающих в своей структуре легкоокисляемый гетероциклический каркас и нитронилнитроксильную группировку (Схема **10**) [34, 45]. В классических условиях синтеза нитронилнитроксилов по методу Ульмана [1] выходы данных радикалов были низкими так как на финальной стадии подвергался окислению как 1,3-дигидроксиимидазолидиновый цикл, так и атом серы.

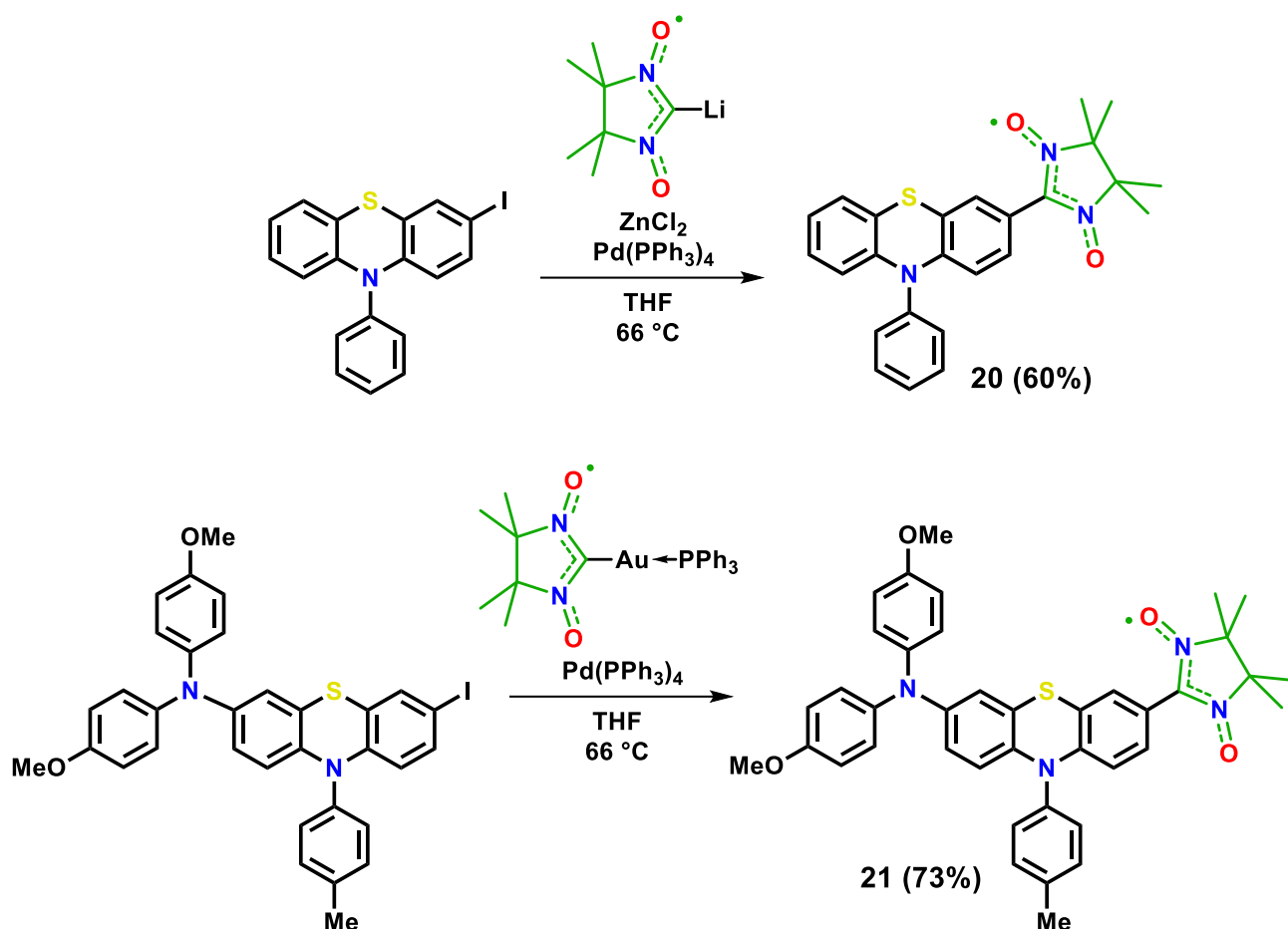


Схема 10. Синтез нитронитроксилсодержащих феноптиазинов.

Применяя метод кросс-сочетания стало возможным получить нитронитроксилсодержащую гетероциклическую систему **22**, при окислении которой образуются стабильные соли **23** и **24** (Схема 11). В бирадикальном катионном фрагменте этих солей имеется сильное внутримолекулярное взаимодействие спинов ферромагнитного характера ($J/k_B \gg 300\text{ K}$). Отличительным свойством соединения **24** является то, что при температурах меньше 7 K оно претерпевает магнитное фазовое превращение в слабый ферромагнетик [57].

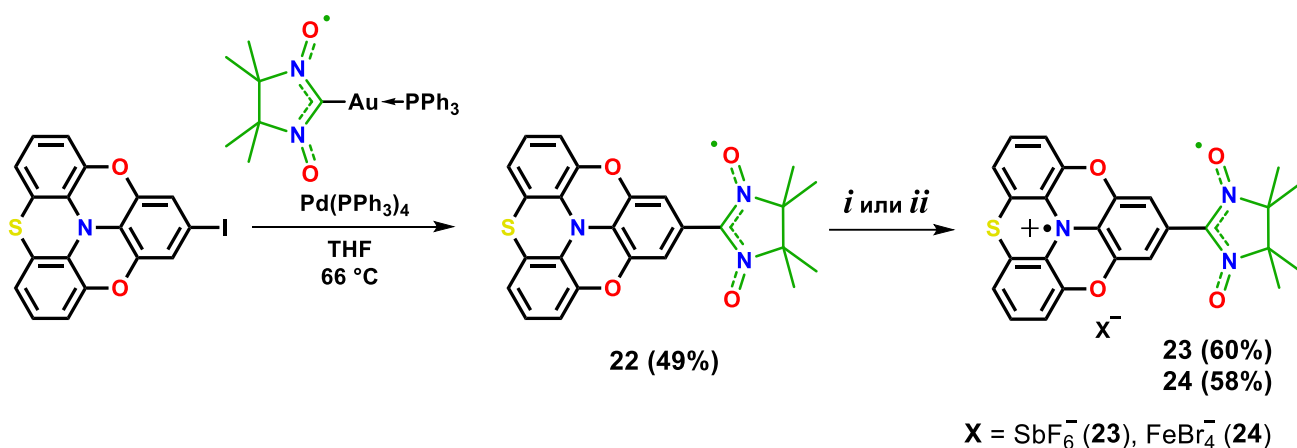


Схема 11. Получение нитронитроксилсодержащих гетероциклических солей с сильным внутримолекулярным ферромагнитным обменом ($J/k_B \gg 300 \text{ K}$).

- (i) Трис(4-бромфенил)аммонийил гексафтороантимонат (1.0 экв), CH_2Cl_2 ;
(ii) тиантренийил тетрабромоферрат (1.0 экв), $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeCN}$ (1:1, о/о).

Аналогичным способом были получены уникальные нитронитроксилсодержащие олиготиофены, дающие при окислении бирадикальные катионы [58, 59]. Например, радикал **25** образует стабильный бирадикальный катион **26**, который, по данным квантово-химических расчетов (BS-UB3LYP/6-31G(d,p)), обладает очень сильным внутримолекулярным ферромагнитным обменом ($J/k_B = 2120 \text{ K}$), что подтверждается отсутствием температурной корреляции ЭПР сигнала в половинном поле (Схема 12) [59].

Метод кросс-сочетания оказался незаменимым при получении би- и полирадикалов разнообразного строения. Например, реакции с участием простейших *пара*- и *мета*-замещенных диодбензолов приводили к соответствующим стабильным бирадикалам **27**, **28** [47, 55]. Данные превращения протекали с хорошей эффективностью и выходами целевых продуктов, при этом промежуточные мононитронитроксилы, как было замечено, проявили большую активность в ходе кросс-сочетания чем начальные диодиды (Схема 13). Процессы с участием *о*-диодбензола [55] или 1,8-диоднафталина [60] отличаются специфичностью, связанной с тем, что вследствие стерических ограничений реакции ограничиваются образованием только соответствующего мононитронитроксила, например, радикала **29**.

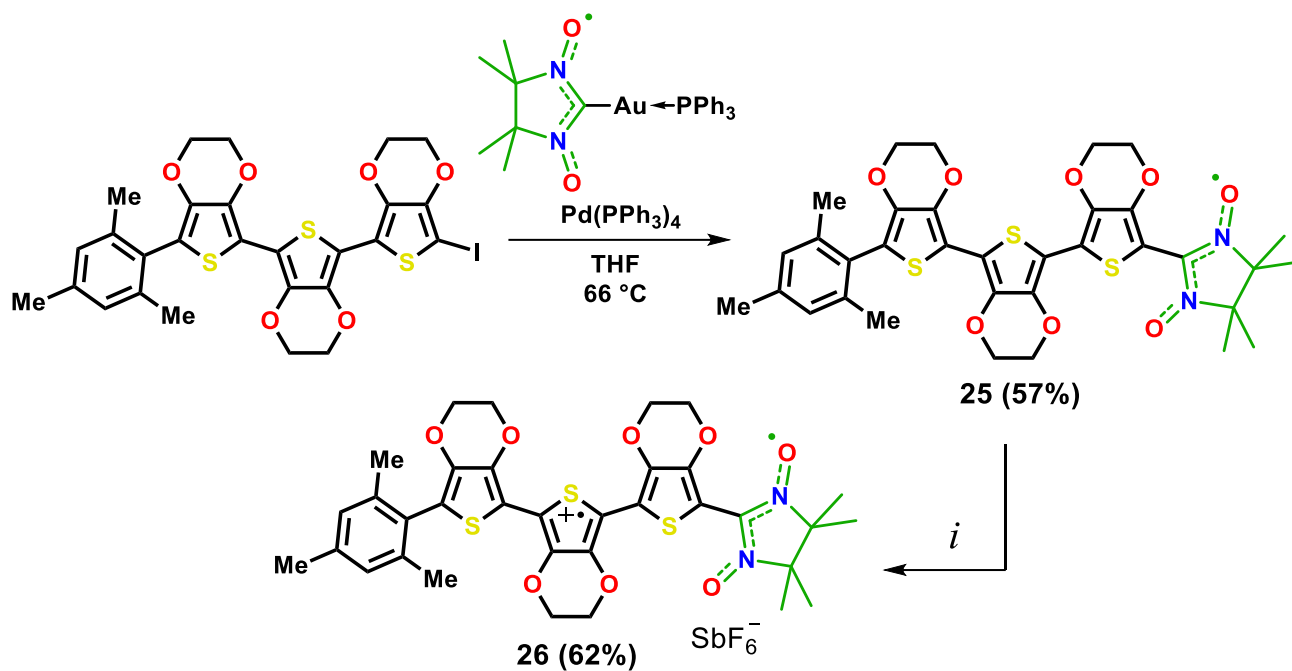


Схема 12. Синтез спин-меченых олиготиофенов с очень сильным внутримолекулярным ферромагнитным обменом ($J/k_B = 2120$ К).

(i) Трис(4-бромфенил)аммонийил гексафтороантимонат (1.0 экв), CH_2Cl_2 .

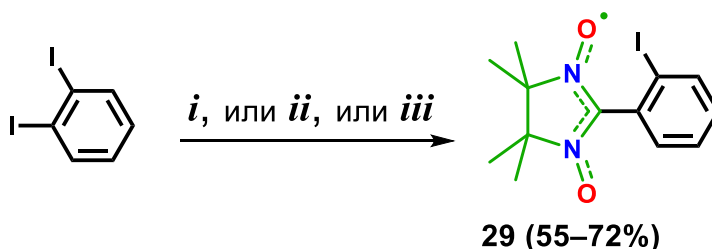
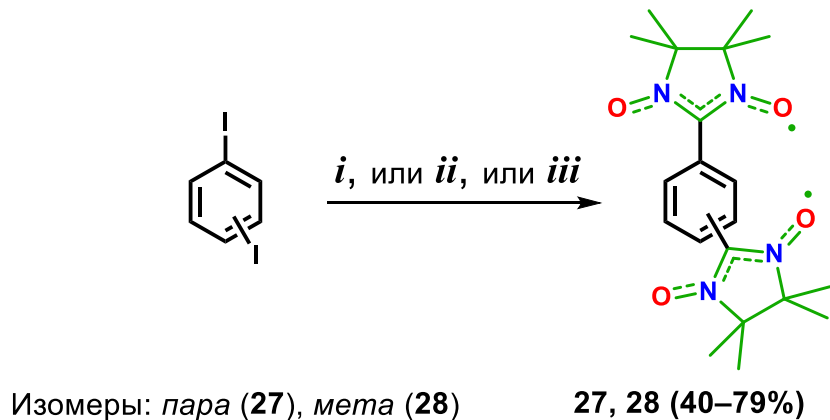


Схема 13. (i) NN-AuPPh_3 , $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (10 мол.%), THF, 66 °C; (ii) **9**, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (20 мол.%), THF, 66 °C; (iii) **1**, $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (10 мол.%), dppf (20 мол.%), THF, 66 °C.

Описанные реакции кросс-сочетания золотоорганического производного NN-AuPPh_3 сразу доказали свою эффективность и позволили осуществить синтез ранее неизвестных высокоспиновых систем, в частности трирадикала **30**, обладающим редокс-активным гетероциклическим фрагментом (Схема **14**) [55].

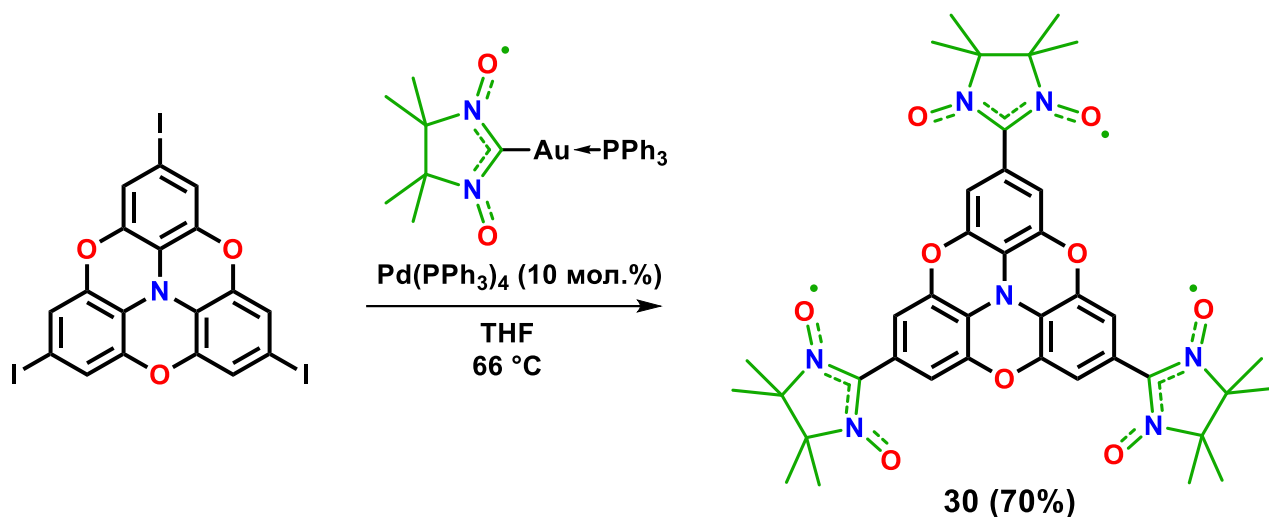


Схема **14**. Синтез трирадикала с помощью реакции кросс-сочетания.

Еще одним успешным примером реализации метода кросс-сочетания стал синтез бирадикала **31**. Отметим, что получить данный парамагнетик по классическому методу Ульмана [1] оказалось невозможным, поскольку доступный соответствующий 1,3-диформилазулен не вступает в конденсацию с нужным вициальным бис(гидроксиламином). В то время проведение реакции золотоорганического производного нитронилнитроксила NN-AuPPh_3 с 1,3-дииодазуленом дает целевой триплетный бирадикал **31** с достаточным выходом (Схема **15**) [61].

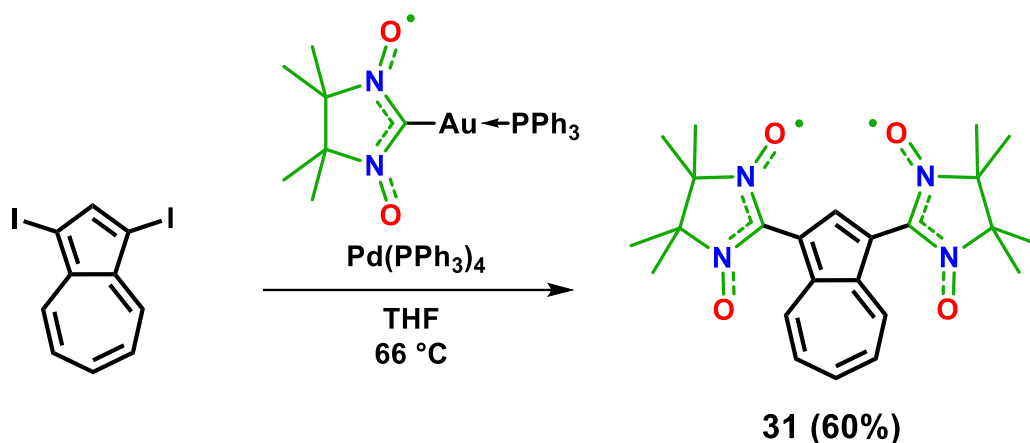


Схема **15** Получение триплетного 1,3-бис(нитронилнитроксил)азулена.

С развитием метода кросс-сочетания с применением NN–AuPPh₃ стали открываться новые перспективы в синтезе функциональноразмещенных нитронилнитроксидов. Например, при комбинированном подходе, предполагающем использование внутримолекулярной «клик»-реакции и кросс-сочетания иодаренов с NN–AuPPh₃, был осуществлен синтез разнообразных спин-меченых соединений таких как 2-фениламино-1,3-диаза[3]ферроценофаны **32a,b** и 1,3-дiazетидин-2,4-диимины **33, 34a,b** (Схема **16**). Биснитроксиды **33, 34a,b** имеют жесткий структурный скелет и обладают способностью к настройке обменного взаимодействия между спиновыми центрами разной природы, что делает их подходящими для изучения модельными системами [62]. Принимая во внимание тот факт, что выходы радикалов **32b** и **33** небольшие (19% и 11%, соответственно), вероятно, в силу недостаточной реакционной способности исходных арилиодидов, то для достижения большей эффективности требуется оптимизация условий проведения реакции и/или применение более активных систем кросс-сочетания с участием металлоорганических производных нитронилнитроксида.

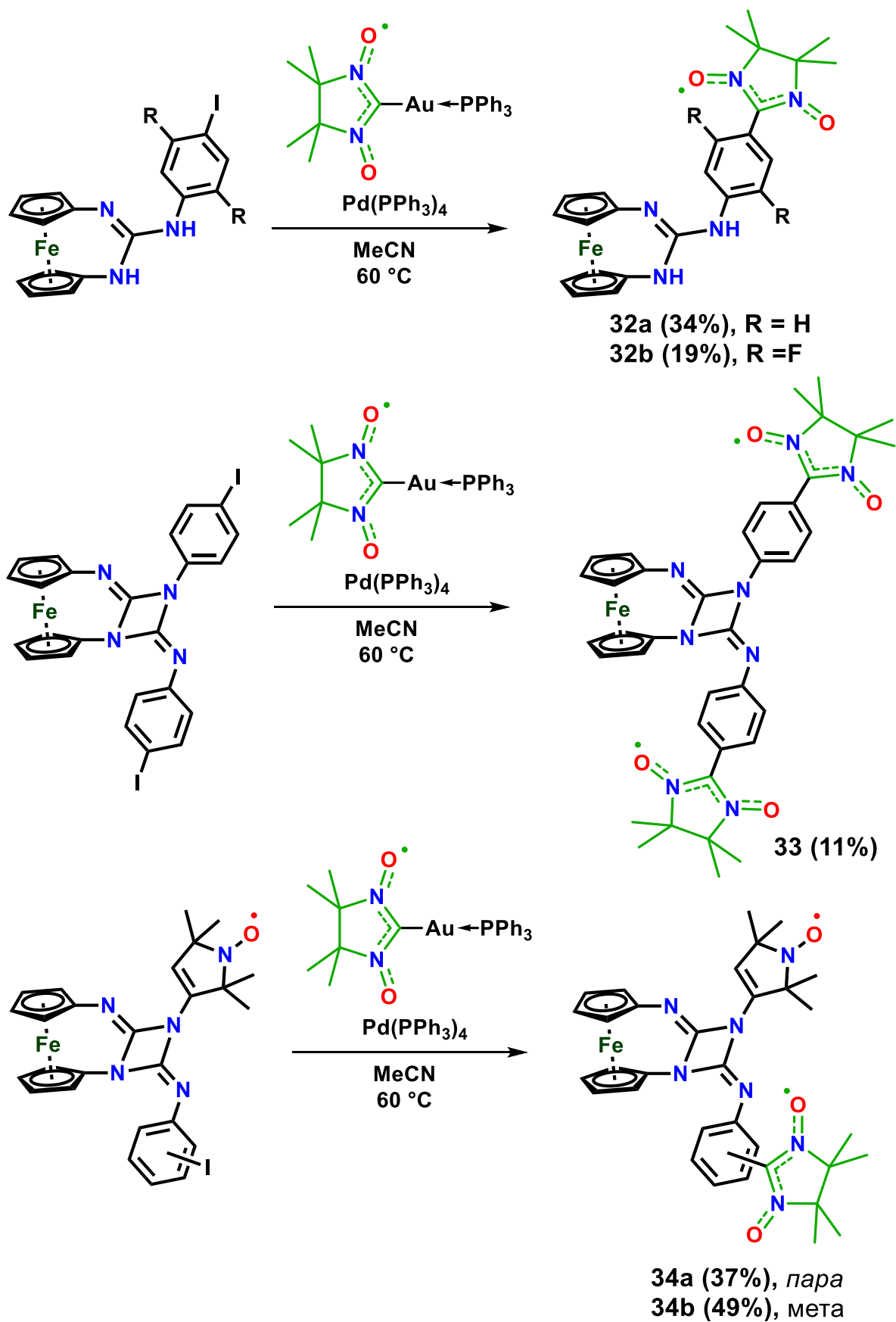


Схема 16. Синтез спин-меченых ферроценофанов.

С появлением методов кросс-сочетания с участием трифенилфосфинового золотоорганического производного нитронилнитроксила (NN–AuPPh₃) область дизайна высокоспиновых органических соединений пополнилась серией уникальных парамагнитных соединений. Таким образом из соответствующих арилиодидов была получена группа изомерных вердазил-замещенных нитронилнитроксилов **35a–c**, отличающиеся знаком и величиной обменного параметра в зависимости от порядка сочленения парамагнитных центров (Схема 17). Для этих парамагнетиков характерна высокая термическая стабильность в инертной атмосфере вплоть до 180 °С. В кристаллической фазе бирадикалы с основным триплетным состоянием формируют одномерные каналы из обменно-связанных цепочек с сильным внутри- и слабым межмолекулярным ферромагнитным взаимодействием (Рисунок 2) [36].

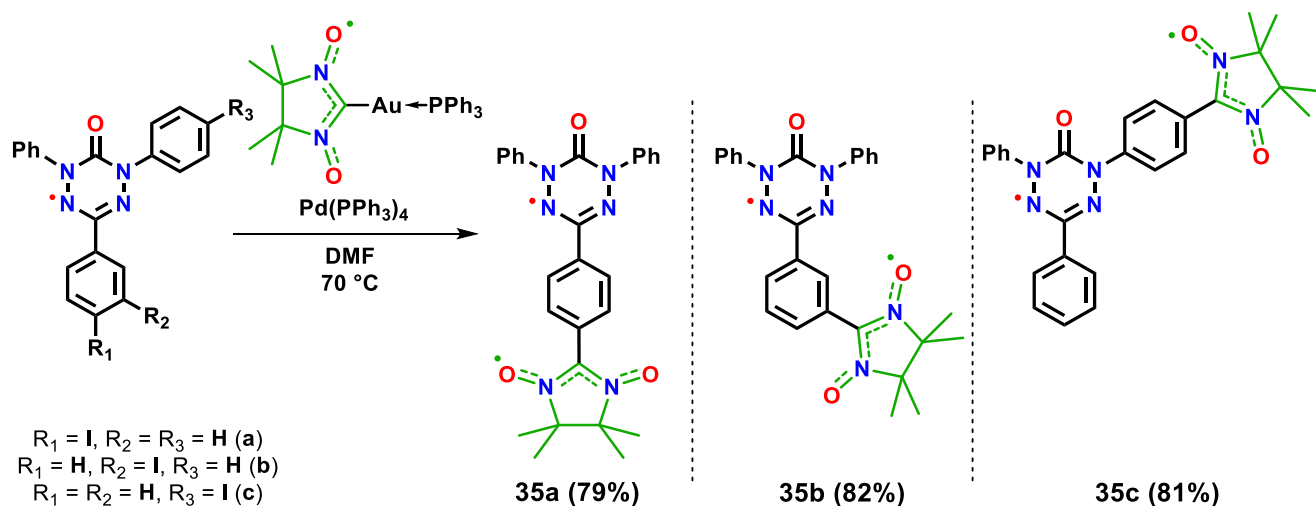


Схема 17. Получение высокоспиновых вердазил-замещенных нитронилнитроксильных бирадикалов.

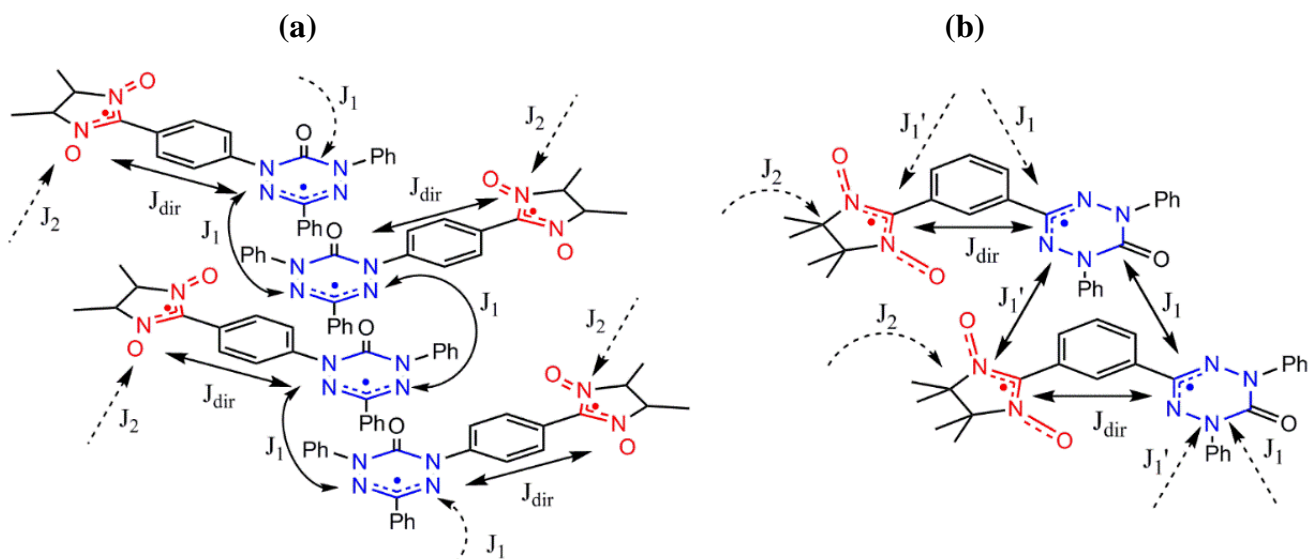


Рисунок 2. Изображения парамагнитных центров и обменных взаимодействий между ними в цепочках кристаллических фаз бирадикалов **35c** (a) и **35b** (b).

$$J_{\text{dir}}(\text{a}) = 94 \pm 3 \text{ см}^{-1}, J_1(\text{a}) = 5.4 \text{ см}^{-1}, J_2(\text{a}) = -0.8 \text{ см}^{-1};$$

$$J_{\text{dir}}(\text{b}) = 19 \pm 4 \text{ см}^{-1}, J_1(\text{b}) = 3.4 \text{ см}^{-1}, J_1'(\text{b}) = 8.0 \text{ см}^{-1}, J_2(\text{b}) = -1.6 \text{ см}^{-1} [36].$$

(J_{dir} и J_n – внутри- и межмолекулярные параметры обменного взаимодействия; сплошные и штриховые линии показывают каналы взаимодействия, соответственно, внутри- и межцепочечных обменных взаимодействий).

Дальнейшим этапом развития дизайна высокоспиновых органических парамагнетиков послужил синтез трирадикалов **36** [35] и **37** [33] с основным кватерным ($S = 3/2$) состоянием, содержащих, соответственно, вердазильный или триазиновый остов и две нитронитроксильные группировки (Схема **18** и Схема **19**). Стоит отметить, что невысокие выходы трирадикала **36** (3–27%), сопоставимые с полученными при синтезе парамагнетика **37** (6–17%), свидетельствуют о том, что реакционная способность системы NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄ не обладает должной высокой эффективностью, что критично при получении уникальных высокоспиновых полинитронитроксилов более высокого порядка. Причем в случае трирадикала **37** использование более активного катализатора Pd(P^tBu₃)₂ кардинально ситуацию не изменило и привело к несильному увеличению выходов до 19–42%, кроме этого требовалось проводить кросс-сочетание при комнатной температуре поскольку исходный диодид

оказался неустойчивым в условиях нагрева [33]. Обоим полученным трирадикалам была присуща высокая термическая стабильность в условиях инертной атмосферы до температуры 160 °С. Кроме того, уникальной особенностью парамагнетика **37** служит то, что посредством осаждения молекулярных пучков в условиях вакуума он может быть нанесен на поверхность SiO₂/Si(111), на которой остается устойчивым как минимум в течение 17ч [33].

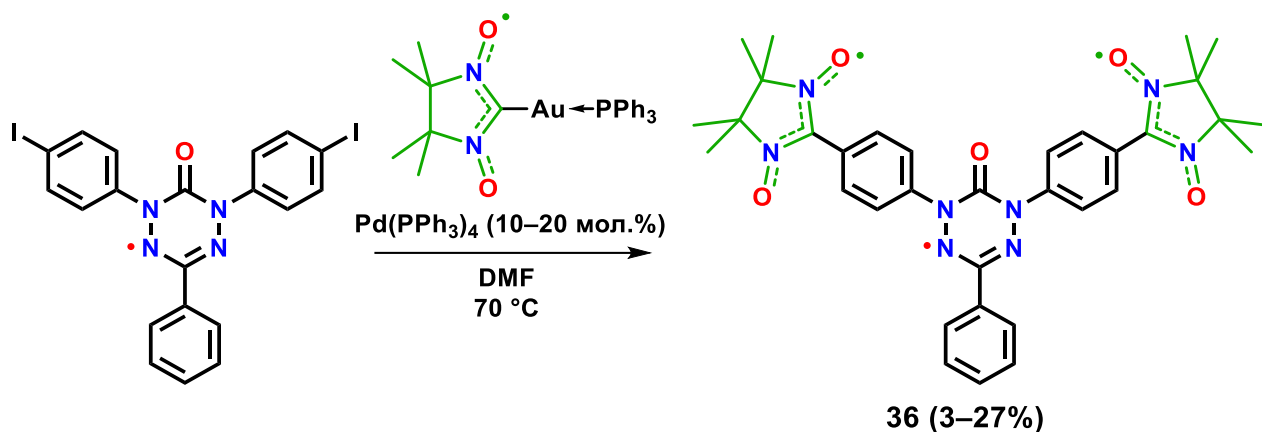


Схема 18. Синтез высокоспинового вердазилзамещенного нитронитроксила с кватерным ($S = 3/2$) основным состоянием.

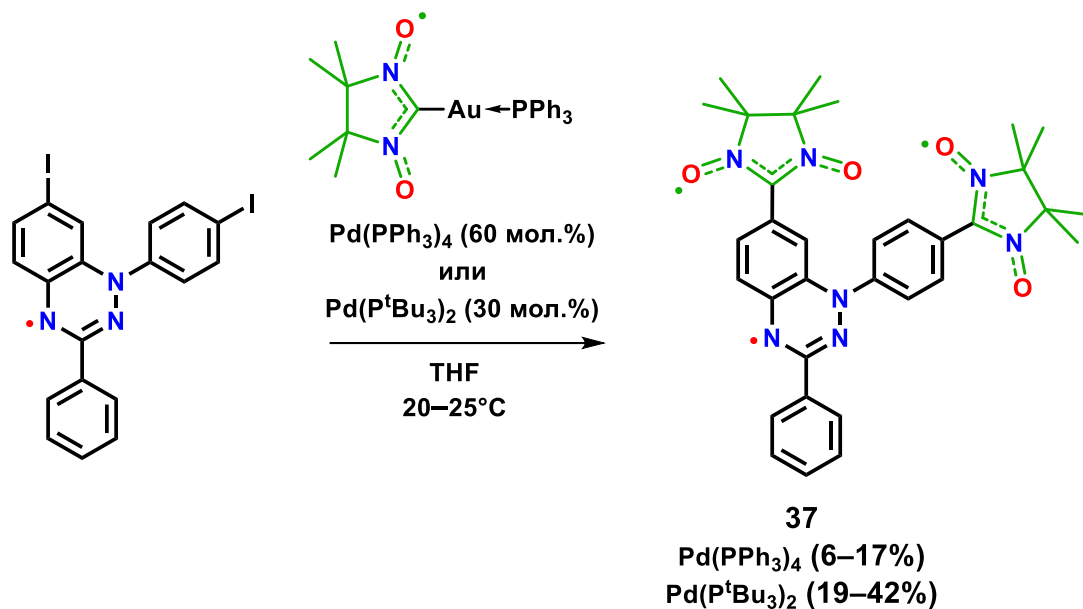


Схема 19. Получение высокоспинового кватерного ($S = 3/2$) триазилилзамещенного нитронитроксила.

Как отмечалось выше, реакционная способность арилбромидов ниже чем соответствующих арилиодидов. Это приводит к тому, что в большинстве случаев активность первых оказывается недостаточной для эффективного взаимодействия с трифенилфосфиновым золотоорганическим производным нитронилнитроксила (NN–AuPPh₃). Однако, крайне редким примером такого взаимодействия служат реакции 2,2'-дибромпроизводных олиготиофеновых систем из которых с умеренным выходом можно получить соответствующие бирадикалы, например бис(нитронилнитроксил) **40** (Схема 20) [63, 64].

По данным рентгеноструктурного анализа, для молекул дибромида **38** характерна упаковка парами с межплоскостным расстоянием 3.42 Å и малым взаимным разворотом циклов относительно друг друга [65], тогда как для мононитронилнитроксила **39** предпочтительно размещение в виде стопочного расположения centrosимметричных димеров с межмолекулярным расстоянием между атомами серы 3.58 Å (Рисунок 3) [63]. Кристаллы бирадикала **40** образованы двумя независимыми молекулами, которые формируют пары centrosимметричных димеров (A...A и B...B), упаковывающиеся затем в скошенные стопки с ближайшим расстоянием между атомами серы соседних димеров в 3.58 Å.

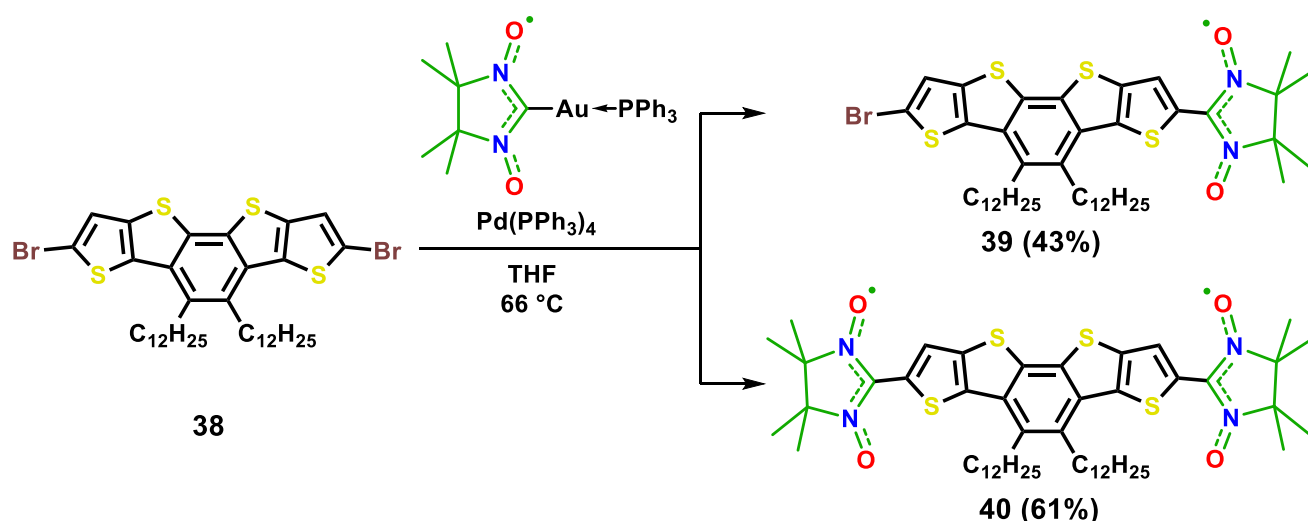


Схема 20. Получение спин-меченых олиготиофенов.

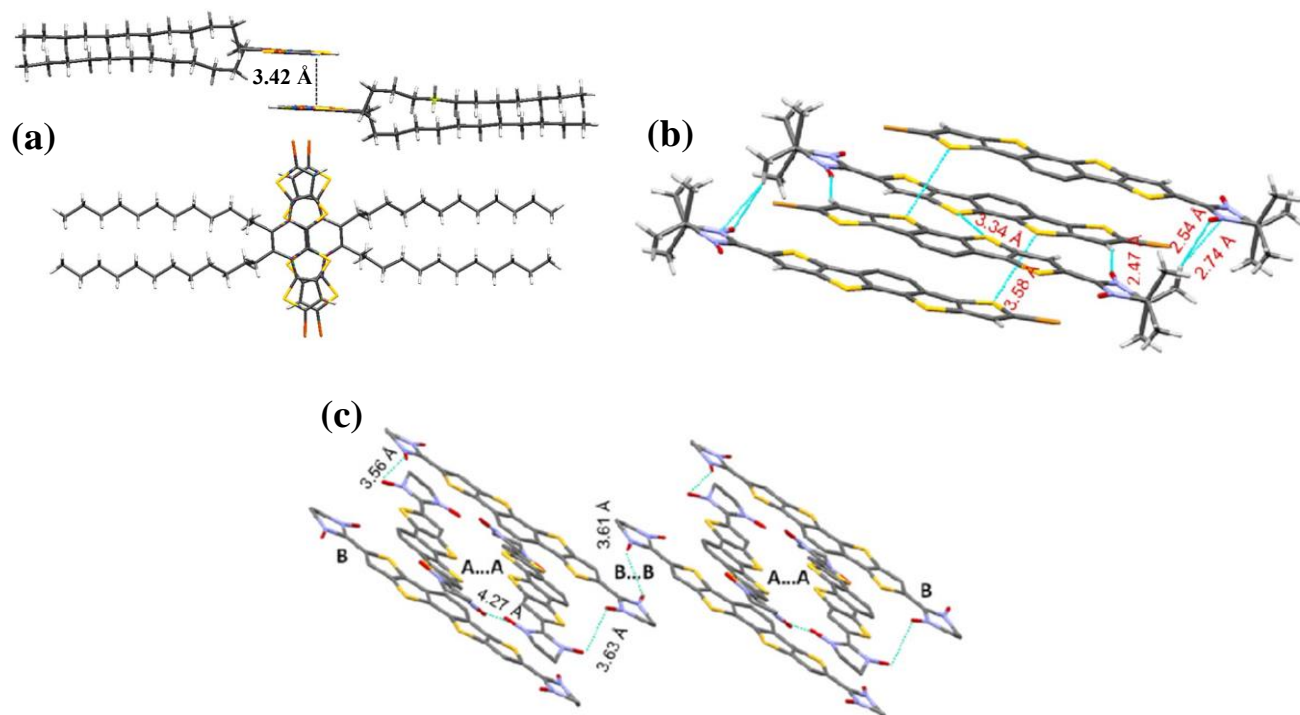


Рисунок 3. Фрагменты упаковок и характерные межмолекулярные контакты для дибромидов **38** (a) [65], монорадикала **39** (b) и бирадикала **40** (c) [63].

Крупным достижением в области дизайна высокоспиновых органических соединений и, в частности, нитронилнитроксилов послужил синтез спин-меченой графеновой наноленты **41** и полиароматического производного **42**, используемого в качестве соединения-референса. Данные синтезы были реализованы при помощи Pd(0)-катализируемого кросс-сочетания полибромидов **43**, **44** в системе NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄ при большом избытке золотоорганического производного (Схема **21**) [29].

Наличие радикальных центров в графеновой наноленте **41** и полифенилене **42** было подтверждено с применением современных методов ЭПР-спектроскопии (Рисунок **4**). Более того, при проведении количественных ЭПР-измерений установлено, что пробах соединений **41** и **42** степень замещения атомов брома на нитронилнитроксильные группы составляет не более 1.3% [37]. Стоит полагать, что радикальные фрагменты распределены случайно, но не равномерно в молекулярном остове наноленты **41** и полимера **42** так как более легкие компоненты реакционной смеси, а именно полибромарены **43** и **44**, обладают

большей растворимостью в органическом растворителе, а, следовательно, и более высокой скоростью взаимодействия с другими растворенными участниками реакции (NN-AuPPh_3 и $\text{Pd(PPh}_3)_4$) [29].

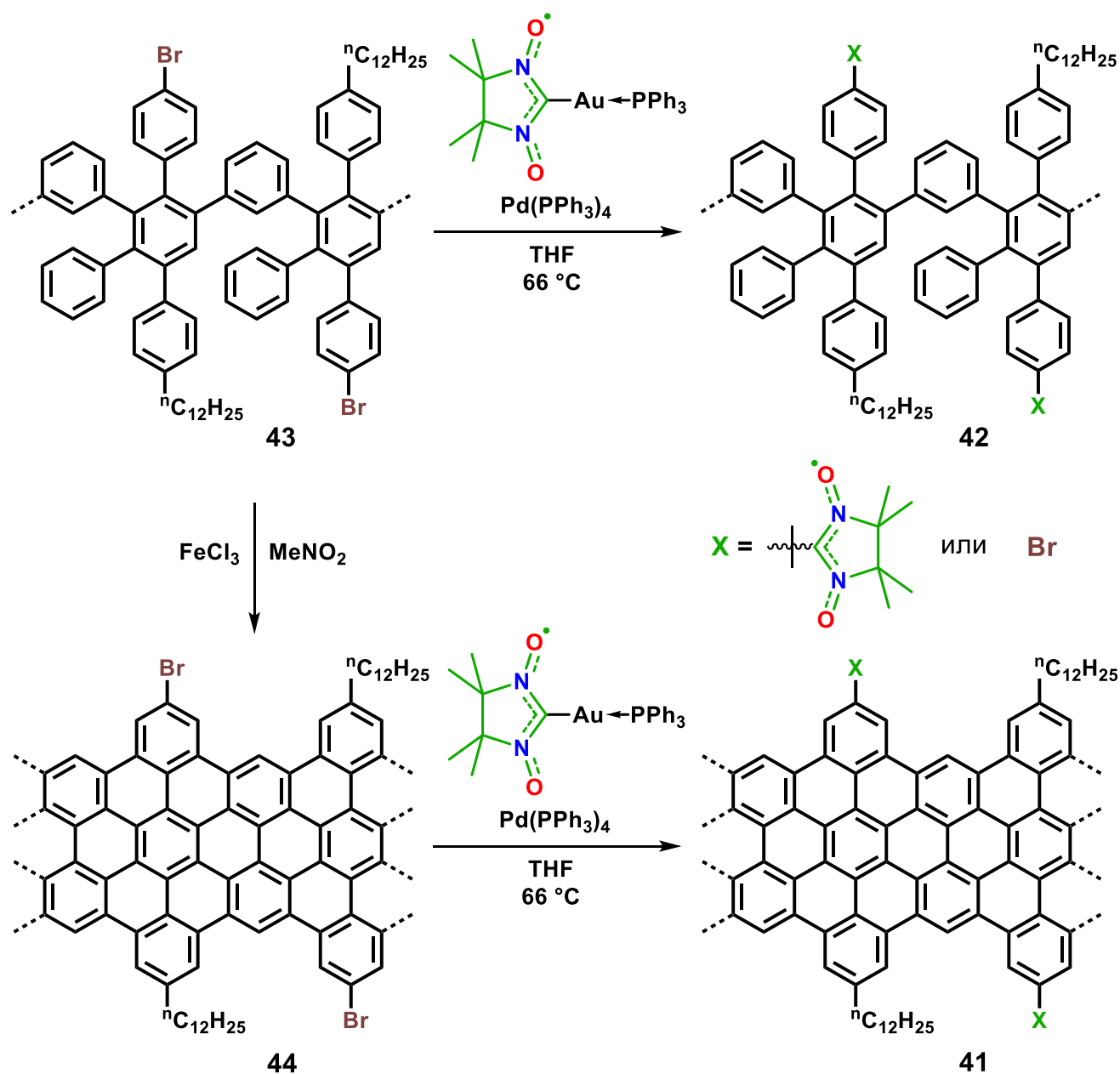


Схема 21. Синтез спин-меченой графеновой наноленты **41** и полимерного соединения-референса **42**.

В спин-меченой наноленте **41** параметры обменных взаимодействий между спиновыми центрами радикальных групп различаются по знаку и величине в зависимости от взаимного расположения парамагнитных фрагментов: для находящихся по разные стороны наноленты J_1 составляет -25 ± 5 МГц

($-8.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$); по одну сторону $J_2 = 12 \pm 3 \text{ МГц}$ ($4.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) (Рисунок 4). Знаки обменных параметров совпадают с теоретически предсказанными [66], но экспериментально полученные параметры J_n ($n = 1, 2$) по своему абсолютному значению значительно меньше чем рассчитанные методами квантовой химии для модельных спин-меченых графеновых систем [67]. Таким образом, рассчитанные величины параметров J_1 для близлежащих нитронилнитроксильных групп лежат в диапазоне от -0.4 до -0.2 см^{-1} , в то время как величины J_2 приблизительно составляют 0.06 см^{-1} . Причина таких несоответствий на порядки между расчетными и экспериментальными значениями J_n заключается в низкой концентрации радикальных групп в наноленте **41**. Однако, невзирая на это, удалось выполнить всестороннее исследование парамагнетиков **41** и **42** с применением технологий ЭПР-спектроскопии, показавшее значимую разницу магнитных свойств между спин-меченой нанолентой и соответствующим полимерным производным.

Ключевая особенность графеновой наноленты **41** заключается в существовании в ней двух парамагнитных спиновых подсистем – нитронилнитроксильной и краевой. Спектры ЭПР наноленты **41** содержат кроме резонансного сигнала радикальных заместителей еще и сигнал с компонентами g -фактора $g_{\parallel} = 2.0024(3)$ и $g_{\perp} = 2.0041(2)$, относящийся к краевым π -электронным структурам наноленты (Рисунок 4) [68]. Исследователями были применены актуальные методологии ЭПР-спектроскопии для анализа зеемановских переходов между соответствующими уровнями в парамагнетике **41** [29]. Также стали известны времена спин-решеточной (T_1 – время возвращения возбужденного спина в основное состояние) и спин-спиновой (T_2 – время фазовой памяти системы) релаксации. В графеновой наноленте **41** вблизи комнатной температуры величина T_1 близка к ~ 10 мкс и согласуется теоретическими расчетами [69]. При охлаждении значение T_1 увеличивается и при температурах ниже 25 К лежит в диапазоне 10^3 – 10^4 мкс когда превалирующим механизмом спиновой релаксации становится спин-фононный [70].

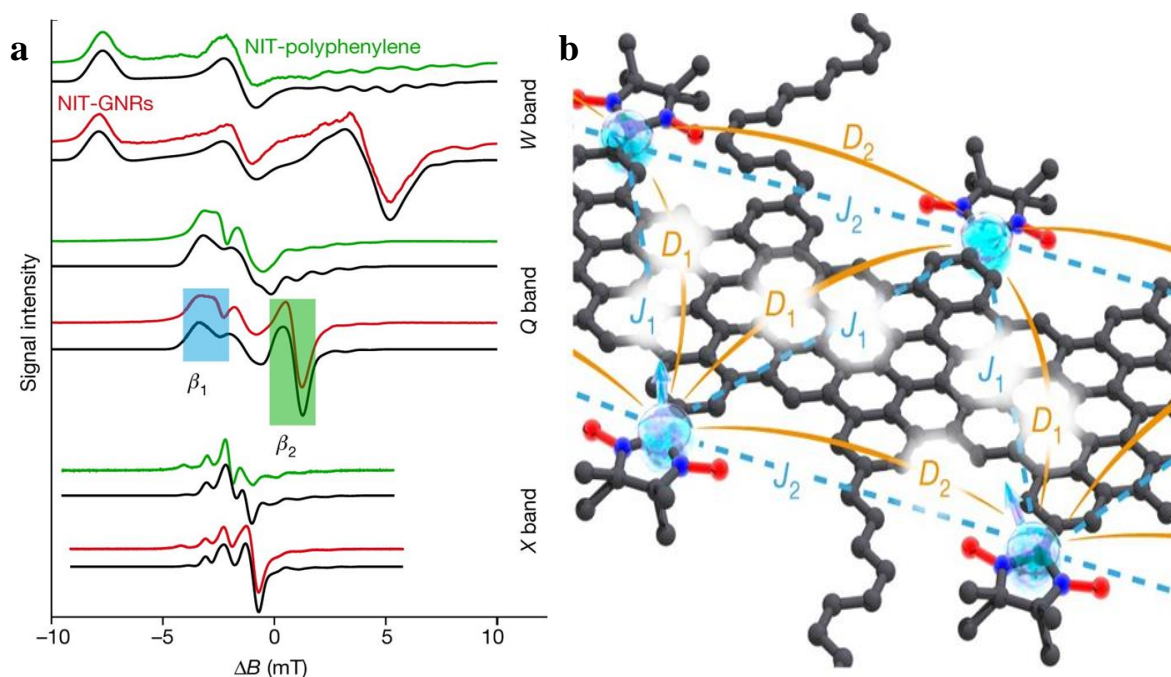


Рисунок 4. Экспериментальные многочастотные ЭПР спектры полиарена **42** (зеленая линия), графеновой наноленты **41** (красная линия) и смоделированные спектры (черные линии, расположены ниже), построенные в виде функции подстройки по магнитному полю от резонанса краевого состояния (области накачки и зондирования двойного электрон-электронного резонанса (DEER) обозначены как β_1 и β_2 соответственно) (a); а также каналы взаимодействия спинов радикальных групп с соотносением обменных (J_1 и J_2 , синие штриховые линии) и дипольных (D_1 и D_2 , оранжевые линии) параметров (b) [29].

1.6 Заключение

Таким образом, развитие химии нитронилнитроксилов открыло новые возможности и перспективы функционально-ориентированного синтеза широкого ряда парамагнитных структур: спин-меченых соединений с редокс-активным остовом; триплетных бирадикалов и квартетных трирадикалов, обладающих высокой термической устойчивостью; гетероспиновых систем с особой архитектурой; спин-меченых π -сопряженных полиароматических производных, в том числе графеновых нанолент. Описанные достижения и замыслы в первую очередь обязаны появлению разнообразных 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила, прежде всего золотоорганических, таких как комплекс NN-AuPPh_3 , способных вступать в $\text{Pd}(0)$ -катализируемые реакции кросс-сочетания с арилгалогенидами. Разработка данных каталитических инструментов, безусловно, открыла новую страницу в функционально-ориентированном синтезе нитронилнитроксилов. Кроме того, реакционная система $\text{NN-AuPPh}_3/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в кипящем THF (66 °C), используемая в большинстве таких превращений, обладает рядом существенных недостатков, преодоление которых откроет исследователям новые возможности в реализации идей, связанных с конструированием высокоспиновых систем.

Вместе с тем, систематических исследований зависимостей между структурой золотоорганического производного нитронилнитроксила и его реакционной способностью в реакциях кросс-сочетания не проводилось. Таким образом, настоящая диссертационная работа посвящена решению вышеописанных задач и разработке методологии синтеза функциональнозамещенных нитронилнитроксилов 2-имидазолинового ряда с участием золотоорганических производных нитронилнитроксила.

Глава 2. Синтез, строение и свойства золотоорганических производных нитронилнитроксила: исследование корреляций структура–свойство, а также их применение в дизайне высокоспиновых парамагнетиков (обсуждение результатов)

Как отмечалось во введении и литературном обзоре, разработанный в последние годы метод Pd(0)-катализируемого кросс-сочетания с использованием системы NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄, несмотря на достигнутые успехи в области дизайна органических парамагнитных систем, обладает рядом существенных недостатков:

- Низкая (термо)устойчивость золотоорганического производного (NN–AuPPh₃) в условиях реакции Pd(0)-катализируемого кросс-сочетания;
- Низкая реакционная способность золотоорганического производного (NN–AuPPh₃) в реакциях кросс-сочетания с арил(гетероарил)бромидами;
- При длительных временах реакций в условиях нагрева происходит процесс дезоксигенирования получаемого нитронилнитроксила с образованием соответствующего иминонитроксила и нитрона, что снижает выход целевого радикала.

Первый из недостатков приводит к тому, что при длительных временах реакций в условиях нагрева исходное золотоорганическое производное (NN–AuPPh₃) подвергается разложению с образованием т. н. «золотого зеркала» и, таким образом, выводится из сферы реакции.

Золотоорганическое производное NN–AuPPh₃ активно вступает в реакцию кросс-сочетания в первую очередь с арил(гетероарил)иодидами. Аналогичные процессы с участием бромсодержащих субстратов протекают медленнее и с меньшими (часто следовыми) выходами целевых нитронилнитроксилов, особенно в случае, когда субстрат не содержит активирующих электроноакцепторных заместителей. Так, как было указано в прошлой главе, при синтезе спин-меченой графеновой наноленты степень замещения атомов брома не превышала 1.3% [37].

Кроме того, недостаток реакционной способности комплекса $NN-AuPPh_3$ приводит к увеличению времени реакции, снижению выхода целевого продукта и усложнению его выделения, поскольку образующийся нитронилнитроксил подвержен в условиях реакции процессу дезоксигенирования с образованием имионитроксила.

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

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

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

2.1.1 Синтез и изучение кристаллической структуры $NN-AuP^tBuPh_2$ и $NN-AuP^tBu_2Ph$

На первом этапе работы нами была получена пара новых золотоорганических производных нитронилнитроксила, содержащих фосфиновые лиганды с объемными *трет*-бутильными заместителями, а именно $NN-AuP^tBuPh_2$ (**45**) и $NN-AuP^tBu_2Ph$ (**46**). Данные парамагнетики были синтезированы подщелачиванием ($NaOH/MeOH$) раствора, содержащего эквивалентные

количества $\text{Cl-AuP}^t\text{Bu}_n\text{Ph}_{3-n}$ и NN-H с выходами 96 и 88%, соответственно. Радикалы **45** и **46** устойчивы как в растворе органического растворителя, так и в твердой фазе. Их монокристаллические образцы были получены путем медленного испарения системы растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/n$ -гептан при -5°C в течение нескольких дней (Схема 22).

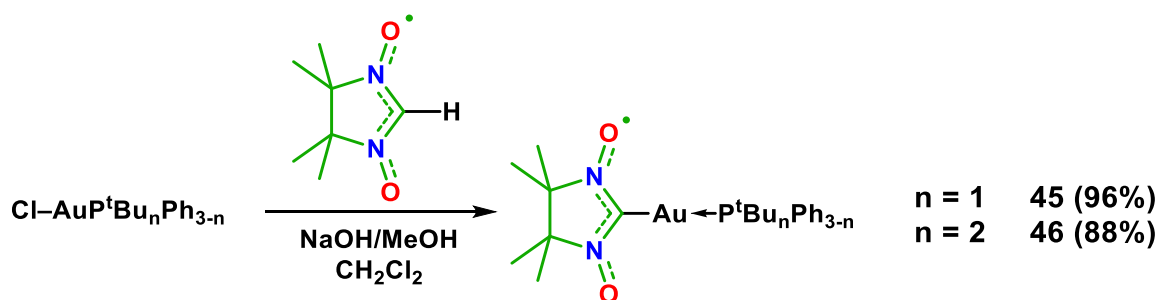


Схема 22. Синтез золотоорганических производных нитронитроксила, содержащих фосфиновые лиганды с *tert*-бутильными заместителями.

Проведенное рентгеноструктурное исследование* выявило, что соединение **45** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе ($P2_12_12$), в то время как для радикала **46** характерна триклинная пространственная группа ($P-1$). Молекулярные структуры парамагнетиков **45** и **46** (одна из независимых молекул) изображены на рисунке 5. В синтезированных соединениях длины связей Au-C2 [2.034(4) для **45**; 2.043(6) и 2.039(5) Å для **46**] и NO [1.292(5) и 1.285(6) Å для **45**; 1.302(6) и 1.276(8), 1.286(6) и 1.282(6) Å для **46**] близки к таковым для трифенилфосфинового комплекса NN-AuPPh_3 (Au-C2 : 2.032 Å, NO : 1.286 и 1.287 Å) [55]. Двугранные углы между N1=C2-N2 и C3-C4 частями структур составляют 21.6° для радикала **45**, что касается двух независимых молекул в кристаллической ячейке парамагнетика **46**, то в ней соответствующие углы практически равны между собой по абсолютной величине, но отличаются знаком (-21.9 и 23.6°). Углы связей C-Au-P для NN-AuPPh_3 , соединений **45** и **46** лежат в диапазоне $177-179^\circ$, что является характерным для фосфиновых комплексов золота(I) [71-73]. Подробное описание упаковки и межмолекулярных контактов золотоорганических производных **45** и **46** приведено в разделе 5.1 приложения.

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

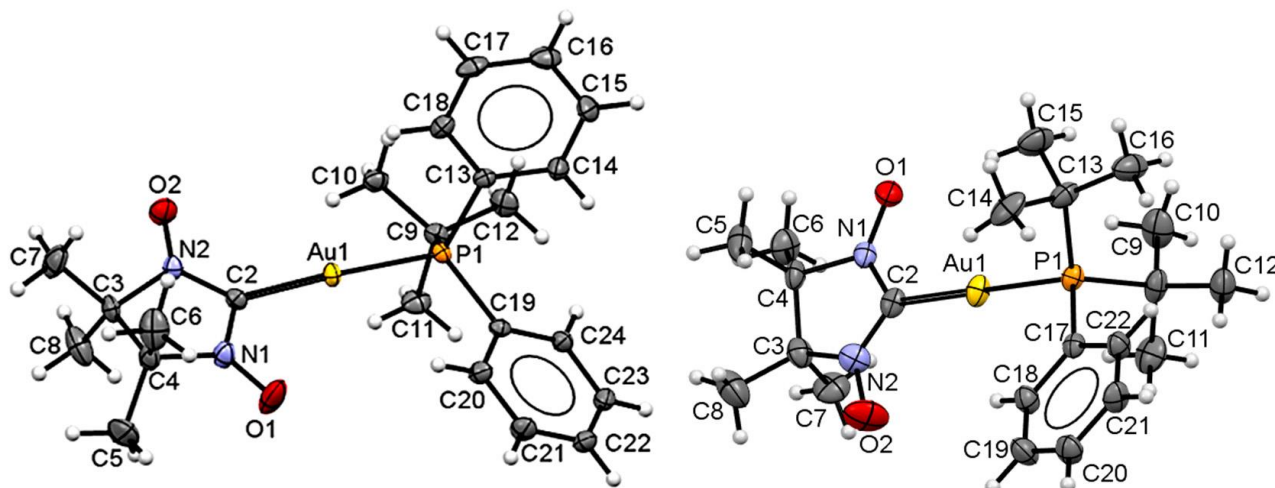


Рисунок 5. ORTEP-изображения соединений **45** и **46** (одна из независимых молекул) с эллипсоидами смещения на уровне 50% вероятности.

2.1.2 ЭПР-спектры $NN\text{-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) и $NN\text{-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**)

На Рисунке 6 представлены экспериментальные ЭПР спектры золотоорганических производных $NN\text{-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) и $NN\text{-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**) (записанные при комнатной температуре в разбавленном дегазированном растворе толуола) и их смоделированные спектры.* Изотропные значения g -факторов были определены с использованием твердого 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила DPPH в качестве стандарта, точность определения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и g -факторов приблизительно составило 0.005 мТ и 0.0001, соответственно. Полученные спектры имеют очень схожую картину и преобладающее СТВ-взаимодействие с двумя эквивалентными атомами азота и одним фосфорным атомом, что приводит к появлению квинтета дублетов со значениями g -фактора немного большими чем для чисто органических нитронилнитроксилов [13]. Соответствующие значения параметров составили $A_{2N} = 0.795$ мТ, $A_P = 0.225$ мТ, $g_{\text{iso}} = 2.0071$ для $NN\text{-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) и $A_{2N} = 0.800$ мТ, $A_P = 0.215$ мТ, $g_{\text{iso}} = 2.0068$ для $NN\text{-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**). Как и в случае ранее изученных золотоорганических производных нитронилнитроксила [46, 55], в полученных нами парамагнетиках **45** и **46** не проявлялось СТВ-взаимодействия с атомом золота, хотя существует только

* Автор выражает благодарность к.ф.–м.н. Стась Д.В. (ИХКГ СО РАН) за регистрацию спектров ЭПР.

один стабильный природный изотоп ^{197}Au со спином ядра $I = 3/2$, что указывает на практически нулевой s -характер SOMO в атоме Au(I).

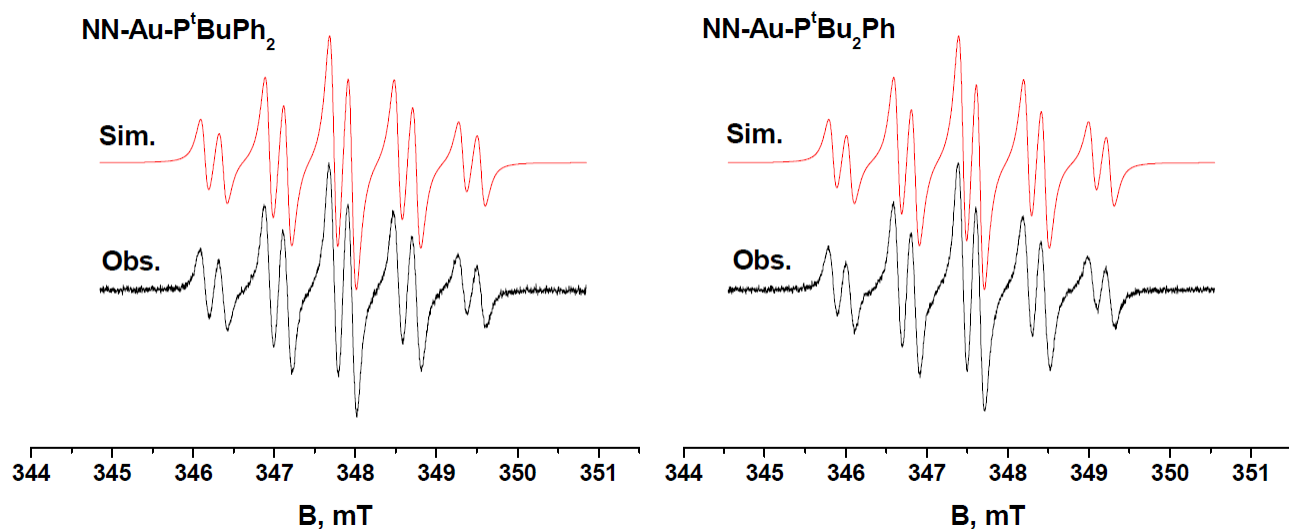


Рисунок 6. Смоделированный (вверху) и экспериментальный (внизу) спектры ЭПР для $\text{NN-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) и $\text{NN-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**), записанные в толуоле (10^{-4} М) при 295 К (параметры СТВ указаны в тексте).

2.1.3 Электрохимические свойства $\text{NN-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) и $\text{NN-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**)

Рисунок 7 отображает данные ЦВА-анализа*, записанные для растворов парамагнетиков $\text{NN-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) и $\text{NN-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**) в CH_2Cl_2 . Оба соединения имеют схожие значения окислительного потенциала: $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.03$ В для парамагнетика **45** и $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.06$ В для радикала **46** (отн Fc/Fc^+), что сравнимо с таковыми значениями для NN-AuPPh_3 ($E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.07$ В). Напомним, что для незамещенного нитронилнитроксидила (NN-H) $E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.38$ В. Такие низкие значения $E_{1/2}^{\text{ox}}$ для золотоорганических производных нитронилнитроксидила, как и упаковка с большим числом межмолекулярных контактов в кристаллической фазе (показано выше) обусловлены анионным характером радикального фрагмента.

* Автор выражает благодарность д.х.н. Казанцеву М.С. (НИОХ СО РАН) за проведение электрохимических измерений.

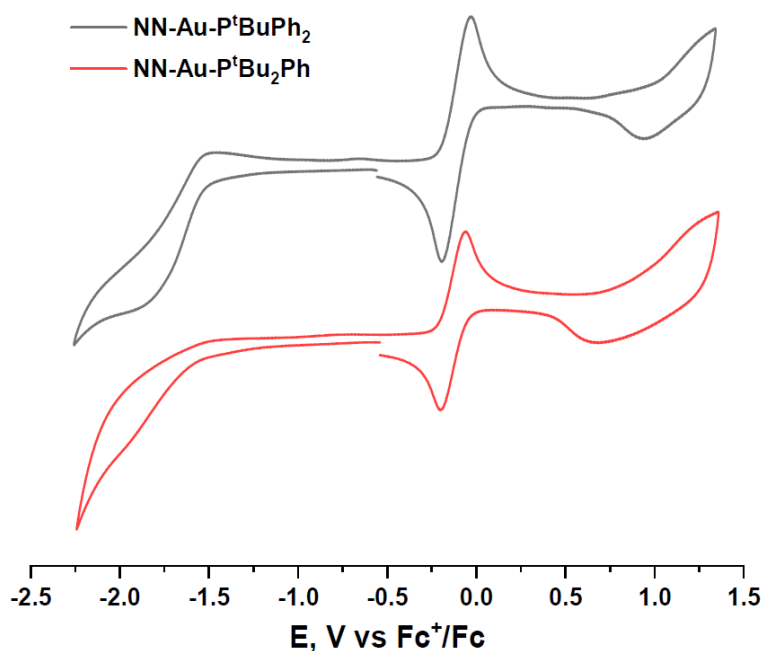


Рисунок 7. Кривые ЦВА растворов в CH_2Cl_2 для $\text{NN-AuP}^t\text{BuPh}_2$ (**45**) (черная линия, вверху) и $\text{NN-AuP}^t\text{Bu}_2\text{Ph}$ (**46**) (красная линия, внизу) (при использовании 0.1 М раствора ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ как электролита и скорости развертки потенциала 0.1 В/с; потенциалы представлены относительно ферроценового электрода Fc/Fc^+).

2.1.4 $\text{NN-AuP}^t\text{Bu}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) и $\text{Pd}(0)$ -катализируемые реакции кросс-сочетания

Для изучения взаимосвязи структуры золотоорганического производного нитронилнитроксила и его химического поведения в $\text{Pd}(0)$ -катализируемых реакциях кросс-сочетания мы в качестве тестовой выбрали реакцию NN-AuPPh_3 с активным 4-бромнитробензолом, которую проводили в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Нами было установлено, что при проведении такого превращения в толуоле при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (1.0 экв), NN-AuPPh_3 (1.0 экв) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 мол.%), выход целевого нитронилнитроксила **47** составил 88%, при времени реакции 3 ч. Далее, мы провели аналогичную реакцию с участием золотоорганических производных **45** и **46**, содержащих одну и две *tert*-бутильные группы, соответственно. Как оказалось, в этих случаях времена реакций практически совпадали с полученными для комплекса NN-AuPPh_3 и составили 3.5 ч. Выходы продукта **47** при этом находились в диапазоне 84–88% (Схема **23**).

Таким образом, было показано, что присутствие объемных *трет*-бутильных заместителей в структуре золотоорганического производного нитронилнитроксила практически не оказывает влияния как на выход продукта кросс-сочетания, так и на время реакции.

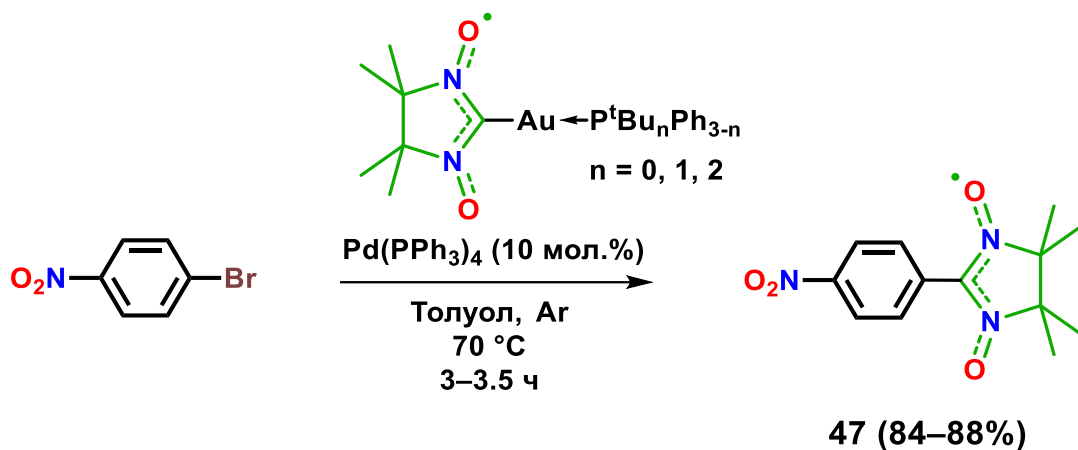


Схема 23. Реакции кросс-сочетания NN–AuPPh₃, NN–AuP^tBuPh₂ (**45**) и NN–AuP^tBu₂Ph (**46**) с 4-BrC₆H₄NO₂.

Результаты данного подраздела опубликованы в рецензируемом научном издании Crystals [74].

2.2 Синтез и строение золотоорганических производных нитронилнитроксила $NN-AuP^nBu_3$ и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$, проявляющих внутримолекулярное ауофильное взаимодействие

2.2.1 Синтез и изучение кристаллической структуры $NN-AuP^nBu_3$ и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$

На дальнейшем этапе развития работы, нами была синтезирована следующая пара ранее неизвестных золотоорганических производных нитронилнитроксила, а именно $NN-AuP^nBu_3$ (**48**) и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$ (**49**), содержащих в своей структуре фосфин с *n*-бутильными и 4-фторфенильными заместителями, соответственно. Данные парамагнетики были получены с высокими выходами (95–98%) подщелачиванием (NaOH/MeOH) раствора в CH_2Cl_2 , содержащего эквивалентные количества NN–H и получаемого *in situ* из хлоро(тетрагидротиофен)золота(I) и соответствующего фосфина (соотношение 1:1) $Cl-AuPR_3$ (Схема 24). Аналитически чистые кристаллические образцы радикалов были получены путем медленного испарения раствора комплексов при +5 °С в течение нескольких дней: CH_2Cl_2 /н-гептан для соединения **48** и ацетон/н-гептан для парамагнетика **49** (кристаллизуется в виде дигидрата $49 \cdot 2H_2O$).

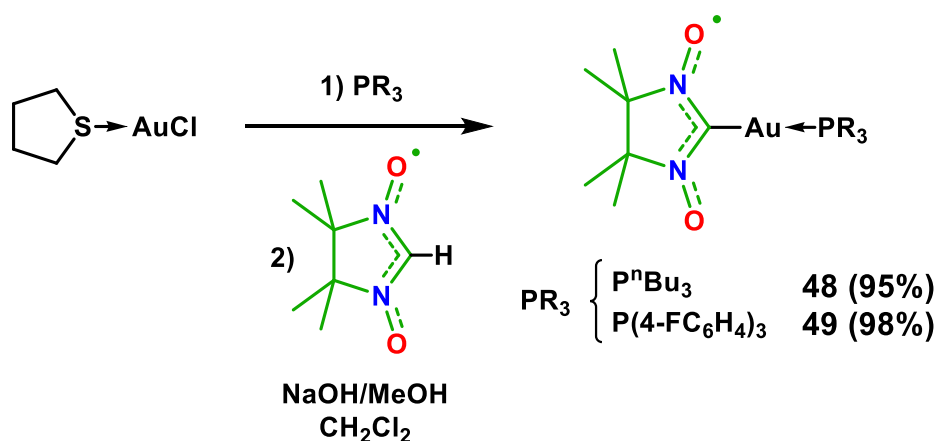


Схема 24. Синтез золотоорганических производных нитронилнитроксила, содержащих три-*n*-бутильный (**48**) и 4-фторфенильный (**49**) фосфиновый лиганд.

Проведенное рентгеноструктурное исследование показало, что отличительной особенностью золотоорганических производных **48** и **49** служит наличие в кристаллической фазе данных парамагнетиков межмолекулярного ауофильного взаимодействия. * Это приводит к тому, что молекулы парамагнетиков образуют димеры $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$ (Рисунок 8). В отличие от описанных в предыдущем разделе комплексов **17o** и **19** (Схема 8), в которых ауофильное взаимодействие достигалось за счет специальной геометрии фосфинового лиганда и было расположено внутри одной молекулы [54], в парамагнетиках NN–AuPⁿBu₃ (**48**) и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃ (**49**) взаимодействие Au–Au происходит самопроизвольно с участием атомов золота разных молекул. Очевидно, что большей тенденцией к такому взаимодействию обладают золотоорганические производные, не содержащие объемных лигандов (например, PⁿBu₃ вместо P^tBu₃).

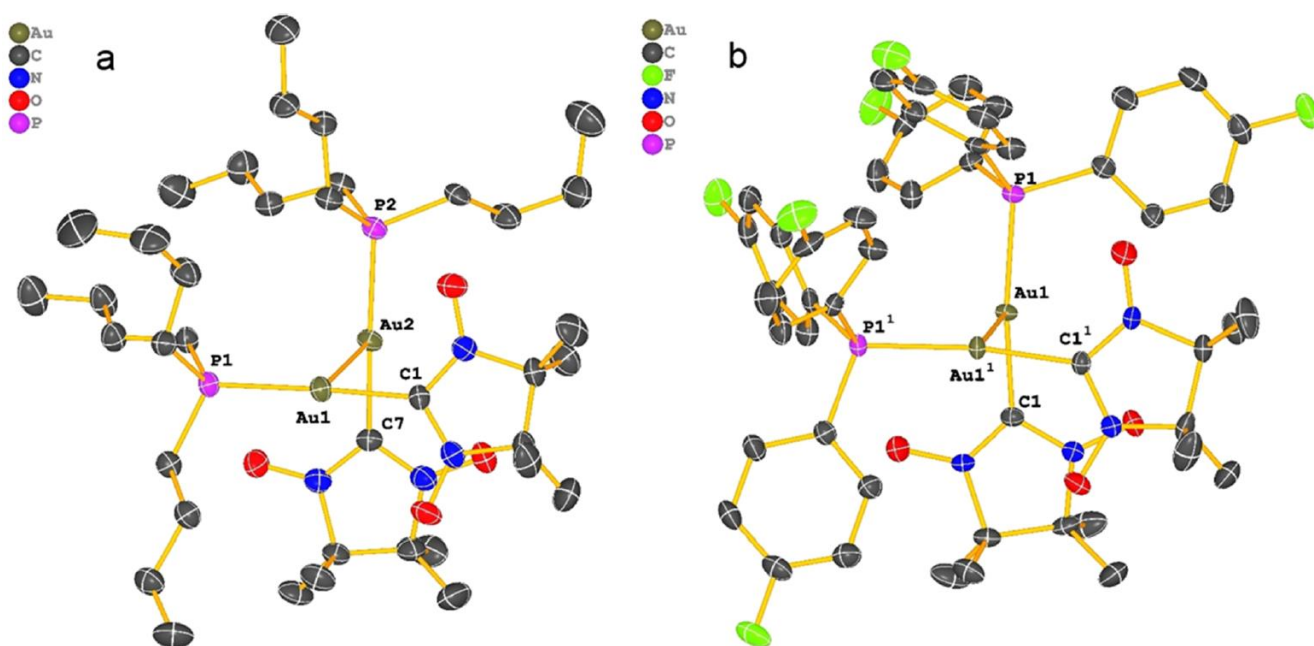


Рисунок 8. ORTEP-изображения димеров $\{48\}_2$ (a) и $\{49\}_2$ (без учета сольватных молекул H₂O) (b) с эллипсоидами смещения на уровне 50% вероятности.

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

В димерах $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$ координационная геометрия атомов золота имеет Т-образную форму. Действительно, углы C2–Au–P близки к 180° , а двугранные углы P–Au–Au'–P' практически равны 90° (Таблица 4). Длины связей C2–Au для парамагнетиков **48**, **49** оказались равны 2.035–2.040 Å, что близко к таковым значениям для комплекса NN–AuPPh₃ (2.03 Å) [55]. Длины связей N–O нитронилнитроксильного фрагмента находятся в диапазоне 1.28–1.30 Å, что является характерной величиной для нитронилнитроксилов [9]. Подробное описание упаковки и межмолекулярных контактов золотоорганических производных **48** и **49** приведено в разделе 5.2 приложения.

Таблица 4. Избранные длины связей и углов в димерах $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$.

Соединение	$\{48\}_2$	$\{49\}_2$
$d(\text{C–Au}), \text{Å}$	2.035(4)	2.038(3)
$d(\text{C'–Au'}), \text{Å}$	2.039(4)	2.038(3)
$d(\text{Au–P}), \text{Å}$	2.2849(11)	2.2862(7)
$d(\text{Au'–P}), \text{Å}$	2.2849(11)	2.2862(7)
$d(\text{Au–Au}), \text{Å}$	3.0947(6)	2.9297(2)
$\angle \text{C–Au–P}, ^\circ$	176.93(11)	168.43(8)
$\angle \text{C–Au'–P}, ^\circ$	176.71(11)	168.43(8)
$\angle \text{P–Au–Au'–P'}, ^\circ$	85.76(17)	88.58(4)

2.2.2 ЭПР-спектры NN–AuPⁿBu₃ и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃

На рисунке 9 представлены экспериментальные ЭПР спектры золотоорганических производных NN–AuPⁿBu₃ (**48**) и NN–AuP(4-FC₆H₄)₃ (**49**) (записанные при комнатной температуре в разбавленном (10^{-4} М) дегазированном растворе толуола) и их смоделированные спектры. Изотропные значения g-факторов были определены с использованием твердого 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида DPPH в качестве стандарта, точность определения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и g-факторов составила 0.005 мТ и 0.0001, соответственно. Полученные спектры имеют очень схожую картину и преобладающее СТВ-взаимодействие с двумя эквивалентными атомами азота ($I = 1$) и одним фосфорным атомом ($I = 1/2$), что приводит к появлению квинтета

дублетов со значениями g -фактора немного большими чем для чисто органических нитронилнитроксилов [13]. Соответствующие значения параметров составили $A_{2N} = 0.772$ мТ, $A_P = 0.226$ мТ, $g_{iso} = 2.0071$ для $NN-AuP^nBu_3$ (**48**) и $A_{2N} = 767$ мТ, $A_P = 0.232$ мТ, $g_{iso} = 2.0072$ для $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$ (**49**). Как и в ранее описанных нами золотоорганических производных нитронилнитроксила **45** и **46**, в парамагнетиках **48** и **49** не проявлялось СТВ-взаимодействия с атомом золота.

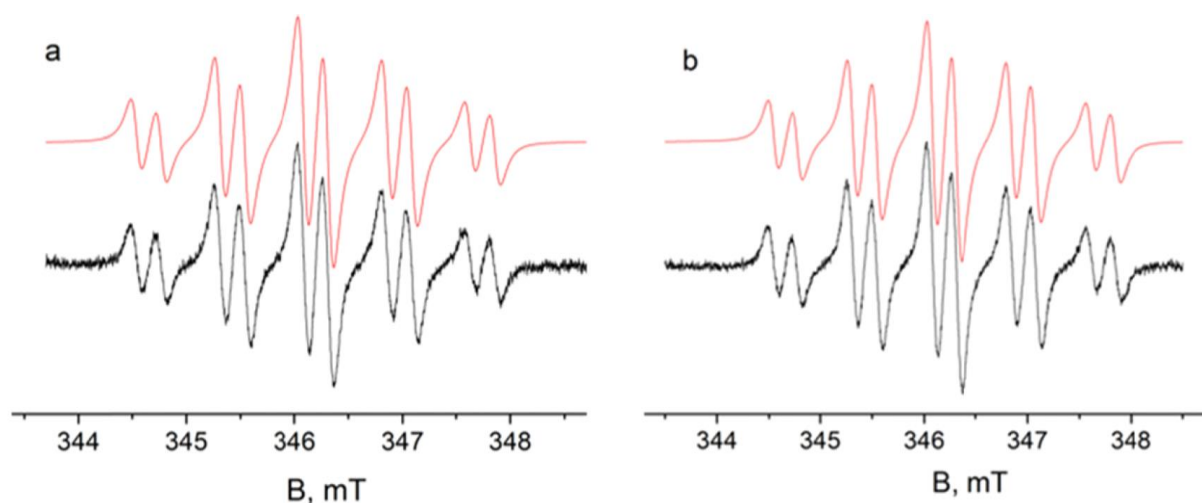


Рисунок 9. Смоделированный (вверху) и экспериментальный (внизу) спектры ЭПР для $NN-AuP^nBu_3$ (**48**) (a) и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$ (**49**) (b), записанные в толуоле (10^{-4} М) при 295 К (параметры СТВ указаны в тексте).

2.2.3 Электрохимические свойства $NN-AuP^nBu_3$ и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$

На рисунке 10 изображена кривая циклической вольтамперограммы для $NN-AuP^nBu_3$ (**48**) в растворе ацетонитрила.* Было установлено, что первый одноэлектронный потенциал окисления при 0.11 В (-0.068 В отн. пары Fc/Fc^+) относится к нитронилнитроксильной группе и сопровождается двумя обратными пиками. Это означает, что продукт электрохимического окисления парамагнетика **48** (т. е. соответствующий катион **48**⁺) вступает в последующее обратимое химическое превращение с образованием другого электрохимически активного соединения **48**⁺, которое, подобно катиону **48**⁺, восстанавливается в ходе обратного сканирования.

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

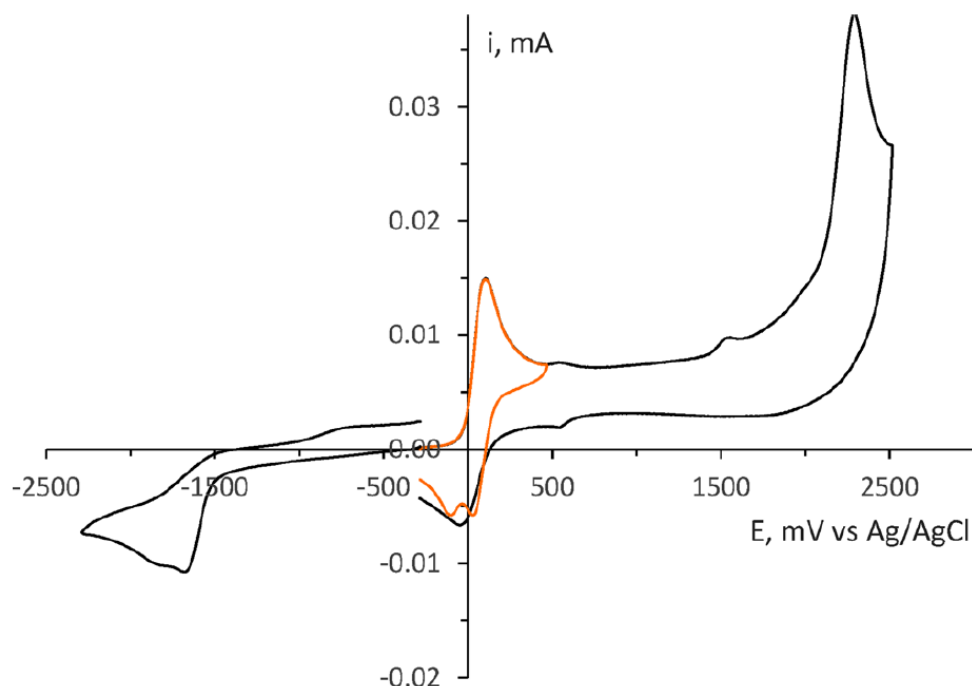


Рисунок 10. Кривая ЦВА парамагнетика **48** ($2.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl (выделенная кривая отображает первый окислительный процесс).

При разных скоростях развертки потенциала (от 0.05 до 1.0 В/с) величина интервала между прямым и обратным пиками оказалась равной 0.059 В, а отношение токов в обратном и прямом пиках ($I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} = 0.96$) близко к единице и не зависит от скорости развертки потенциала, что указывает на электрохимическую обратимость процесса (Рисунок 11). Кроме этого, кривая циклической вольтамперограммы также указывает на необратимые процессы при потенциалах в 2.29 и -1.68 В (Рисунок 10).

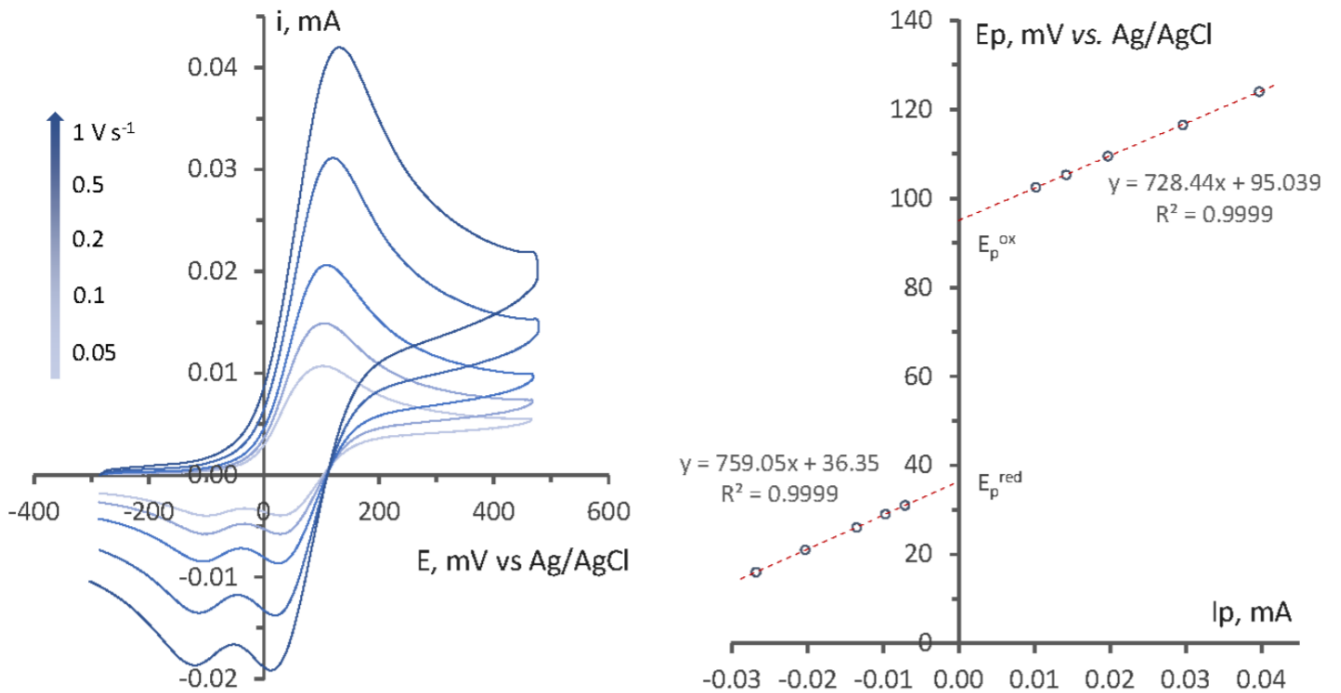


Рисунок 11. Кривые ЦВА парамагнетика **48** ($2.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе Bu_4NBF_4 в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 В/с (слева), и зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа).

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

Для производного **49** одноэлектронный процесс окисления протекает при значении потенциала 0.14 В (-0.038 В отн. пары Fc/Fc^+), что немного больше чем соответствующее значение в случае парамагнетика **48** (Рисунок 12). Обратному процессу, независимо от скорости развертки потенциала (от 0.05 до 1.0 В/с), соответствует пик, отстоящий от прямого на 0.062 В, что близко к теоретическому значению 0.059 В для электрохимически обратимого процесса. Более того, соотношение токов обратного и прямого пиков близко к 0.91, что говорит о электрохимической и химической обратимости окисления радикала **49** (Рисунок 13). Для этого процесса, прямой и обратный пиковые значения потенциалов (без эффекта некомпенсированного сопротивления) и потенциал полуволны составили $E_p^{\text{ox}} = 0.134$ В, $E_p^{\text{red}} = 0.072$ В, $E_{1/2} = 0.103$ В, соответственно. Касательно пиков, относящихся к необратимым процессам, то они соответствуют пикам на окислительной кривой при потенциале 2.29 В и на восстановительной при -1.64 В

и -2.95 В (Рисунок 13). Таким образом, полученные нами результаты отлично согласуются с таковыми для ранее изученных золотоорганических производных нитронилнитроксила [46, 54, 74].

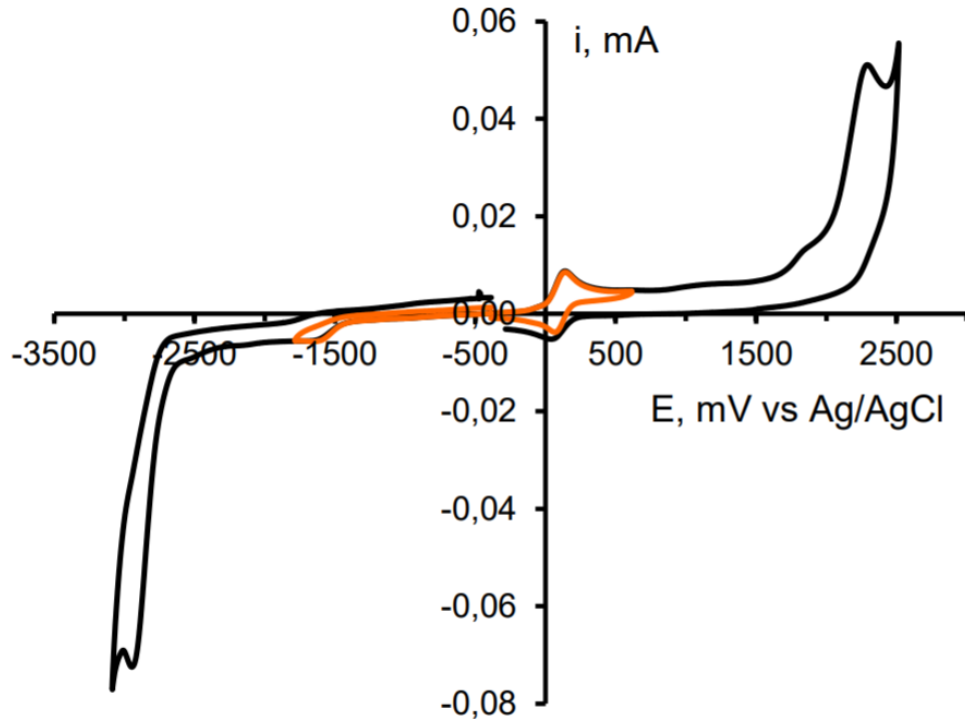


Рисунок 12. Кривая ЦВА парамагнетика **49** ($1.8 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl (выделенная кривая отображает первый окислительный процесс).

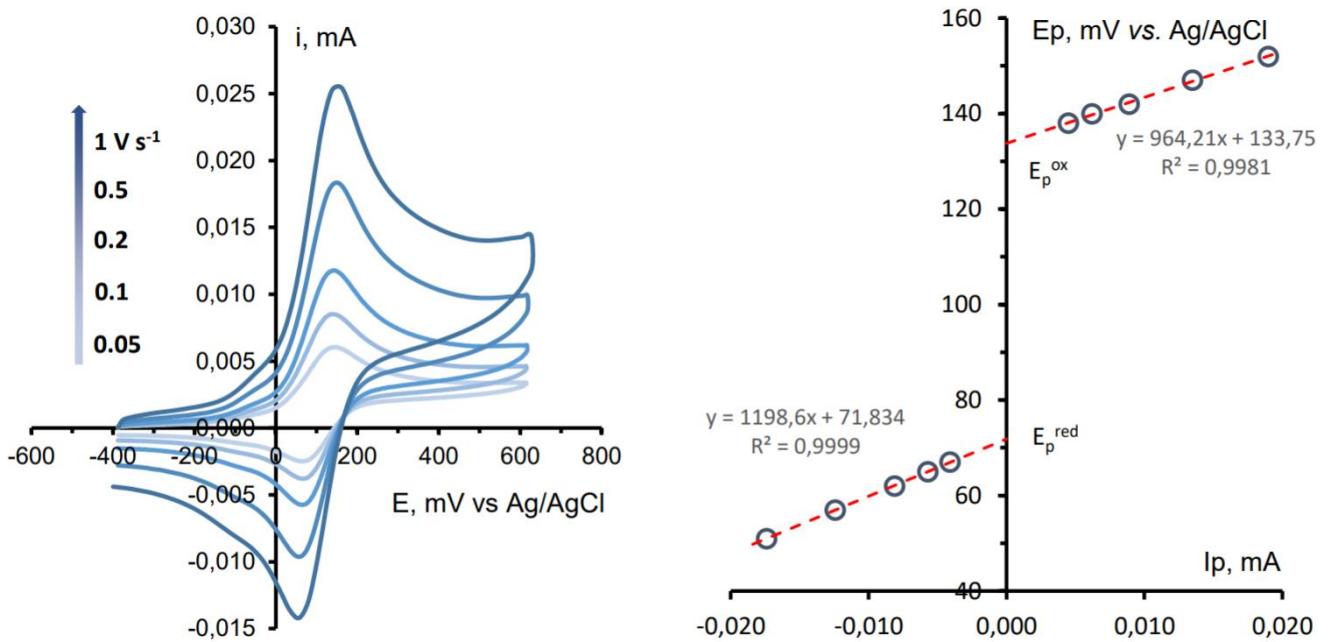


Рисунок 13. Кривые ЦВА парамагнетика **49** ($1.8 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 В/с (слева), и зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа).

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

Таблица 5. Потенциалы пиков восстановления (E_p^{red}) и окисления (E_p^{ox}) для парамагнетиков **48** и **49** в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN, приведенные в вольтах относительно Ag/AgCl.

Соединение	$E_p^{\text{red}},1$	$E_p^{\text{ox}},1$	$E_p^{\text{ox}},1$ (отн. пары Fc/Fc ⁺)	$E_p^{\text{ox}},2$
NN–AuP ⁿ Bu ₃ (48)	–1.68	0.11	–0.068	2.29
NN–AuP(4-FC ₆ H ₄) ₃ (49)	–1.64	0.14	–0.038	2.29

2.2.4 Квантово-химическое изучение $NN-AuP^nBu_3$ и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$

Изучение пространственной и электронной структуры золотоорганических производных $NN-AuP^nBu_3$ (**48**) и $NN-AuP(4-FC_6H_4)_3$ (**49**), существующих в кристаллической фазе в виде димеров $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$, представляет значительный интерес с фундаментальной точки зрения. Расстояния между атомами золота в этих димерах (3.095 и 2.930 Å для $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$, соответственно) меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, но больше суммы их ковалентных радиусов (2.72 Å). Стоит отметить, что, согласно разным подходам, на данный момент предложено несколько значений ван-дер-ваальсовых радиусов золота, которые варьируются от установленных ранее 1.66 Å [76] до принятого недавно значения в 2.32 Å [77]. Чтобы подтвердить наличие слабых нековалентных связей в димерах $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$ и оценить их энергию, мы провели полноэлектронные расчеты методом DFT со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2, а также провели анализы с использованием подходов теории атомов в молекуле (QTAIM) и натуральных орбиталей связи (NBO). * Кроме этого, также были охарактеризованы координационные связи Au-C и Au-P, поскольку для подобных парамагнитных систем они изучены недостаточно. В таблице 6 отображены избранные результаты DFT расчетов для полученных золотоорганических димеров, а также результаты топологического анализа распределения электронной плотности и оценки энергий связей в соответствии с методами NBO и теории возмущений второго порядка. DFT расчеты проводились на дисперсионно-скорректированном B97-D3 уровне с базисом def2-TZVP (с ECP для Au). QTAIM расчеты выполнены в программе Multiwfn (версия 3.2) с применением B3LYP функционала и базиса WTBS (для Au), DKH-def2-TZVP (для остальных атомов). NBO анализ осуществлен в программах NBO7 и GAUSSIAN16.

* Автор выражает благодарность д.х.н. Грицан Н.П. за проведение квантово-химических расчетов.

Таблица 6. Избранные длины связей (d , Å), порядки связей по Майеру (P), QТАИМ топологические дескрипторы: электронная плотность (ρ_b) и ее Лапласиан ($\nabla^2\rho_b$); плотности электронной энергии (H_b), и соотношение абсолютных значений плотностей потенциальной и кинетической энергий ($|V_b|/G_b$) в критических точках связей; а также орбитальные вклады (E_{orb}) в энергии связей, оцененные с использованием анализа NBO теории возмущений второго порядка, включая основные вклады ($E_{очн}^{(2)}$) в эти значения, для парамагнетиков **48** и **49**.*

Соединение	NN–AuP ⁿ Bu ₃ (48)			NN–AuP(4-FC ₆ H ₄) ₃ (49)		
	Au–Au	Au–C	Au–P	Au–Au	Au–C	Au–P
d , Å	3.095	2.035	2.285	2.930	2.038	2.286
P	0.23	0.65	0.80	0.36	0.67	0.80
ρ_b	0.020	0.130	0.111	0.028	0.129	0.109
$\nabla^2\rho_b$	0.066	0.368	0.179	0.097	0.359	0.182
H_b	0.000	–0.053	–0.048	–0.001	–0.053	–0.047
$ V_b /G_b$	1.000	1.367	1.517	1.043	1.372	1.507
$E_{orb} = \sum E^{(2)}$, ккал/моль	8.3	191.5	150.5	12.1	185.6	137.8
$E_{очн}^{(2)}$, ккал/моль		181.5	144.6		173.5	131.3

* ρ_b и $\nabla^2\rho_b$ приведены в атомных единицах (a.u.).

Проведенный QТАИМ анализ, выявил, что критические точки связи (ВСП) (3, –1) были локализованы для координационных связей Au–P и Au–C, но, что более важно, топологический анализ действительно выявил наличие ВСП (3, –1) связи Au(I)–Au(I) в кристаллических структурах **48** и **49** (Таблица 6). Координационные связи Au–P и Au–C характеризуются умеренными значениями электронных плотностей ρ_b (0.11–0.13), достаточно большими и положительными значениями их Лапласиана $\nabla^2\rho_b$ и отрицательными плотностями электронной энергии в критических точках связи (ВСП). Такие значения указанных выше топологических дескрипторов типичны для донорно-акцепторных связей между заполненной электронной оболочкой Au(I) и нитронилнитроксила или фосфиновым лигандом.

Отметим, что для выявленных критических точек связи значения $|V_b|/G_b$ находятся в диапазоне от 1 до 2, что подразумевает их частичную ковалентность [78, 79].

Связь Au–Au в кристаллических структурах парамагнетиков **48** и **49** характеризуется низкой плотностью электронов, низкими положительными значениями их Лапласиана $\nabla^2\rho_b$ и близкой к нулю или нулевой плотностью энергии в критических точках связи (ВСП) (Таблица 6), что характерно для связи металл–металл в подобных химических системах [80–82]. Низкие значения указанных топологических дескрипторов для связи Au–Au согласуются с рассчитанными для них низкими порядками связей по Майеру (Таблица 6).

С помощью NBO анализа и теории возмущений второго порядка был оценен орбитальный вклад в энергии рассматриваемых связей. Заметим, что эти значения используются только для качественной оценки относительной прочности различных типов связей. Из таблицы 6 видно, что орбитальный вклад в энергию связи Au–C огромен, тогда как орбитальный вклад в энергию связи Au–P заметно меньше. В обоих случаях преобладающий вклад вносит одна пара орбиталей. В частности, взаимодействие неподеленной пары электронов P атома (донор) с *bs*-орбиталью Au(I) (акцептор) составляет ~ 95% от общего орбитального вклада в энергию связи Au–P. Аналогичную долю (~ 95%) дает взаимодействие неподеленной пары атома углерода нитронилнитроксильной группы с *bs*-орбиталью Au(I). В случае связи Au–Au орбитальный вклад очень мал, что, наряду с другими параметрами, перечисленными в таблице 6, указывает на низкую энергию этой связи. При этом, основной вклад вносит взаимодействие *5d*-орбиталей одного атома Au(I) с *bs*-орбиталью другого.

Структуры $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$ оптимизированы на уровне B97-D3 как в газовой фазе, так и в растворах дихлорметана и ацетонитрила (применяя CPCM модель). Во всех случаях структуры обоих димеров соответствуют минимумам на поверхностях потенциальной энергии. Для димера $\{48\}_2$ предсказанная свободная энергия Гиббса образования (ΔG_f^0) составляет –5.1 и –4.6 ккал/моль в CH_2Cl_2 и MeCN, соответственно. Полученные значения ΔG_f^0 соответствуют величине

константы равновесия K_{eq} , равной $\sim 5 \cdot 10^3$ и $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ при комнатной температуре в CH_2Cl_2 и MeCN , соответственно, и, по расчетным данным, при концентрации $\sim 10^{-4} \text{ M}$ в растворе предпочтение отдается мономерной форме. Что касается $\{49\}_2$, то для него была предсказана более экзотермическая димеризация: расчетная ΔG_f^0 составила -8.9 и -7.7 ккал/моль для CH_2Cl_2 и MeCN , соответственно. Следует отметить, что погрешность расчета ΔG_f^0 может составлять несколько ккал/моль. Таким образом, расчеты не противоречат кристаллизации радикалов **48** и **49** в виде димеров и их существованию в разбавленных растворах в мономерной форме.

Как описано выше, в кристаллической структуре $49 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ димеры собраны в цепочки, тогда как в кристаллической структуре **48** такие цепочки отсутствуют. Для предсказания магнитных свойств обоих парамагнетиков были рассчитаны внутри- и междимерные обменные взаимодействия на уровне функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT). Параметры J ($\hat{H}_{ij} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$) были получены с применением UB3LYP/def2-TZVP (с ECP для Au) метода по формуле $J = \frac{E^{\text{HS}} - E_{\text{BS}}^{\text{LS}}}{\langle S^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}}$. Для димера $\{48\}_2$ расчеты проводились на более высоком уровне теории. В таблице 7 показано, что для этого димера BS-DFT предсказывает умеренное антиферромагнитное обменное взаимодействие ($J = -23.4 \text{ см}^{-1}$). Здесь этот параметр может быть несколько занижен, поскольку расчет на более высоком уровне предсказал удвоенное значение. Для димера $\{49\}_2$ BS-DFT предсказал гораздо более сильное антиферромагнитное взаимодействие ($J = -95.8 \text{ см}^{-1}$), что можно объяснить, как более параллельным расположением нитронилнитроксильных фрагментов, так и более короткой связью Au–Au. Эти факторы влияют на механизмы обменных взаимодействий через пространство и через связи, соответственно.

Таблица 7. Внутримолекулярные обменные параметры (J) для димеров $\{48\}_2$ и $\{49\}_2$, рассчитанные разными DFT методами.

Димеры		$\{48\}_2$	$\{49\}_2$
$d_{\min}(\text{O}\cdots\text{O}), \text{Å}$		3.777	3.776
BS-UB3LYP	J, cm^{-1}	-23.4	-95.8
CASSCF(2,2)/NEPVT2		-20.2	
CASSCF(2,4)/NEPVT2		-41.0	

Параметры междимерных обменных взаимодействий оценивались только на уровне BS-DFT. В кристалле $49 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значение параметра J для взаимодействия между соседними димерами внутри цепочки оказалось низким и имеет ферромагнитный характер (3.1 cm^{-1}). В кристалле **48** все обменные взаимодействия между радикальными фрагментами соседних димеров оказались незначительными.

Результаты данного подраздела опубликованы в рецензируемом научном издании *Organometallics* [83].

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

2.3.1 Синтез и кристаллическая структура NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPP

На следующем этапе работы мы обратили свое внимание на ряд стерически объемных фосфиновых лигандов, используемых в современных каталитических системах, с помощью которых был осуществлен синтез золотоорганических производных нитронилнитроксила, а именно NN–AuXPhos (**50**), NN–Au^{Me}CgPPh (**51**) и NN–AuTTMPP (**52**). Выбор таких лигандных систем обусловлен коммерческой и синтетической доступностью исходных органических фосфинов. Данные парамагнетики были получены с высокими выходами (90–95%) при обработке основанием (NaOH/MeOH) раствора в CH₂Cl₂, содержащего эквивалентные количества NN–H и Cl–AuPR₃ (Схема **25**). Последний получается из хлор(тетрагидротиофен)золота(I) и соответствующего фосфина или генерируется *in situ* при соотношении реагентов 1:1.

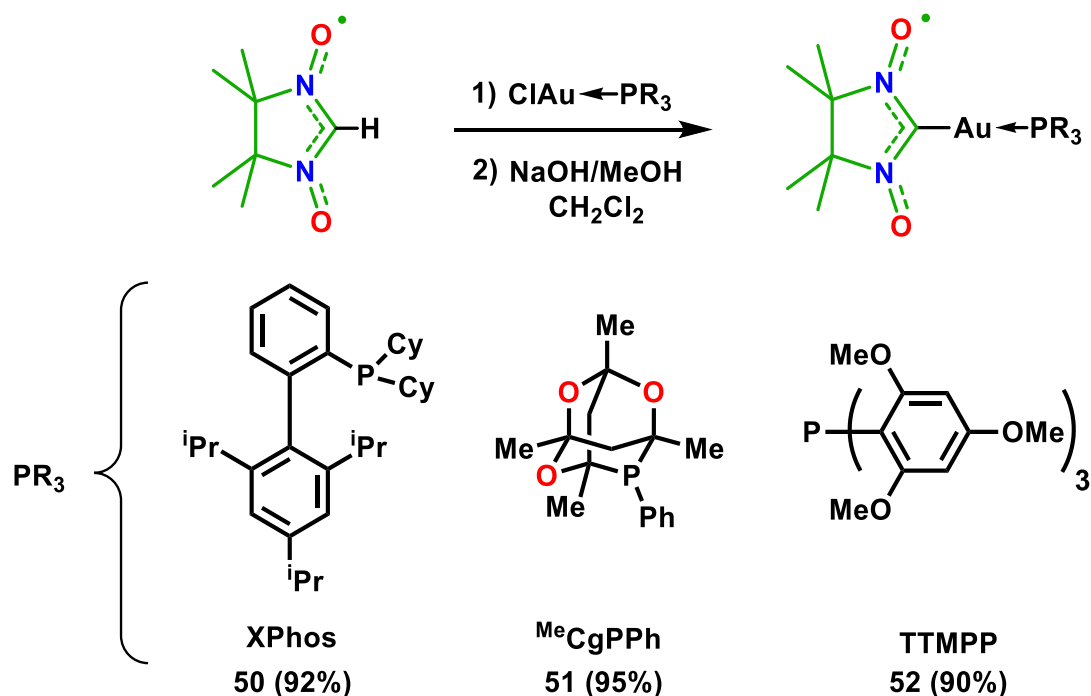


Схема **25**. Получение золотоорганических производных, содержащих фосфиновые лиганды XPhos, ^{Me}CgPPh и TTMPP.

Кристаллы производных **50** и **52** для рентгеноструктурного анализа были получены медленным испарением раствора в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-гептан}$ при $5\text{ }^\circ\text{C}$. К сожалению, для парамагнетика **51** не удалось расшифровать кристаллическую структуру. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что соединение **50** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $P2_12_12_1$, а соединение **52** – в триклинной пространственной группе $P-1$. ORTEP-изображения радикалов **50** и **52**, представленные с эллипсоидной вероятностью 50%, показаны на рисунке 14. Избранные структурные параметры парамагнетиков **50** и **52** приведены в таблице 8. Подробное описание кристаллической структуры, упаковки и межмолекулярных контактов золотоорганических производных **50** и **52** приведено в разделе 5.3 приложения.

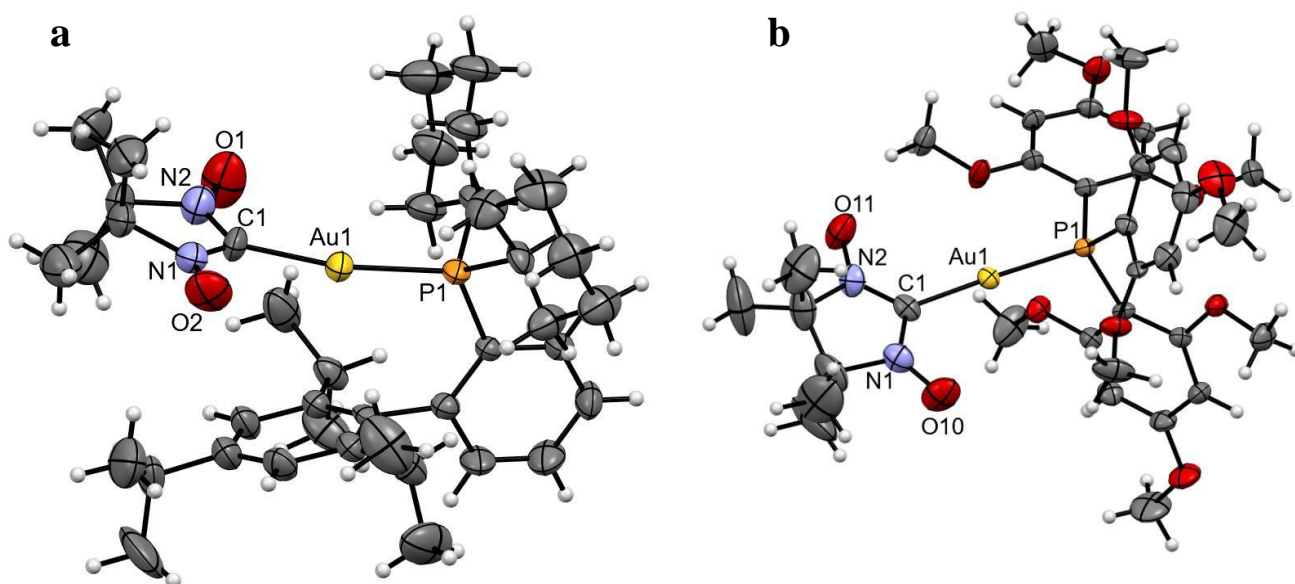


Рисунок 14. ORTEP-изображения парамагнетиков **50** (a) и **52** (b).

Таблица 8. Избранные геометрические параметры соединений **50**, **52** и NN-AuPPh_3 для сравнения.

Соединение		NN-AuPPh_3	NN-AuXPhos (50)	NN-AuTTMPP (52)
$d(\text{Au-C})$		2.032(4)	2.025(9)	2.028(3)
$d(\text{Au-P})$	Å	2.2843(10)	2.269(2)	2.292(1)
$d(\text{N-O})$		1.286(4)	1.31(1)	1.291(5)
		1.287(4)	1.27(1)	1.287(4)
$\angle\text{C2-Au-P}, ^\circ$		178.7(1)	168.9(3)	175.46(9)

2.3.2 ЭПР-спектры $NN-AuXPhos$, $NN-Au^{Me}CgPPh$ и $NN-AuTTMPP$

На рисунке **15** показаны экспериментальные спектры ЭПР золотоорганических производных нитронилнитроксила **50–52**, записанные при комнатной температуре в разбавленном дегазированном растворе толуола. Изотропные значения g -фактора определяли с использованием твердого DPPH в качестве стандарта, точность определения констант сверхтонкого взаимодействия и значений g -фактора оценивается в 0.005 мТл и 0.0001, соответственно. Полученные спектры имеют вид, характерный для комплексов состава $NN-AuPR_3$, в котором доминирующие СТВ-взаимодействия с двумя эквивалентными атомами азота и одним атомом фосфором образуют наблюдаемый квинтет дублетов.

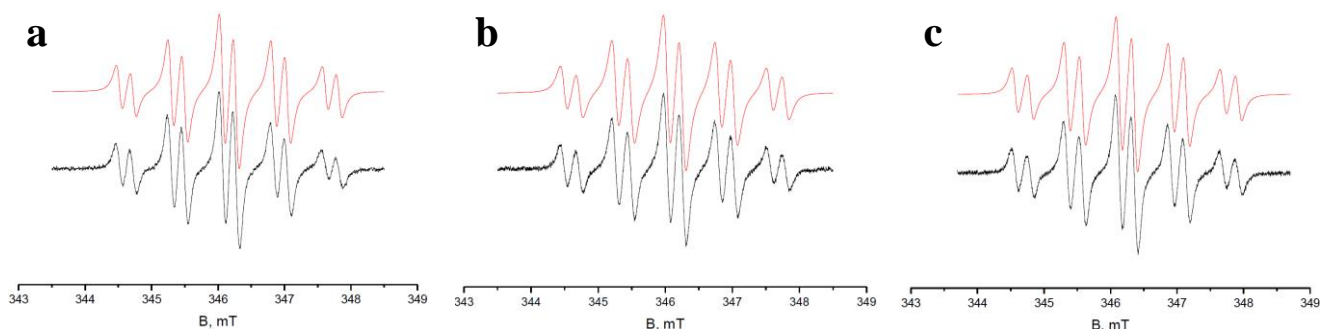


Рисунок **15**. Смоделированный (вверху) и экспериментальный (внизу) спектры

ЭПР для **50** (a) ($A(2N) = 0.774$ мТ, $A(P) = 0.206$ мТ, $g_{iso} = 2.0069$);

51 (b) ($A(2N) = 0.767$ мТ, $A(P) = 0.229$ мТ, $g_{iso} = 2.0071$);

52 (c) ($A(2N) = 0.728$ мТ, $A(P) = 0.227$ мТ, $g_{iso} = 2.0071$).

2.3.3 Электрохимические свойства $NN-AuXPhos$, $NN-Au^{Me}CgPPh$ и $NN-AuTTMPP$

Для парамагнетиков **50–52**, растворенных в 0.1 М фоновом растворе электролита (nBu_4NBF_4) в ацетонитриле, был проведен электрохимический анализ в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке. На рисунке **16** показаны кривые ЦВА окисления и восстановления для соединения **50**. Начальный процесс окисления протекает при пиковом потенциале 0.02 В. Он электрохимически обратим в интервале между прямым и обратным пиками в 0.064 В, а также химически обратим, поскольку соотношение токов в прямом и обратном пиках близки к 1 ($I_p^{red}/I_p^{ox} = 0.94$) и не зависит от скорости развертки потенциала (Рисунок

17). Для этого процесса, прямой и обратный пиковые значения потенциалов (без влияния некомпенсированного сопротивления) и потенциал полуволны составили $E_p^{ox} = 0.017$, $E_p^{red} = -0.047$ и $E_{1/2} = -0.015$ В, соответственно. Кривая окисления также содержит необратимые пики при потенциалах 1.35, 1.71 и 1.96 В (Рисунок 16). Начальный процесс восстановления парамагнетика **50** наблюдается при пиковом потенциале -1.80 В и является химически необратимым (Рисунок 16). На кривой восстановления также присутствует необратимый пик при -2.86 В.

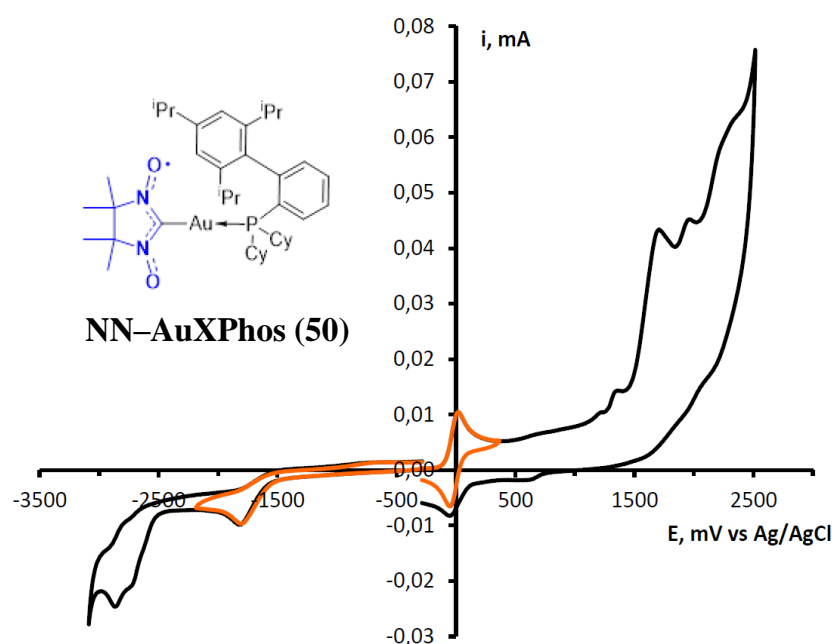


Рисунок 16. Кривая ЦВА парамагнетика **50** ($2.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl (выделенная кривая отображает первый окислительный процесс).

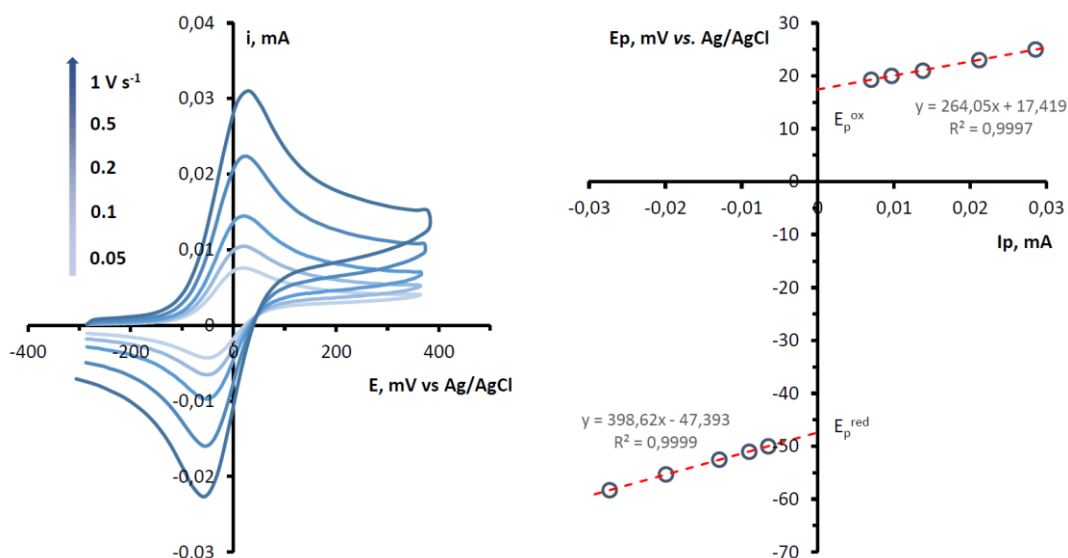


Рисунок 17. Кривые ЦВА парамагнетика **50** ($2.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 В/с (слева), и зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа).

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

На рисунке **18** показаны кривые ЦВА окисления и восстановления для парамагнетика **51**. Начальный процесс окисления, протекающий при пиковом потенциале 0.13 В, имеет две ответные волны восстановления. Это возможно в том случае, когда продукт электрохимического восстановления впоследствии вступает в обратимую химическую реакцию с образованием электрохимически активного соединения. Таким образом, устанавливается химическое равновесие, и в растворе одновременно присутствуют две формы, которые восстанавливаются одна за другой при обратной развертке потенциала. Анализ кривых ЦВА, полученных при различных скоростях развертки потенциала (Рисунок **19**), показал, что этот процесс электрохимически обратим ($\Delta E = 0.062$ В), при этом соотношение токов в пиках обратного восстановления к току в пике прямого окисления ($I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$) не зависит от скорости развертки потенциала и равен 1. Для этого процесса также был определен потенциал полуволны $E_{1/2}$, равный 0.096 В. На кривой окисления также присутствует необратимый пик при потенциале 2.36 В (Рисунок **18**). Кроме этого, кривая восстановления парамагнетика **50** демонстрирует ряд необратимых пиков при потенциалах -1.54 , -1.73 и -2.86 В (Рисунок **18**).

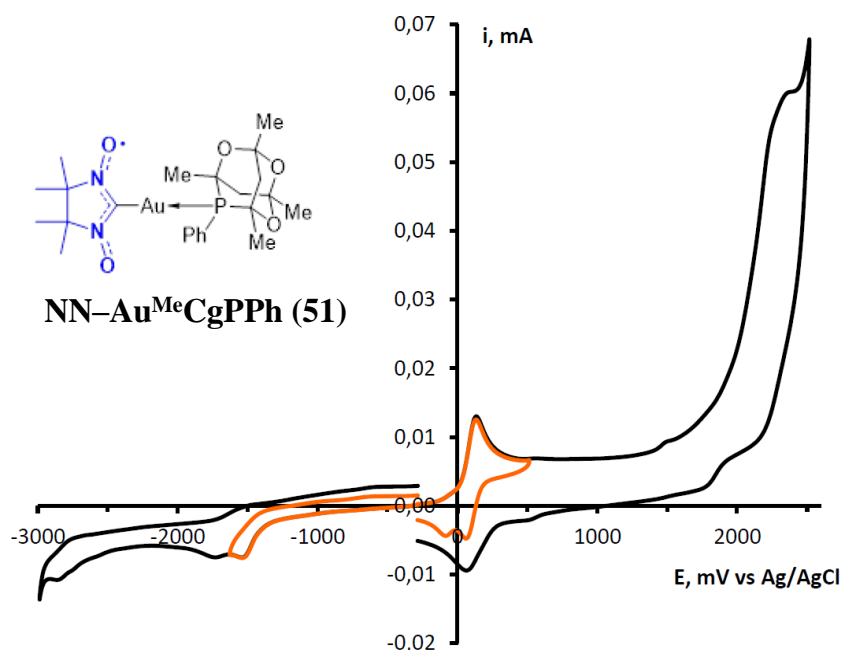


Рисунок 18. Кривая ЦВА парамагнетика **51** ($1.8 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl (выделенная кривая отображает первый окислительный процесс).

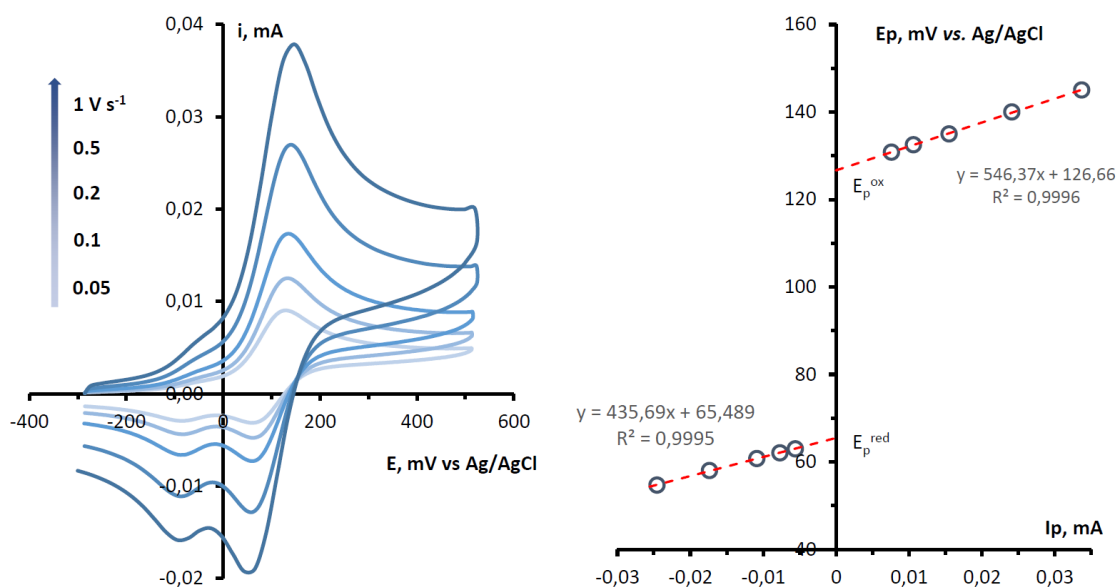


Рисунок 19. Кривые ЦВА парамагнетика **51** ($2.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 В/с (слева), и зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа).

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

На рисунке **20** показаны кривые ЦВА окисления и восстановления для парамагнетика **52**. Начальный процесс окисления протекает при потенциале пика 0.02 В и имеет ответную волну восстановления. Анализ соответствующих ЦВА кривых, полученных при скоростях развертки потенциала 0.05–1 В/с (Рисунок **21**), показал, что этот процесс является электрохимически квазиобратимым, поскольку интервал между прямым и обратным пиками, равный 0.073 В, значительно превышает характерное значение в 0.059 В для электрохимически обратимого процесса. Отношение токов между прямым и обратным пиками ($I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$) не зависит от скорости развертки потенциала и равно 0.86. Это указывает на то, что образующиеся катионы стабильны при временах измерений, а заметное отличие отношения токов от 1 может быть связано с электрохимически квазиобратимым характером процесса. Потенциалы прямого и обратного пиков (без влияния некомпенсированного сопротивления) и потенциал полуволны для этого процесса составляют $E_p^{\text{ox}} = 0.018$, $E_p^{\text{red}} = -0.055$ и $E_{1/2} = -0.019$ В, соответственно. Отметим, что кривая окисления также содержит необратимые пики при потенциалах 1.05, 1.24, 1.78 и 2.32 В (Рисунок **20**).

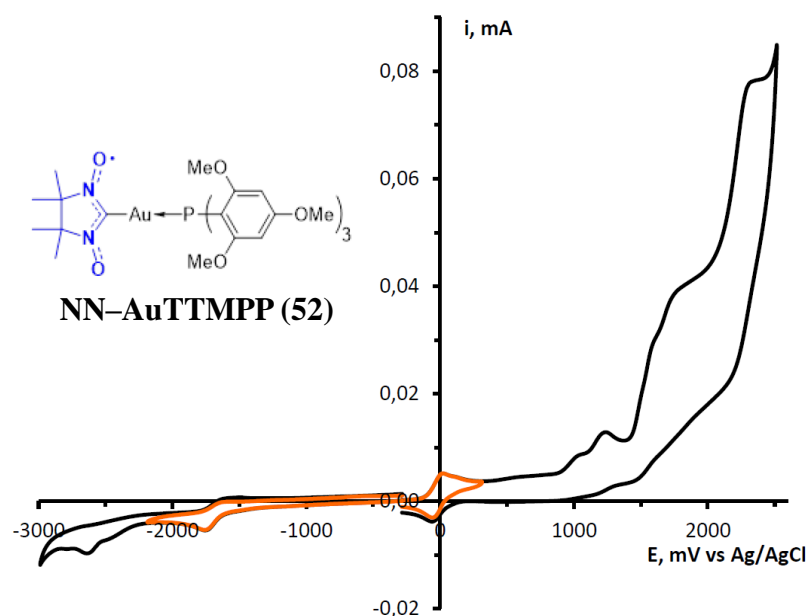


Рисунок **20**. Кривая ЦВА парамагнетика **52** ($1.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl (выделенная кривая отображает первый окислительный процесс).

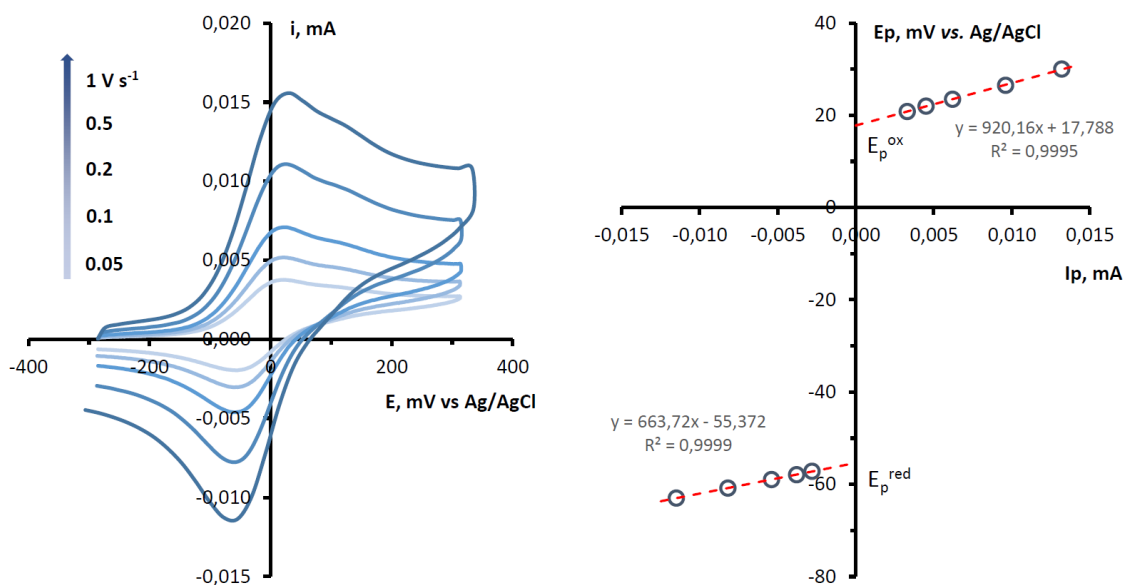


Рисунок 21. Кривые ЦВА парамагнетика **52** ($1.2 \cdot 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 В/с (слева), и зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа).

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

Начальный процесс восстановления парамагнетика **52** протекает при пиковом потенциале -1.76 В и имеет ответную волну восстановления (Рисунок 20). На кривых ЦВА, полученных при разных скоростях развертки потенциала (Рисунок 22, слева), отношение токов в обратном и прямом пиках значительно меньше 1 и растет с увеличением скорости развертки потенциала. Это свидетельствует о том, что продукт электрохимического восстановления вступает в необратимую химическую реакцию, и чем короче временной интервал между процессами электрохимического восстановления и последующего ответного окисления, тем большее количество восстановленных частиц может окислиться обратно, прежде чем вступить в химическую реакцию. Константа скорости химической реакции была оценена из кинетической зависимости для реакции второго порядка и ее значение составил $76 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (Рисунок 22, справа). Концентрация восстановленных молекул (C_{red}) была оценена по уравнению Рэндлса-Шевчика ($C_0 \cdot I_p^{\text{ox}} / I_p^{\text{red}}$) в предположении, что коэффициенты диффузии исходных и восстановленных молекул сравнимы. C_0 – начальная концентрация

парамагнетика **52** в объеме раствора, I_p^{red} , I_p^{ox} – токи в пиках восстановления и обратного окисления, соответственно. Кроме этого, кривая восстановления также демонстрирует необратимый пик при -2.64 В (Рисунок 20).

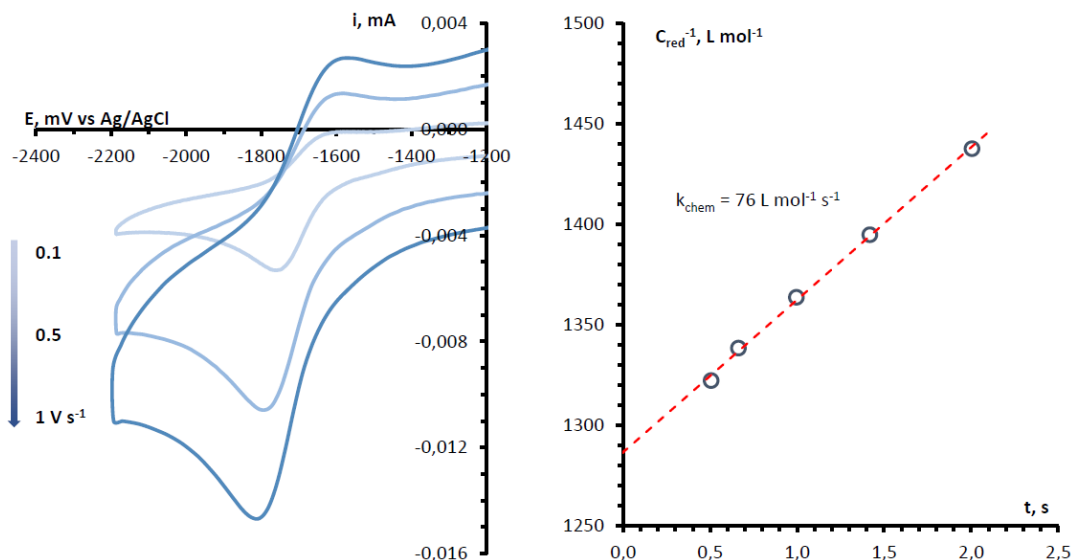


Рисунок 22. Кривые ЦВА для начального процесса восстановления парамагнетика **52** ($1.2 \cdot 10^{-3}$ М), записанные в 0.1 М растворе $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.1, 0.5, 1.0 В/с (слева), и кинетическая зависимость для химической реакции восстановленной формы (**52**⁻), протекаемой после соответствующего электрохимического процесса (справа).

Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

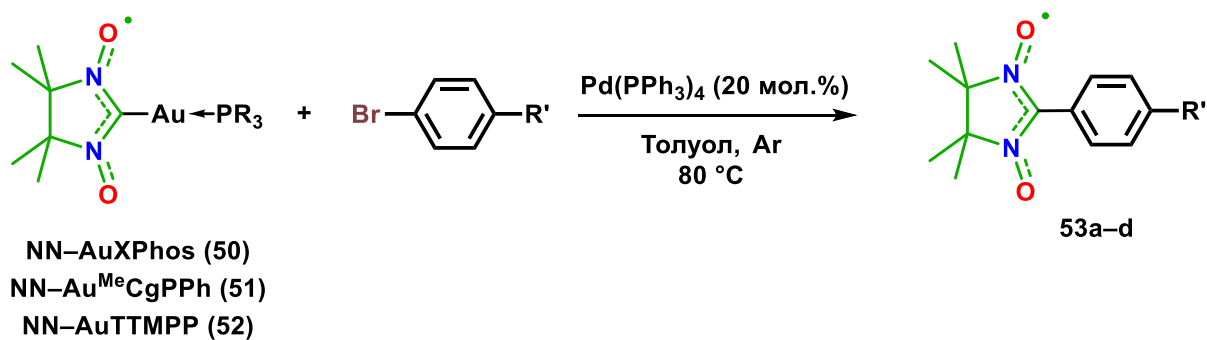
2.3.4 Изучение реакционной способности NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPP в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания

Наиболее интересным для нас было исследование реакционной способности золотоорганических производных нитронилнитроксила NN–AuXPhos (**50**), NN–Au^{Me}CgPPh (**51**) и NN–AuTTMPP (**52**) в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами. Все превращения проводили в атмосфере аргона при 80 °С с использованием Pd(PPh₃)₄ (20 мол.%) в качестве катализатора и толуола в качестве растворителя. Как уже упоминалось выше, наименьшей реакционной способностью по отношению к арилбромидам обладает комплекс NN–AuPPh₃. Из всех исследованных нами бромсодержащих субстратов он реагировал только с

бромбензолом, давая продукт кросс-сочетания **53a** с умеренным выходом (52%), время реакции составило 6 ч (Таблица 9). Важно отметить, что в случае NN–AuPPh₃ реакционную смесь нагревали при 70 °С, поскольку при более высоких температурах исходный комплекс разлагался с образованием «золотого зеркала».

Производное **50**, содержащее пространственно-затрудненный бифенилфосфин, показал более высокую реакционную способность по сравнению с NN–AuPPh₃. Первый реагировал не только с бромбензолом, образуя при этом продукт кросс-сочетания **53a** с выходом 82% (время реакции 1 ч), но и с деактивированным 4-броманизолом, приводя к продукту **53d** с выходом 60% (время реакции составило 6 ч) (Таблица 9). Комплекс **51** с адамантаноподобным фосфином продемонстрировал еще большую реакционную способность, чем соединение **50**. При использовании парамагнетика **51** времена реакций были вдвое короче, чем у комплекса **50**, а также выходы продуктов были несколько выше и в случае бромбензола достигали 90%. Соединение **52**, содержащее стерически объемный и высокоэлектронообогащенный фосфин, оказалось наиболее реакционноспособным. Этот реагент показал отличную реакционную способность в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами, например, полная конверсия в случае 4-броманизола достигалась за 30 мин (ср. 6 ч для комплекса **50**) и за 15 мин для бромбензола (ср. 6 ч для NN–AuPPh₃) (Таблица 9). Несмотря на малое время реакции в случае комплекса **52**, выходы продуктов кросс-сочетания были высокими, таким образом это золотоорганическое производное можно рассматривать как эффективный реагент для прямого введения нитронилнитроксильной группы в различных областях: от химии стабильных радикалов до дизайна высокоспиновых систем.

Таблица 9. Реакции кросс-сочетания золотоорганических производных NN–AuPPh₃ и **50–52** с арилбромидами (активность золотых комплексов увеличивается слева направо; активность арилбромидов увеличивается снизу вверх).



R'	Выход NN–Ar, %			
	NN–AuPPh ₃	50	51	52
H (a)	52 (6 ч)	82 (1 ч)	90 (40 мин)	92 (15 мин)
Me (b)	Следы	77 (3 ч)	83 (1.5 ч)	82 (20 мин)
Cl (c)	Следы	67 (4 ч)	75 (2 ч)	80 (20 мин)
MeO (d)	Следы	60 (6 ч)	72 (3 ч)	77 (30 мин)

С использованием золотоорганического производного NN–AuTTMPP (**52**) успешно был осуществлен синтез синглетного бирадикала **54** исходя из бромзамещенного вердазильного радикала **55a** (Схема 26). Получаемый выход бирадикала **54** (60%) несколько меньше чем в реакции с участием иодпроизводного вердазила **55b** и NN–AuPPh₃ [36]. С другой стороны, производное NN–AuPPh₃ в реакции с бромным производным **55a** давало лишь следы продукта.

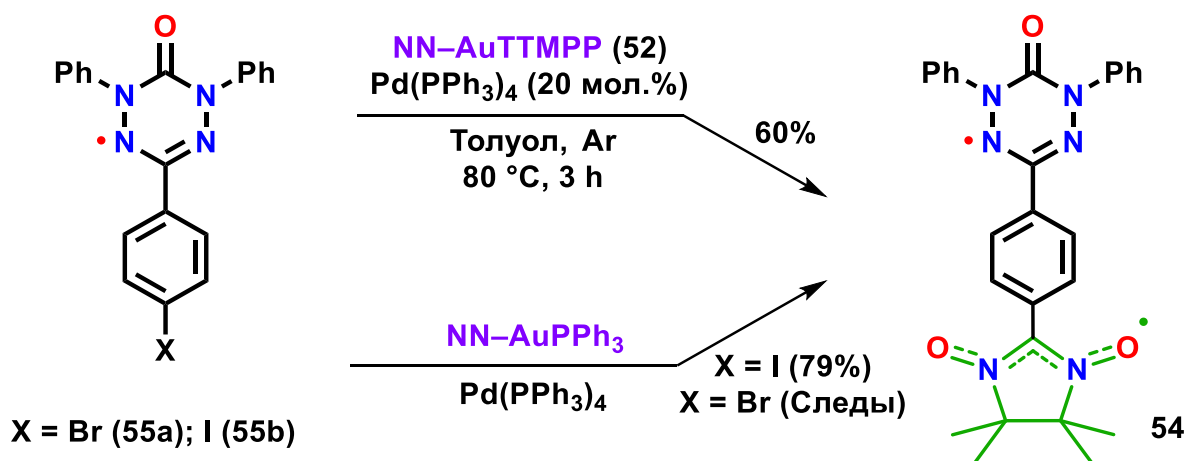


Схема 26. Синтез бирадикала **54** из бром- или иодзамещенного вердазила.

Для дальнейшего изучения возможностей реагента **52** мы провели реакцию кросс-сочетания с относительно слабо реакционноспособным 2,7-дибром-9,9-дибензилфлуореном **56**. В результате были успешно получены как монарадикал **57**, так и бирадикал **58** (Схема 27). В то же время, при применении реагента NN-AuPPh_3 не удалось обнаружить даже следов образования парамагнитных производных **57** и **58**. Монокристаллы радикала **57** были успешно получены из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-гептан}$. К сожалению, попытки вырастить кристаллы бирадикала **58** не увенчались успехом. Тем не менее, реакция комплексообразования бис(гексафторацетилацетоната) меди(II) ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) с бирадикалом **58** привела к образованию качественных монокристаллических образцов. Молекулярные и кристаллические структуры монарадикала **57** и комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{58Cu}(\text{hfac})_2]$ были расшифрованы с помощью монокристаллического рентгеноструктурного анализа (Рисунок 23). Кроме этого, радикалы **57** и **58** были охарактеризованы с применением ЭПР спектроскопии (Приложение 3 и 4, соответственно) и ЦВА-анализа (Приложение 6–8 и Приложение 9, 10, соответственно).

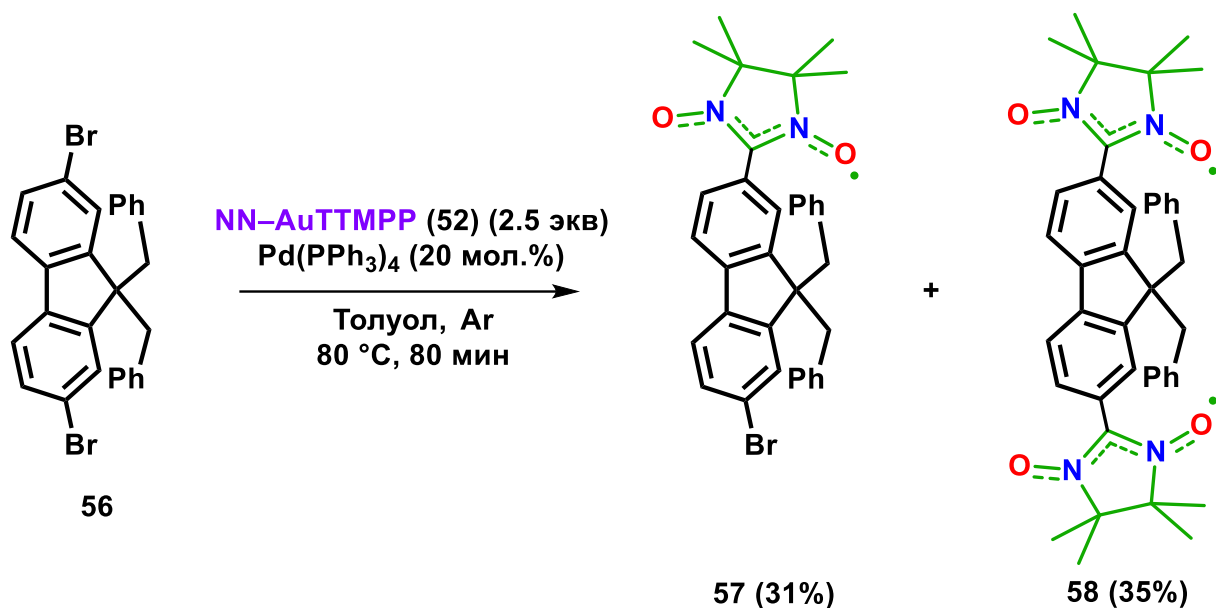


Схема 27. Получение флуоренилзамещенных нитронитроксидов **57** и **58**.

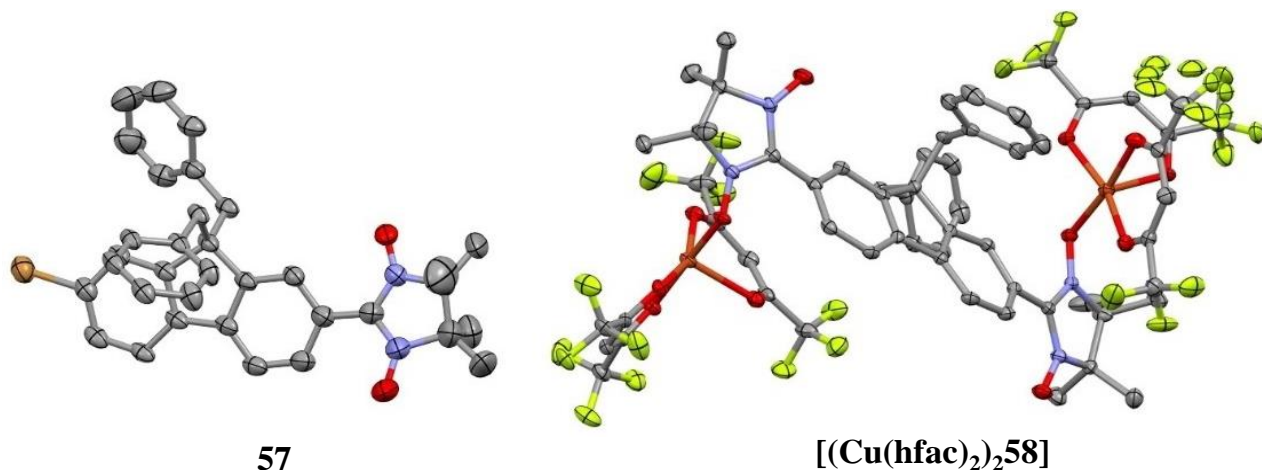


Рисунок 23. ORTEP-изображения монорадикала **57** и комплекса $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2\mathbf{58}]$.

2.3.5 Изучение термической стабильности NN-AuXPhos , $\text{NN-Au}^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ и NN-AuTTMPP

Для выяснения факторов обеспечивающих высокую эффективность полученных золотоорганических производных NN-AuXPhos (**50**), $\text{NN-Au}^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ (**51**) и NN-AuTTMPP (**52**) в реакциях кросс-сочетания было проведено механистическое исследование. Для объяснения наблюдаемых эффектов мы рассмотрели две возможные причины: 1) комплексы золота **50–52** обладают более высокой термической стабильностью в условиях реакции чем NN-AuPPh_3 и/или 2) они более активны на стадии переметаллирования за счет совокупности стерических и электронных эффектов, создаваемых фосфиновыми лигандами.

Для оценки термической стабильности синтезированных комплексов плотно закрытые ампулы ЯМР, содержащие растворы соединений **50–52** в дегазированном толуоле, выдерживались при 80 °С. О глубине и скорости разложения парамагнетиков **50–52** можно было судить по появлению в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ сигналов соответствующих фосфиноксидов $\text{O}=\text{PPh}_3$, $\text{O}=\text{XPhos}$, $\text{O}=\text{MeCgPPh}$ или $\text{O}=\text{TTMPPh}$ (Рисунок **24** и Рисунок **25**). Наблюдаемое образование фосфиноксидов при термолизе было дополнительно также доказано методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ESI-HRMS), который позволил обнаружить, кроме этого, и другие продукты разложения радикалов **50–52**, а именно 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол и его *N*-оксид (Схема **28**, Приложение **1, 2**). Проведенные эксперименты показали, что существенно более высокую скорость термического разложения проявляет трифенилфосфиновое золотоорганическое производное NN-AuPPh_3 . Наглядным свидетельством различий в термической стабильности комплексов золота NN-AuPPh_3 и **50–52** в растворе может служить внешний вид растворов этих соединений, полученных после их выдерживания при 80 °С в течение 16 ч и хранения при комнатной температуре в течение месяца (Рисунок **26**). Как можно заметить, производное NN-AuPPh_3 полностью разложилось, образовав «золотое зеркало» на внутренней поверхности ампулы ЯМР. Соединения **51** и **52** частично разложились, тогда как производное **50**, содержащее *XPhos*, практически не изменилось. Примечательно, что производное **50** также демонстрирует наибольшую термическую стабильность среди парамагнетиков NN-AuPPh_3 , **50–52** так же и в твердом состоянии. Об этом свидетельствуют кривые ТГА и ДТА, согласно которым соединение **50** начинает разлагаться при температуре выше 95 °С, тогда как в случае других производных этот процесс начинается при температурах ~ 40–60 °С (Рисунок **27**).

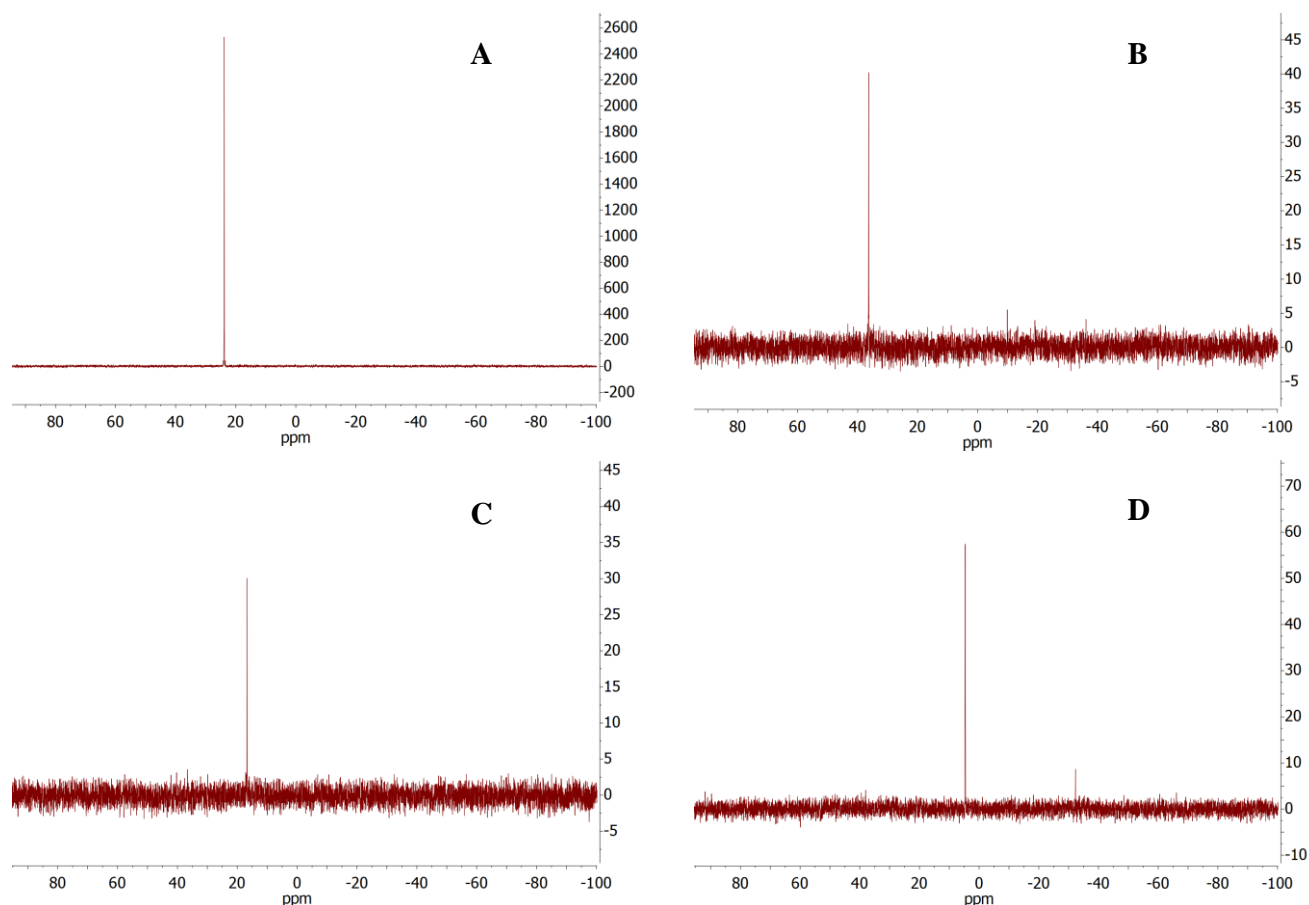


Рисунок 24. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ смесей, полученных после термолиза золотоорганических производных NN-AuPPh_3 и **50–52** в толуоле при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. Каждый сигнал относится к соответствующему фосфиноксиду: А) O=PPh_3 ($\delta = 23.8$ м.д.) (через 11 ч); В) O=XPhos ($\delta = 36.3$ м.д.) (через 16 ч); С) $\text{O}^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ ($\delta = 16.7$ м.д.) (через 12 ч); D) O=TTMPP (4.6 м.д.) (через 16 часов). (Химические сдвиги указаны относительно H_3PO_4).

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

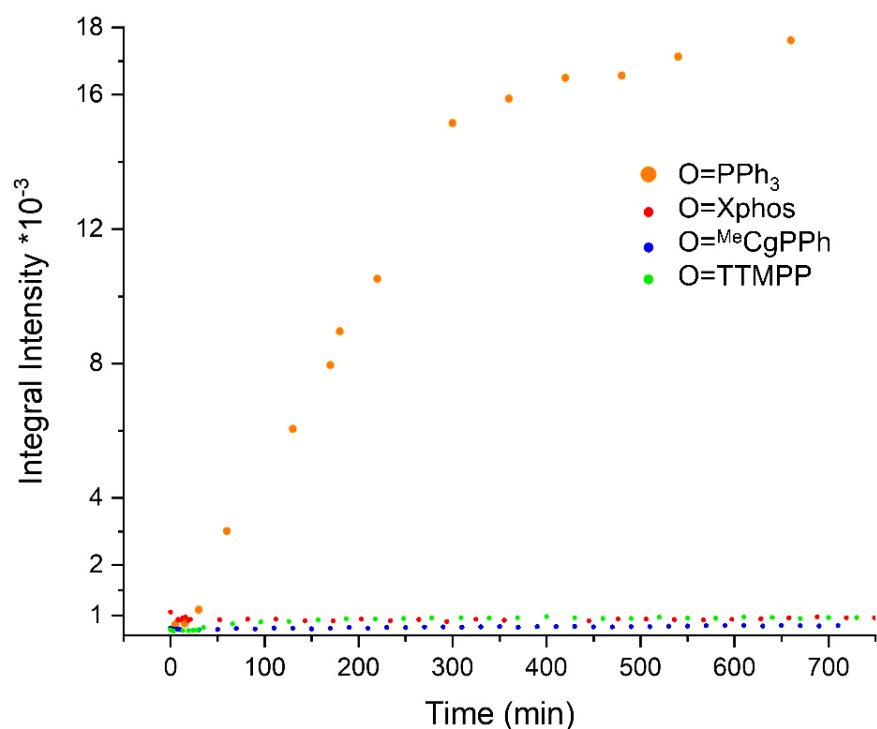


Рисунок 25. Временная зависимость интегральной интенсивности сигналов фосфора в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соответствующих фосфиноксидов $\text{O}=\text{PPh}_3$, $\text{O}=\text{Xphos}$, $\text{O}=\text{MeCgPPh}$ или $\text{O}=\text{TTMPP}$ при нагревании растворов золотоорганических производных NN-AuPPh_3 , **50–52** в толуоле при 80 °С.



Рисунок 26. Фотография ампул ЯМР, содержащих изначально растворы соединений NN-AuPPh_3 и **50–52** в толуоле, после нагревания при 80 °С в течение 16 ч и хранения при комнатной температуре в течение месяца.

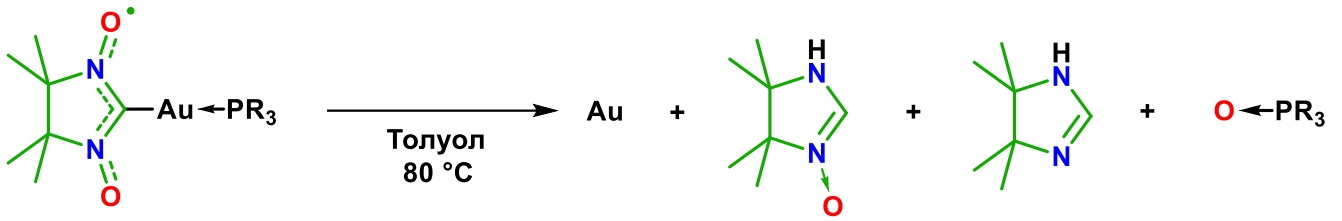


Схема 28. Идентифицированные продукты термоллиза золотоорганических производных NN–AuPPh₃ и 50–52 в толуоле.

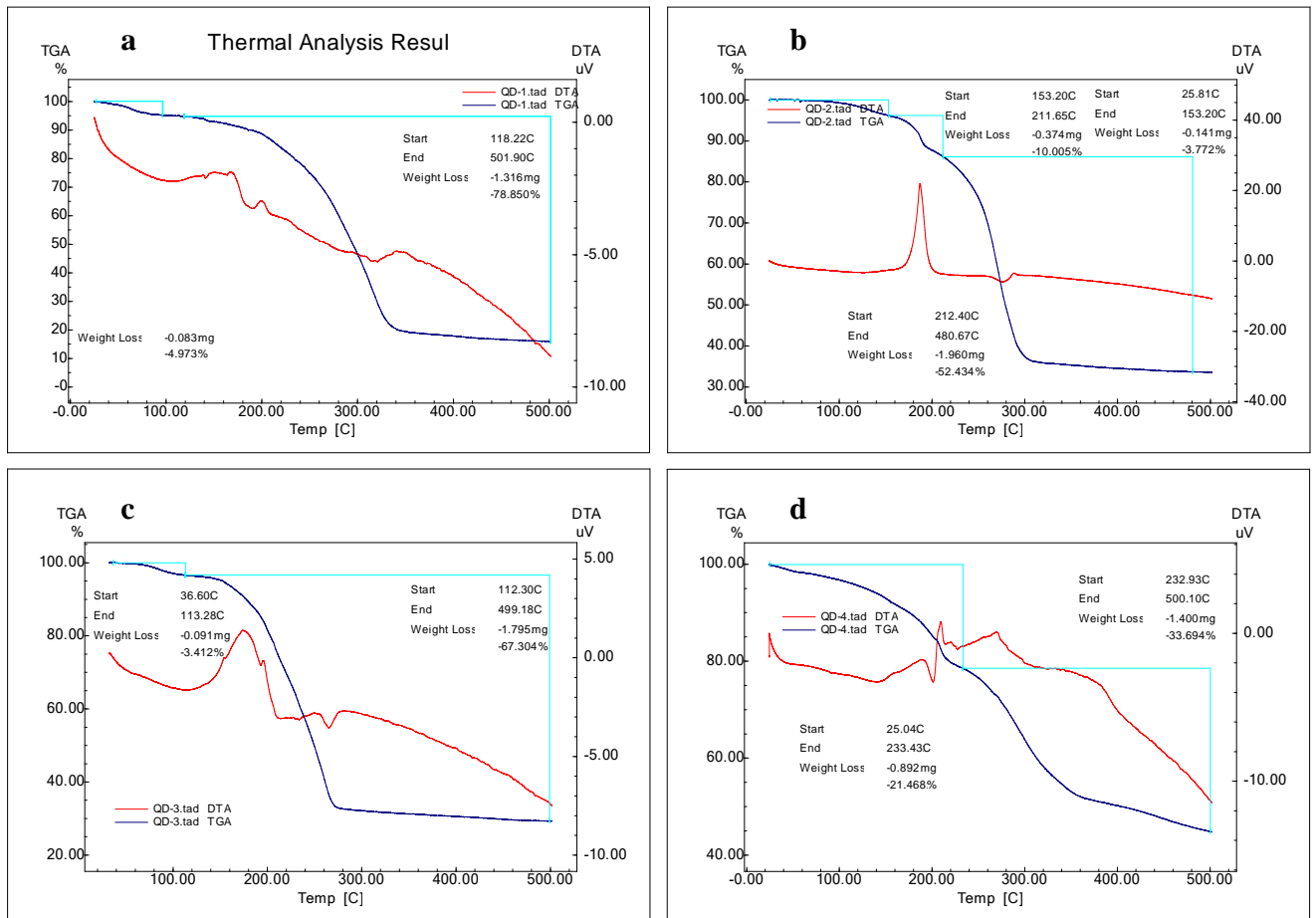


Рисунок 27. Кривые ТГА и ДТА для золотоорганических производных NN–AuPPh₃ (a) и 50 (b), 51 (c), 52 (d) в диапазоне 25–500 °С и скоростях нагрева 10 °С/мин.*

* Автор благодарит к.х.н. Медведева А.Г. (ИОНХ РАН) за проведение ТГ и ДТ анализов.

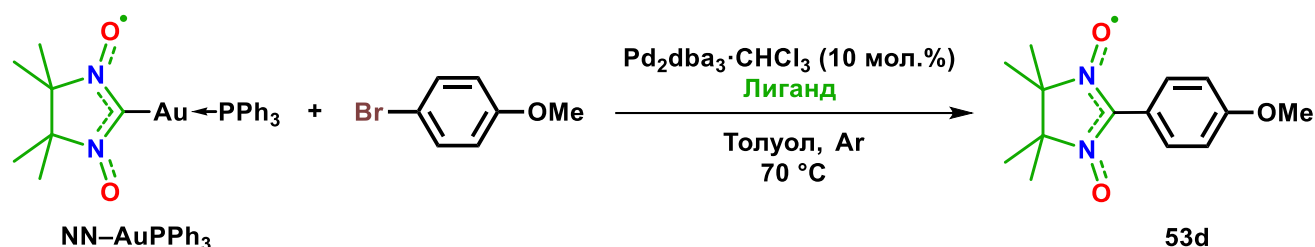
Таким образом, новые синтезированные золотоорганические производные нитронилнитроксила **50–52** обладают чрезвычайно высокой относительной термостабильностью в растворе толуола по сравнению с NN–AuPPh₃. Несомненно, это может служить фактором, позволяющим осуществить реакцию кросс-сочетания с арилбромидами. С другой стороны, по данным циклической вольтамперометрии производные **50** и **52** также обладают самым низким значением окислительного потенциала: 0.02 против 0.13 В для **51** и 0.14 В для NN–AuPPh₃. Данные ЦВА указывают на повышенную электронную плотность в нитронилнитроксильном фрагменте в соединениях **50** и **52**, что повышает реакционную способность этих золотоорганических производных в реакции лигандного обмена с комплексами палладия, участвующими в каталитическом цикле реакции кросс-сочетания. Таким образом, производное **52** обладает самыми высокими среди известных соединений состава NN–AuPR₃, как термической стабильностью, так и относительной реакционной способностью на стадии переметаллирования, что и обеспечивает его высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами.

Результаты данного подраздела опубликованы в рецензируемом научном издании *Chemistry – A European Journal* [84].

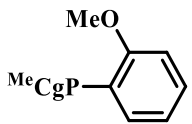
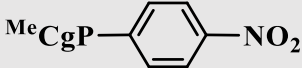
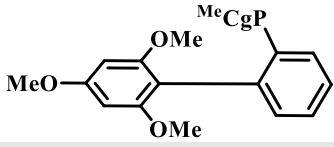
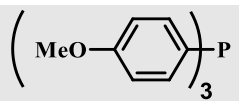
2.4 Исследование влияния Pd(0)-каталитической системы на реакции кросс-сочетания с участием золотоорганического производного NN–AuPPh₃

Как следует из вышеизложенных разделов, основным используемым катализатором кросс-сочетания с участием соединения NN–AuPPh₃ служит тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) Pd(PPh₃)₄. Исходя из этого, следующим этапом нашей работы стало изучение влияния фосфиновых лигандов на активность Pd-катализатора в процессе кросс-сочетания. Для проведения данных экспериментов был выбран 4-броманизол, поскольку он обладает относительно невысокой реакционной способностью. Вторым реагентом кросс-сочетания служило золотоорганическое производное NN–AuPPh₃. Pd₂dba₃·CHCl₃ использовался в качестве удобного источника Pd(0). Все остальные условия реакций отличались только добавленным фосфином (R₃P). Все превращения проводили в атмосфере аргона при 70 °С с использованием дегазированного толуола в качестве растворителя. Результаты исследований отражены в таблице 10.

Таблица 10. Влияние фосфиновых лигандов на активность Pd(0)-каталитической системы в кросс-сочетании 4-BrC₆H₄OMe с NN–AuPPh₃.



№ эксперимента	Лиганд (40 мол.%)	Время реакции, ч	Выход 53d, %
1	—	6	Следы
2	MeC ₆ H ₄ PPh	40 мин	72
3		6	65
4	dppf (20 мол.%)	3	47
5		2	40
6	XPhos	4	35

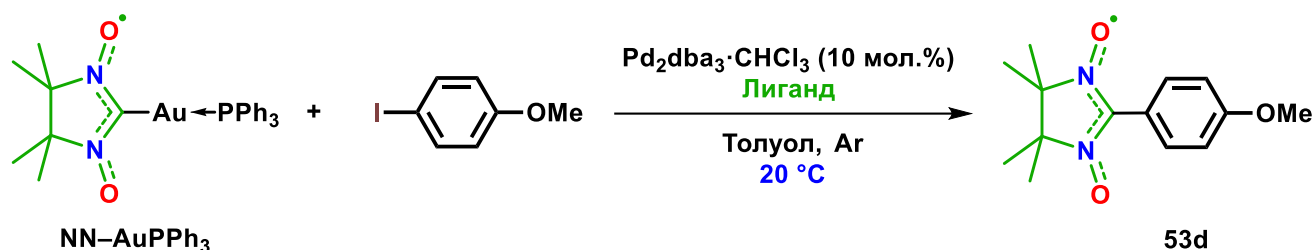
7		4	33
8	${}^t\text{Bu}_3\text{P}$	7	30
9	$\text{MeCgP-CH}_2\text{-OH}$	3	25
10		5	18
11		5	17
12	SPhos	7	Следы
13	TTMPP	6	Следы
14	rac-BINAP (20 мол.%)	10	Следы
15	(4-Tol) $_3\text{P}$	5	Следы
16		5	Следы
17	dppf (10 мол.%)	3	Следы
18	(C ₆ F ₅)PPh ₂	5	Следы
19	(C ₆ F ₅) ₂ PPh	5	Следы
20	(C ₆ F ₅) ₃ P	5	Следы
21	Ph ₃ P	5	Следы

Анализируя результаты исследований, можно заметить, что процессы кросс-сочетания в присутствии 40 мол.% объемных электронообогащенных фосфинов, а именно SPhos, TTMPP, rac-BINAP (20 мол.%), трис(4-толил)фосфин, трис(4-метоксифенил)фосфин или dppf (10 мол.%) (№ 12–17 в таблице 10), а также без добавления какого-либо лиганда (№ 1) оказались неэффективными и давали желаемый продукт **53d** только лишь в следовых количествах. Аналогичная ситуация наблюдается при переходе к трифенилфосфину или фторированным трифенилфосфинам (№ 18–21). Однако, добавление 20 мол.% dppf вместо 10 мол.% увеличивало выход продукта **53d** до 47%, что сопоставимо с таковым, полученным с участием XPhos или ${}^t\text{Bu}_3\text{P}$ (№ 4, 6, 8, соответственно). Значительное увеличение выхода продукта кросс-сочетания было достигнуто при использовании фосфиновых лигандов, содержащих адамантаноподобный MeCgPR -фрагмент. В этом случае каталитическая эффективность кросс-сочетания находится в

широком диапазоне и сильно зависит от заместителя R (№ 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11). Следует отметить, что модификация атома фосфора как электроноакцепторными (№ 9, 10), так и электронодонорными группами (№ 3, 5, 7, 11) не приводит к максимальному значению выхода продукта **53d** и наивысшая каталитическая активность достигается при использовании лиганда $^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ (№ 2, выход 72%).

Следующим шагом в работе стало исследование различных каталитических систем, в том числе наиболее эффективной ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / ^{\text{Me}}\text{CgPPh}$) в реакции кросс-сочетания 4-иоданизола с NN-AuPPh_3 при комнатной температуре. Как и ожидалось, несмотря на снижение температуры использование более активного 4-иоданизола вместо соответствующего бромного производного привело к уменьшению разностей в активностях соответствующих каталитических систем с участием разных фосфиновых лигандов (Таблица **11**). Ярким примером такого явления служит результат реакции, проведенной в присутствии $(4\text{-Tol})_3\text{P}$, где в случае 4-броманизола были получены лишь следы целевого продукта, а с 4-иоданизолом выход продукта кросс-сочетания составил 68% (№ 6 в таблице **11**). Тем не менее, наибольший выход радикала **53d** в данном случае был получен при использовании фосфина $^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ (№2 в таблице **11**).

Таблица 11. Влияние фосфиновых лигандов на активность Pd(0)-каталитической системы в кросс-сочетании 4-IC₆H₄OMe с NN–AuPPh₃.



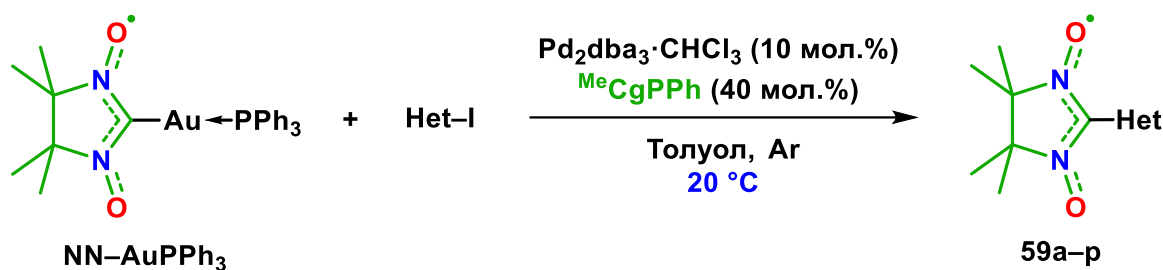
№ эксперимента	Лиганд (40 мол.%)	Время реакции, ч	Выход 53d, %
1	—	24	Следы
2	MeCgPPh	18	90
3		24	82
4	dppf (20 мол.%)	24	71
5	XPhos	24	84
6	(4-Tol) ₃ P	24	68

Полученные результаты отчетливо свидетельствуют о влиянии фосфинового лиганда на каталитическую систему при кросс-сочетании 4-бром- или 4-иодоанизола с NN–AuPPh₃. Это означает, что структура фосфина оказывает существенное влияние на так называемый «коктейль» катализаторов и на все динамические процессы, протекаемые в данной каталитической системе, включая образование палладиевых наночастиц и их вымывание [85, 86].

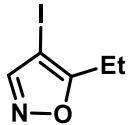
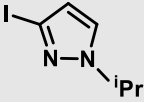
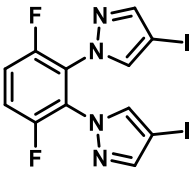
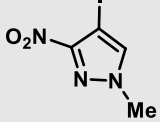
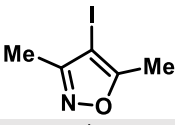
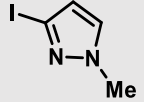
Таким образом, разработав активную Pd(0)-каталитическую систему кросс-сочетания, мы применили ее к ряду иодсодержащих ароматических гетероциклических соединений для получения различных гетероарилзамещенных нитронилнитроксилов NN–Het. Выбор гетероциклических иодидов обусловлен тем, что они представляют интерес в различных областях исследований, прежде всего для создания высокоспиновых систем и молекулярного дизайна магнетиков. Кроме того, зачастую реакционное поведение Het–I несколько более сложное и непредсказуемое по сравнению с арилиодидами. В таблице 12 отражены результаты проведения реакций кросс-сочетания Het–I с NN–AuPPh₃ в присутствии

каталитической системы $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$ при комнатной температуре. Показано, что наиболее активными субстратами служат производные тиофена (№ 2, 3 в таблице 12), и в случае 2,5-диодтиофена выход бирадикала **59b** достигает 92%. Кроме этого, высокую реакционную способность показали производные пиразола, а именно 4-иод-1-метилпиразол, 5-иод-1-дифторметилпиразол и 1,4-бис(4-иодпиразол-1-ил)бензол (№ 5, 6 и 10, соответственно; выходы 65–82%), фторированные 2-иодбензотиазолы (№ 7, 8; выходы 70–78%), 4-иодпиридин (№ 1; выход 92%), производное 5-иодпиримидина (№ 9; выход 69%), а также 2,4,6-трис(4-иодфенил)-1,3,5-триазин (№ 4; выход 85%). Субстраты на основе 4-иодизоксазола (№ 11, 15, соответственно) и 4-иод-1-метил-3-нитропиразол (№ 14) продемонстрировали умеренную реакционную способность (выходы 42–50%), что, вероятно, служит результатом стерического влияния соседней с реакционным центром алкильной или нитрогруппы, соответственно. Пиразольный фторированный диодид также проявил среднюю активность, образуя продукт кросс-сочетания бирадикал **59m** с выходом 47% (№ 13). Низкая реакционная способность наблюдается для 3-иод-1-метилпиразола, что, по-видимому, обусловлено блокировкой реакционных центров палладия атомом азота посредством комплексообразования, что препятствует протеканию процесса кросс-сочетания (№ 16; выход 26%). Данное предположение подкреплено тем фактом, что замещение N-Me фрагмента на стерически объемный N-ⁱPr, препятствующий N-комплексообразованию палладия, приводит к двукратному увеличению выхода продукта кросс-сочетания (№ 12; выход 47%). Эксперименты с использованием относительно мало реакционноспособного 5-этил-4-иодизоксазола показали, что наибольшая активность Pd(0)-каталитической системы достигается при соотношении количеств $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$ равном 1:4. Двукратное увеличение или уменьшение молярной концентрации MeCgPPh приводило к снижению выхода целевого продукта кросс-сочетания **59k** (№ 11).

Таблица 12. Реакции кросс-сочетания гетероарилиодидов с NN–AuPPh₃ в системе Pd₂dba₃·CHCl₃/MeCgPPh при комнатной температуре.



№ эксперимента	Het–I	Время реакции	Выход 59, %
1 (a)		16 ч	92
2 (b)		24 ч	92
3 (c)		20 ч	91
4 (d)		20 ч	85
5 (e)		18 ч	82
6 (f)		24 ч	80
7 (g)		18 ч	78
8 (h)		18 ч	70
9 (i)		48 ч	69
10 (j)		20 ч	65

11 (k)		24 ч	50 45 (20 мол.% ^{Me} CgPPh) 25 (80 мол.% ^{Me} CgPPh)
12 (l)		48 ч	47
13 (m)		48 ч	47
14 (n)		48 ч	44
15 (o)		72 ч	42
16 (p)		72 ч	26

Кроме того, эффективность предложенной каталитической системы подтверждает тот факт, что использование 2-фтор-5-йодтиофена в качестве активного гетероарилгалогенида и системы NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄ при комнатной температуре приводит к нитронилнитроксилу **59c** с выходом, не превышающим 24%, в то время как применение Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh (1:4) дало радикал **59c** с выходом 91%.

Строение новых полученных гетероарилзамещенных нитронилнитроксилов **59c,d,f,g,h,i,k,l,n** было подтверждено с помощью РСА (Приложение 25), а также охарактеризовано спектроскопией ЭПР (Приложение 5).

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

Результаты данного подраздела опубликованы в рецензируемом научном журнале *Molecules* [87] и представлены на Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (2024).

2.5 Синтез, строение и свойства высокоспиновых вердазил- и триазилилзамещенных нитронилнитроксильных тетрарадикалов

Разработанная нами высокоэффективная Pd(0)-каталитическая система кросс-сочетания ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$ (1:4)) открыла пути к получению высокоспиновых полинитронилнитроксидов. Так, нам удалось синтезировать и выделить в кристаллическом виде с высокими выходами пару уникальных тетрарадикалов с сильными внутримолекулярными ферромагнитными обменными взаимодействиями, а именно вердазил- и триазилилзамещенный нитронилнитроксиды **60** и **61**, соответственно (Схема 29). Свойства каждого из полученных тетрарадикалов были подробно изучены с применением методов РСА, ЦВА, спектроскопии ЭПР, а также SQUID-магнетометрии.

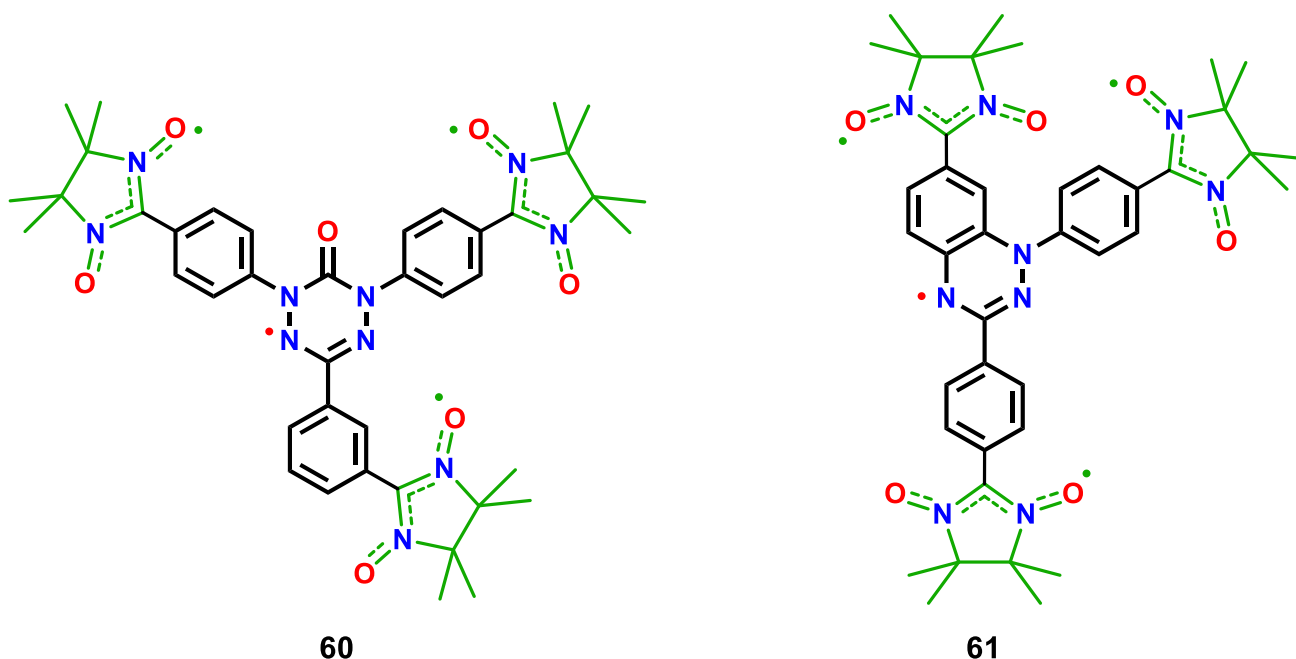


Схема 29. Высокоспиновые вердазил- и триазилилзамещенные нитронилнитроксильные тетрарадикалы.

2.5.1 Синтез, строение и свойства вердазилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала

Вердазилзамещенный нитронилнитроксил **60** был синтезирован из соответствующего трииодида путем кросс-сочетания с использованием 3.5 эквивалентов золотоорганического производного NN–AuPPh₃ в условиях палладиевого катализа (Pd₂dba₃·CHCl₃/MeCgPPh) в толуоле при комнатной температуре (Схема **30**). При этом, именно применение разработанной нами каталитической системы позволило достичь высокого выхода целевого тетрарадикала, а именно 92%. Важно отметить, что аналогичная реакция с применением золотоорганического производного NN–AuPPh₃ или NN–AuTTMPP при катализе Pd(PPh₃)₄ в толуоле при 70 °С приводила к смеси радикалов с меньшим числом нитронилнитроксильных групп. Кроме того, заметим, что при получении структурно аналогичного вердазилзамещенного нитронилнитроксильного трирадикала **36** в системе NN–AuPPh₃/Pd(PPh₃)₄ выход целевого парамагнетика не превышал 27% (Схема **18**) [35].

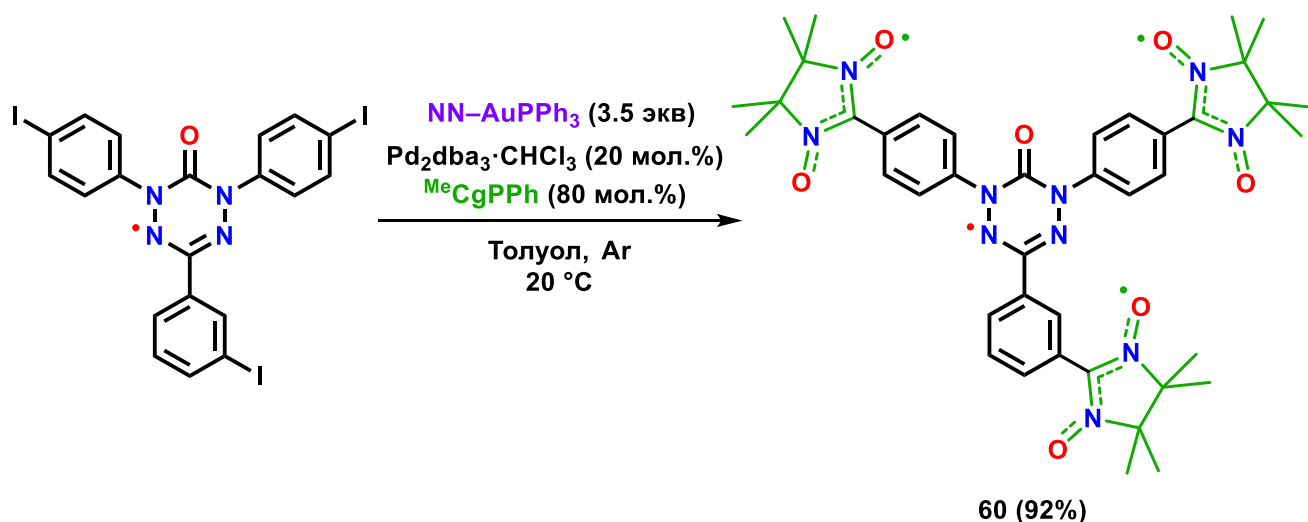


Схема **30**. Получение высокоспинового вердазилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала.

Аналитически чистые монокристаллические фазы тетрарадикала **60** были получены при медленном испарении системы растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n}$ -гептан при $5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней (Рисунок **28**). Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлено, что тетрарадикал **60** кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4_2/n$ и содержит восемь молекул в элементарной ячейке. На рисунке **29** представлена молекулярная структура парамагнетика **60** в проекции на плоскость вердазильного фрагмента. Длины связей N–O нитронилнитроксильных групп находятся в диапазоне $1.273(3)$ – $1.282(3)$ Å; в вердазильном цикле длина связи O1–C1 составляет $1.209(2)$ Å, длины связей N–N $1.367(3)$ и $1.373(3)$ Å, длины связей C1–N1 и C1–N2 равны $1.394(3)$ и $1.388(3)$ Å, а длины связей C2–N3 и C2–N4 = $1.330(3)$ и $1.333(3)$ Å, соответственно. Кратчайшее внутримолекулярное расстояние O...O между атомами кислорода нитронилнитроксила составляет 5.73 Å. В тетрарадикале **60** нитронилнитроксильные фрагменты А (или В) и вердазильный остов ориентированы в одной плоскости с одинаковыми углами относительно соответствующих фениленовых звеньев. Например, двугранные углы между средними плоскостями нитронилнитроксильных групп А (или В) и плоскостями сочлененного фениленового цикла близки к 44° и 41° , а двугранные углы между средними плоскостями фениленовых фрагментов и плоскости вердазильного остова составляют 39° и 36° , соответственно. В то же время фениленовая группа С практически компланарна π -системам вердазильного остова и нитронилнитроксильного фрагмента (Таблица **13**).

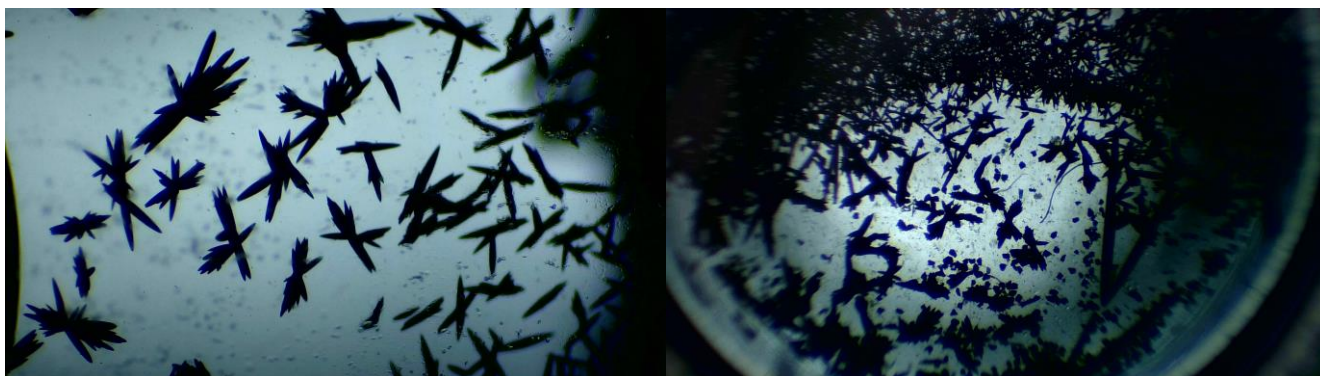


Рисунок 28. Изображения монокристаллов тетрадикала **60**, полученные с помощью оптического микроскопа.

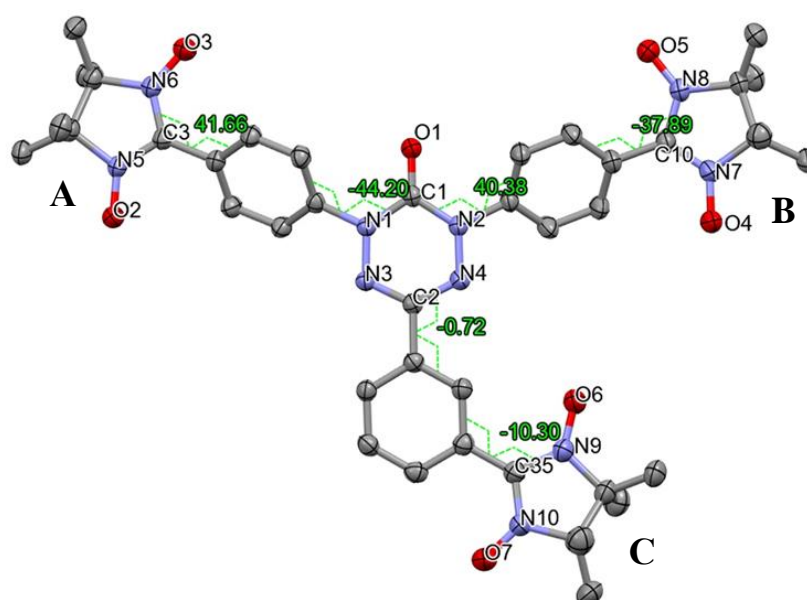


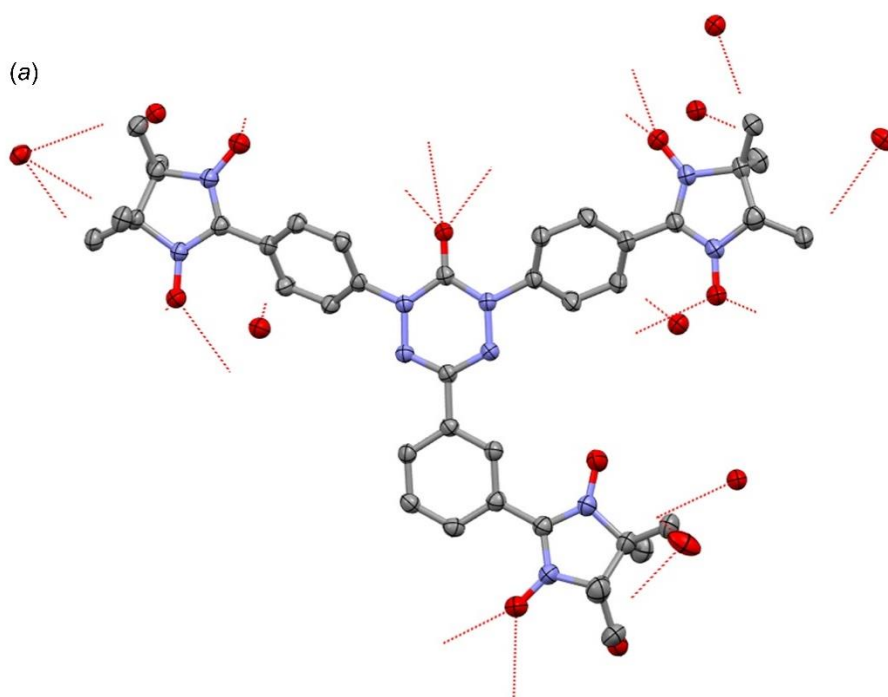
Рисунок 29. ORTEP-изображение молекулярной структуры тетрадикала **60** с приведенными избранными значениями двугранных углов (атомы Н опущены).

В кристаллах тетрадикала **60**, все атомы кислорода нитронилнитроксильных фрагментов образуют короткие межмолекулярные контакты с атомами водорода метильных групп и фениленовых циклов (Рисунок 30, Таблица 14), формируя разветвленную каркасную структуру. Что касается межмолекулярных расстояний между любыми из атомов N и O нитронилнитроксильных фрагментов, а также атомов N вердазильного остова, то они превышают 4.0 Å, за исключением двух случаев: расстояния O5...O5 и N10...N4 составляют 3.630 и 3.951 Å, соответственно.

Таблица 13. Избранные длины связей, двугранные углы и контакты в кристаллах тетрадикала **60**.

Связь	d, Å	Связь	d, Å
O1–C1	1.209(2)	N1–N3	1.373(3)
O5–N8	1.276(3)	N2–N4	1.367(3)
O2–N5	1.282(3)	C1–N1	1.394(3)
O4–N7	1.282(3)	C1–N2	1.388(3)
O3–N6	1.278(3)	C2–N3	1.330(3)
O6–N9	1.277(3)	C2–N4	1.333(3)
O7–N10	1.273(3)	C10–N7	1.354(3)
C3–N6	1.348(3)	C10–N8	1.347(3)
C3–N5	1.354(3)	C35–N10	1.346(3)
C35–N9	1.355(3)		
Двугранный угол	ω , °	Контакты ^a	d, Å
N6C3C17C22	41.7	<i>i</i> , O2...O3	4.357
C21C20N1C1	–44.2	<i>ii</i> , O4...O5	4.322
C1N2C26C25	40.4	<i>iii</i> , O6...O4	4.755
C24C23C10N8	–37.9	<i>iv</i> , O7...O6	4.766
N4C2C29C34	–0.7	<i>v</i> , O5...O5	3.630
C34C33C35N9	–10.3	<i>vi</i> , O2...O1	4.838

^a Короткие межмолекулярные контакты.



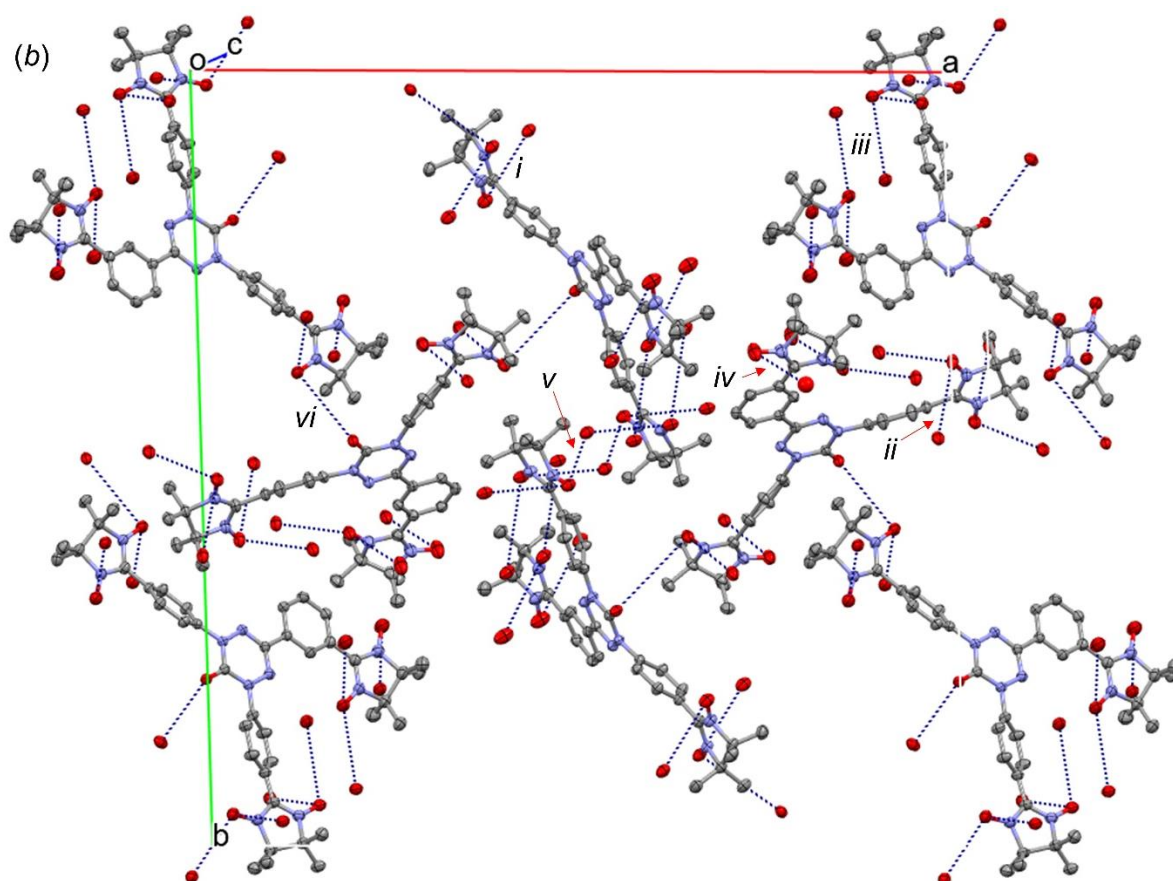


Рисунок 30. Фрагменты кристаллической структуры тетрадикала **60**, иллюстрирующие короткие межмолекулярные контакты типа $O_{NO} \dots H_{Me}$ (a) и межмолекулярные расстояния $O \dots O$ меньше 5 \AA (b).

Таблица 14. Короткие межмолекулярные контакты $O_{NO} \dots H$ и $O_1 \dots H_{Me}$ в кристаллах тетрадикала **60**.

Контакты	d, Å	Контакты	d, Å
O2...H7C	2.521	O7...H39A	2.335
O4...H14A	2.474	O7...H40A	2.571
H18...O3	2.656	O5...H14B	2.531
H28...O5	2.634	H8A...O1	2.643
H38B...O4	2.675	H9A...O1	2.507
H41A...O6	2.606	H7A...O1	2.554
O2...H16C	2.594		

Предыдущие исследования полирадикалов показали, что использование комбинации стационарного ЭПР в жидких растворах и низкотемпературного импульсного ЭПР в замороженном стеклообразном состоянии могут надежно подтвердить многоспиновую природу полирадикала [35]. Действительно, спектры ЭПР вращающихся полирадикалов при комнатной температуре предоставляют информацию об изотропном сверхтонком расщеплении (если оно разрешено) и позволяют сделать выводы о количестве электронных спинов на молекулу. Если сверхтонкое расщепление не разрешено, то сравнение с другими полирадикалами, состоящими из аналогичных строительных блоков, все еще дает полезную информацию об электронной структуре. Данные низкотемпературного стационарного или импульсного ЭПР в стеклообразных замороженных растворах могут выявить расщепление в нулевом поле (ZFS), которое для изученных полирадикалов обусловлено главным образом диполь-дипольными взаимодействиями между электронными спинами.

На рисунке **31** представлен спектр ЭПР тетрадикала **60**, зарегистрированный при комнатной температуре в толуольном растворе.* Спектр содержит единственную неразрешенную линию, ширина и форма которой очень схожи с таковыми у тетрадикала **61**, подробные свойства которого обсуждаются в следующем пункте (его спектр также показан для сравнения). Отсутствие разрешенной сверхтонкой структуры служит результатом нескольких факторов, в числе которых уменьшение констант сверхтонкого взаимодействия с увеличением числа обменно-связанных электронных спинов, относительно сильные дипольные взаимодействия между спинами и недостаточное усреднение этих взаимодействий за счет вращения молекул. В целом, сходство спектров ЭПР полученных тетрадикалов **60** и **61**, имеющих фундаментально схожую структуру, подтверждает их четырехспиновую природу. Отметим, что три электронных спина при таком типе сочленения радикальных центров могут привести к разрешенной

* Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Федину М.В. (МТЦ СО РАН) за регистрацию спектров ЭПР.

сверхтонкой структуре, а двух- или односпиновые парамагнетики должны обладать гораздо более широким спектром [35]; однако, никаких дополнительных линий или сигналов ЭПР, кроме одной симметричной линии, обнаружено не было, что подтверждает четырехспиновую природу тетрадикала **60** (Рисунок 31).

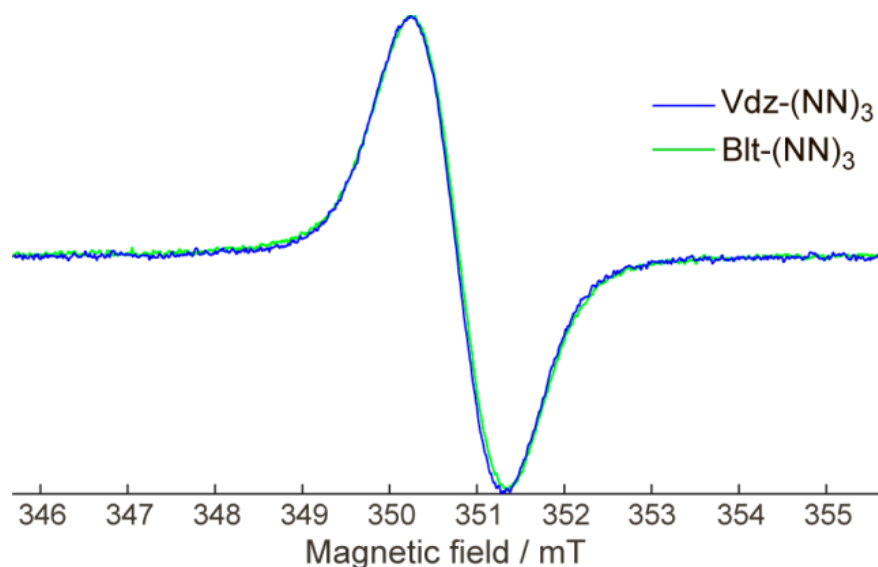


Рисунок 31. Спектры ЭПР тетрадикалов **60** (синий) и **61** (зеленый), зарегистрированные в толуольном растворе при комнатной температуре.

Для тетрадикала **60** были зарегистрированы спектры импульсного эхосигнала ЭПР в температурном диапазоне 10–60 К, которые отличаются только незначительными изменениями формы спектральных линий (Рисунок 32), что наиболее вероятно обусловлено малыми разностями энергий низколежащих мультиплетов. Наблюдаемый спектр импульсного ЭПР парамагнетика **60** также схож со спектром, наблюдаемым для тетрадикала **61**, однако, первый спектр заметно уже (Рисунок 33). Меньшая ширина спектра соединения **60** хорошо согласуется с большими средними спин-спиновыми расстояниями в этом тетрадикале по сравнению с парамагнетиком **61**. Несмотря на то, что плечевые эффекты характерные для расщепления в нулевом поле (ZFS), были разрешены, хоть и слабо, в спектре соединения **60**, ZFS параметры не были учтены при моделировании такой относительно простой формы линии. Действительно, согласно результатам квантовохимических вычислений, в этом диапазоне температур вклад в спектр должны вносить как минимум три спиновых

мультиплета, каждый со своим параметром ZFS, что делает моделирование неоднозначным. В качестве примера один из возможных результатов моделирования с допустимыми (но не уникальными) параметрами ZFS показан на рисунке 33 ($D = 1.6, 3.8$ мТл для $S = 2, S = 1$, соответственно; $E/D = 1/3$; g -фактор ~ 2.007). Параметры ZFS (D и E) также были рассчитаны для основного квинтетного состояния на уровне RO-DFT с учетом только спин-спиновой вклада ($D = 0.0026$ см⁻¹ или 2.78 мТл и $E/D = 0.172$).

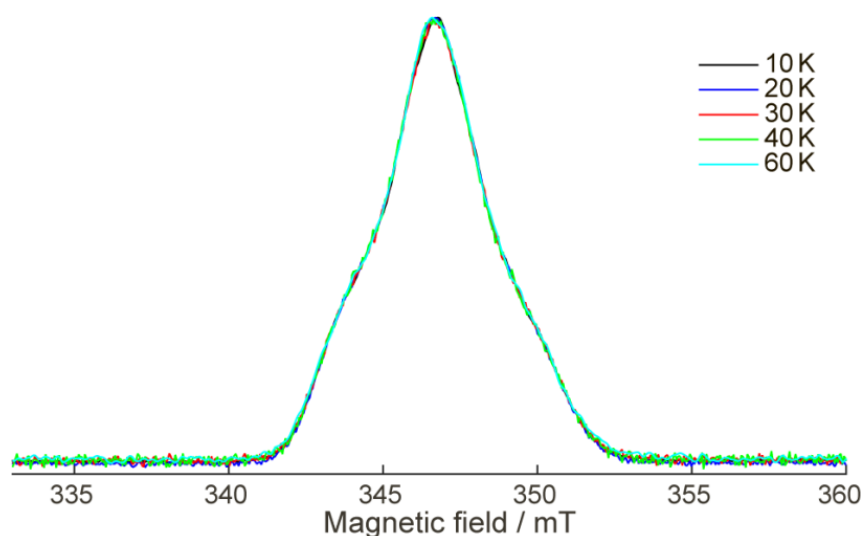


Рисунок 32. Спектры импульсного ЭПР тетрадикала **60**, зарегистрированные в стеклообразном толуоле при температурах 10–60 К.

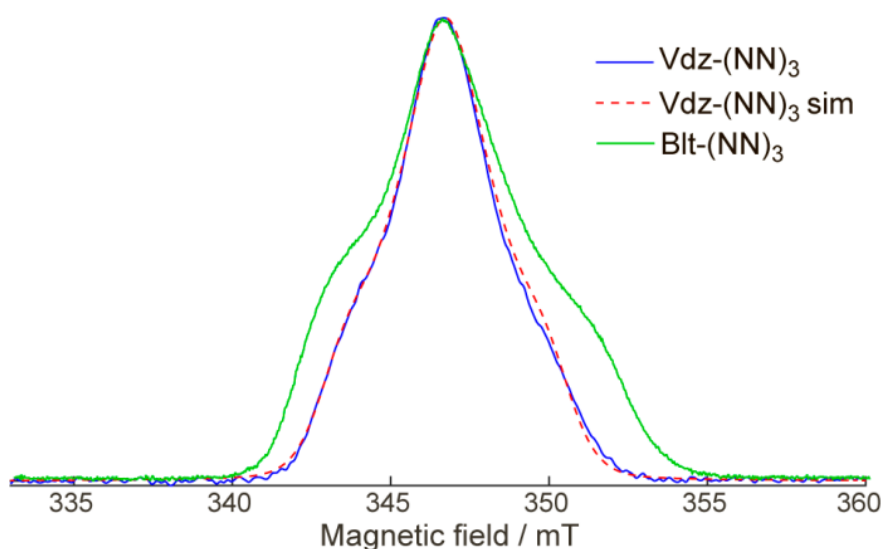


Рисунок 33. Спектр импульсного ЭПР тетрадикала **60**, зарегистрированный в стеклообразном толуоле при 40 К (синий) и соответствующий симулированный спектр ЭПР (красная пунктирная), а также для сравнения эхо-детектируемый спектр ЭПР тетрадикала **61** (зеленый).

Таким образом, совокупность данных спектров стационарного и импульсного ЭПР полностью согласуется с четырехспиновой природой парамагнетика **60**.

Магнитные свойства тетрадикала **60** были изучены с использованием SQUID-магнетометрии. Рисунок **34** отражает температурную зависимость величины магнитной восприимчивости, помноженной на температуру (χT), для поликристаллической фазы образца **60**, полученной из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-гептан}$ в тех же условиях, что и при получении монокристаллов для рентгеноструктурного анализа. Для тетрадикала **60** значение χT при 300 К оказалось равным $1.61 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что выше теоретического значения в $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для четырех невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и близко к $1.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и одного парамагнитного центра со спином $S = 1$ и $g_{\text{iso}} = 2$. Это указывает на одно достаточно сильное ферромагнитное обменное взаимодействие и два гораздо более слабых взаимодействия. С понижением температуры величина χT монотонно возрастала, достигая $3.53 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К, что выше чем $3.0 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для спина $S = 2$ и $g_{\text{iso}} = 2$. Такое поведение указывает на доминирование ферромагнитных обменных взаимодействий в кристаллах тетрадикала **60**.

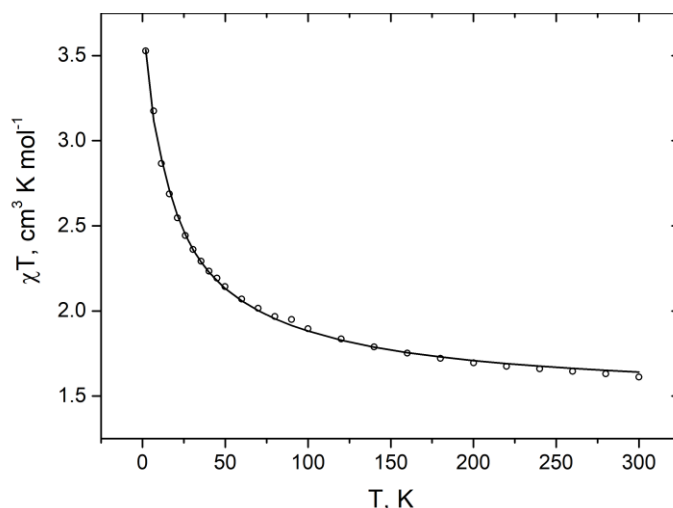


Рисунок **34**. Экспериментальная температурная зависимость величины χT для поликристаллической фазы тетрадикала **60**, измеренная в поле 5 кОе (○).

Черная кривая (теоретическая) смоделирована с параметрами:

$$J_1 = J_3 = 16.2 \pm 0.5, J_2 = 53.3 \pm 4.2, zJ' = 0.035 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \text{ и } g = 1.996 \pm 0.006.$$

Для анализа электронной структуры парамагнетика **60** были выполнены расчеты методом DFT энергий шести низколежащих мультиплетов (один квинтетный, три триплетных и два синглетных), возникающих в результате взаимодействий четырех обменно-связанных спиновых центров, на уровне CASSCF и CASSCF/NEVPT2 с базисом def2-TZVP [88, 89]. Полученные данные предсказывают высокоспиновое квинтетное основное состояние со средним уровнем расщепления мультиплетов в диапазоне $\sim 60 \text{ см}^{-1}$, что указывает на умеренный ферромагнитный обмен (Таблица 15).

Таблица 15. Мультиплеты и относительные энергии низколежащих состояний тетрадикала **60** рассчитанные на уровне CASSCF(12,12) и CASSCF(12,12)/NEVPT2 с базисом def2-TZVP, а также данные оцененные с использованием рассчитанных и экспериментальных J -параметров.

2S+1	Энергии мультиплетов, см^{-1}			
	Рассчитанный на уровне CASSCF	Рассчитанный на уровне CASSCF/NEVPT2	Оценка с использованием рассчитанных ^a параметров J_1-J_3	Оценка с использованием экспериментальных значений J_1-J_3
5	0.0	0.0	0	0.0
3	9.4	11.5	10.7	16.2
3	11.9	14.9	15.8	26.9
1	28.8	33.9	34.1	48.6
1	36.4	49.7	48.3	122.8
3	43.8	58.1	56.0	128.3

^a Параметры J рассчитаны на уровне CASSCF(10,10)/NEVPT2.

Для выяснения природы наблюдаемого магнитного поведения кристаллов тетрадикала **60** был проведен теоретический анализ внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий с использованием полученной методом рентгеновской дифракции кристаллической структуры. Для начала были выполнены высокоуровневые расчеты внутримолекулярных обменных взаимодействий. Учитывая, что в высокоспиновом квинтетном состоянии парамагнетика **60** спиновая плотность локализована на радикальных центрах вердазильного и ONCNO фрагментов, параметры обменных взаимодействий ($\hat{H}_{ij} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$) между спиновыми центрами были рассчитаны с использованием модели бирадикалов путем добавления двух атомов водорода к двум другим радикальным центрам (Рисунок **35**). Из таблицы **16** видно, что параметры обменного взаимодействия между вердазильным остовом и нитронилнитроксильным фрагментом (J_1 – J_3) близки, ферромагнитны и средние по величине (в диапазоне 9–18 см⁻¹ для CASSCF(10,10)/NEVPT2). Отметим, что вычисления с использованием BS-DFT значительно переоценивают J -параметры (56–116 см⁻¹). Обменные взаимодействия между нитронилнитроксильными фрагментами оказались довольно слабыми (–0.3 см⁻¹) и ими можно пренебречь при моделировании экспериментальных данных. Энергии спиновых мультиплетов также оценивались в программе PH1 с использованием рассчитанных значений J_1 – J_3 . Как следует из таблицы **15**, эти энергии оказались близки к полученным с помощью NEVPT2, что указывает на согласованность этих двух подходов.

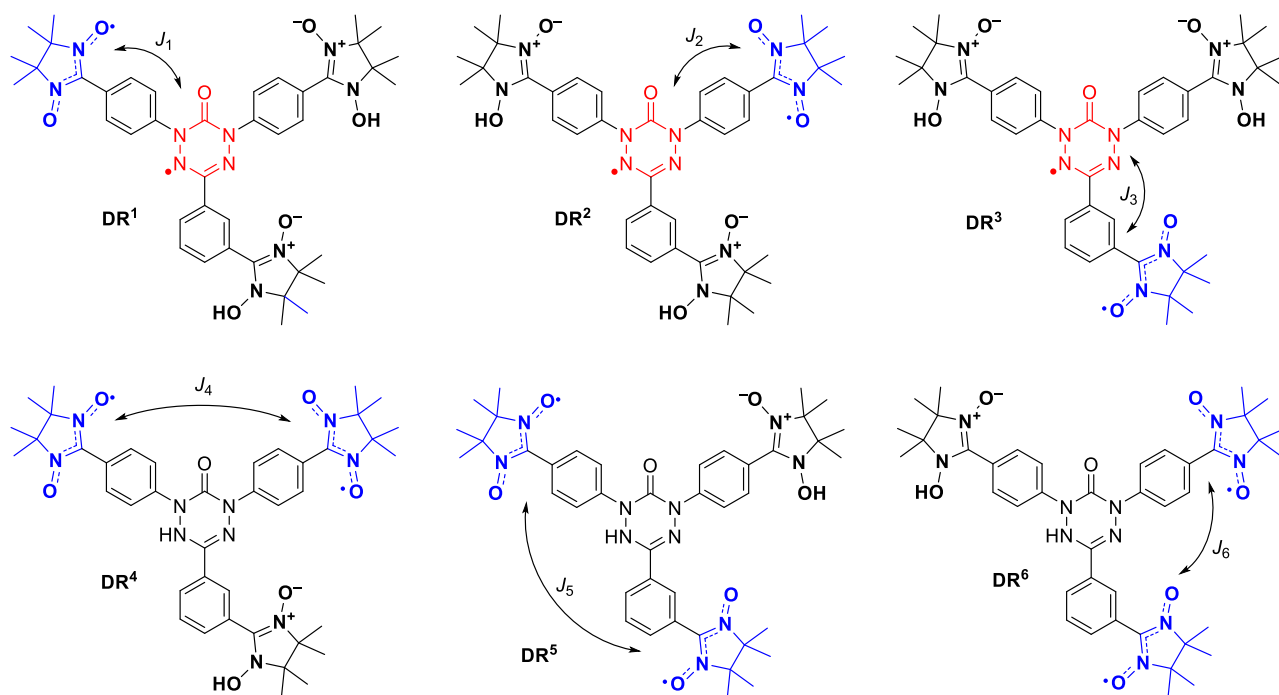


Рисунок 35. Обменные взаимодействия в бирадикалах, полученных путем добавления двух атомов водорода к тетрадикалу **60**.

Таблица 16. Параметры обменного взаимодействия (J_i) для модельных бирадикалов (Рисунок 35), рассчитанные разными способами.

J, cm^{-1}	BS-B3LYP	CASSCF(2,2)	NEVPT2(2,2)	CASSCF(10,10)	NEVPT2(10,10)
J_1	95.3	15.6	14.2	10.2	14.2
J_2	115.5	15.8	15.3	12.6	17.6
J_3	55.8	4.7	4.1	8.4	9.4
J_4	-1.09	0.0	-0.1	0.0	-0.3
J_5	-0.18	0.0	0.0	0.0	-0.3
J_6	0.01	0.0	-0.1	0.0	-0.2

Таким образом, температурная зависимость магнитной восприимчивости (χT от T) (Рисунок 34) была аппроксимирована с использованием переменных параметров J_1 , J_2 , и J_3 , описывающих внутримолекулярные обменные взаимодействия, параметра среднего поля zJ' , отвечающего за межмолекулярные взаимодействия, а также g -фактора. Отметим, что все процедуры моделирования приводили к равенству $J_1 = J_3$. При этом, наилучшее соответствие экспериментальным данным было достигнуто при следующих четырех параметрах: $J_1 = J_3 = 16.2 \pm 0.5$, $J_2 = 53.3 \pm 4.2$, $zJ' = 0.035 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ и

$g = 1.996 \pm 0.006$. Экспериментальные параметры J_1 и J_3 хорошо согласуются с высокоточными расчетами (14.2 и 9.4 см^{-1} , соответственно). Однако, Экспериментальное значение J_2 в три раза превышает предсказанное (17.6 см^{-1}), приводя к доминированию этого канала внутримолекулярных ферромагнитных взаимодействий. С использованием указанных J -параметров были оценены энергии низколежащих мультиплетов, значения которых оказались существенно больше значений, предсказанных методами высокоточных расчетов (Таблица 15).

Для подтверждения основного квинтетного состояния тетрадикала **60**, были зарегистрированы зависимости намагниченности парамагнетика от прикладываемого магнитного поля при криогенных температурах. Из рисунка **36a** видно, что при 2 К и сильном магнитном поле (70 кОе) значение намагниченности близко к $4\mu_B$, что указывает на квинтетное основное состояние ($S = 2$) тетрадикала **60**. Более того, кривые намагниченности в температурном диапазоне 2–6 К (Рисунок **36b**) даже превышают функцию Бриллюэна для спина $S = 2$ и больше соответствуют $S = 3$ (при 2 К) и $S = 5/2$ (при 4 и 6 К). Такое превышение эффективного значения S хорошо согласуется с межмолекулярным ферромагнитным обменным взаимодействием, предсказанным на уровне BS-DFT.

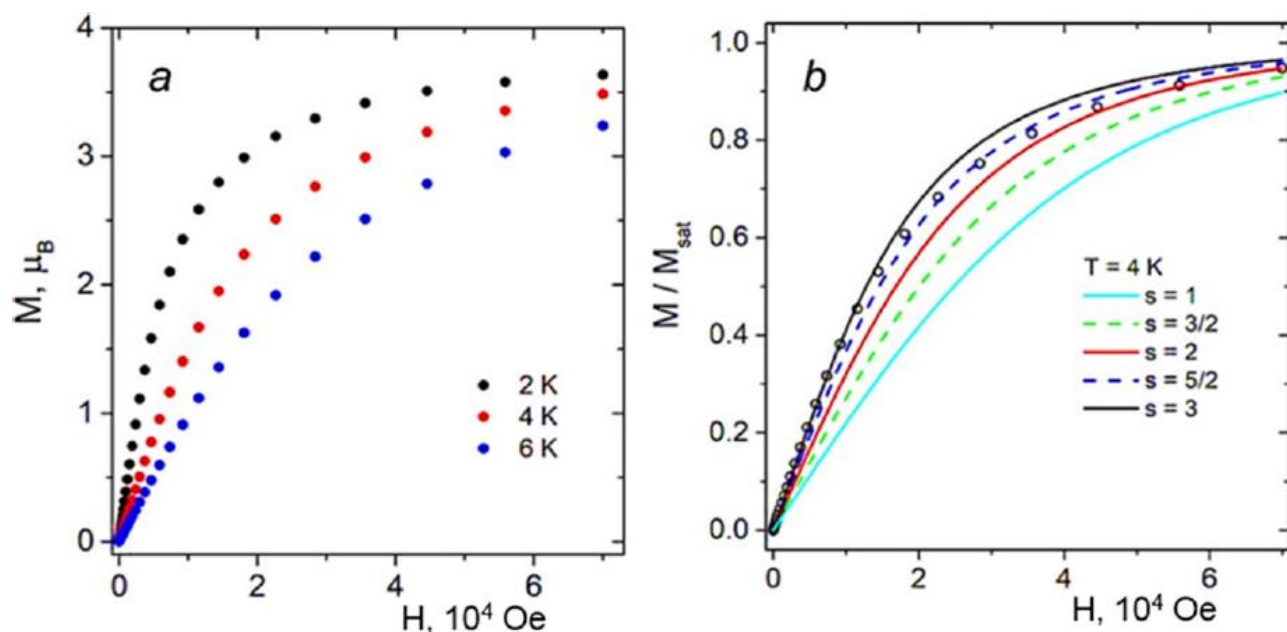


Рисунок 36. Зависимости намагниченности тетрадикала **60** от величины напряженности магнитного поля при 2 К, 4 К и 6 К (а).

Зависимости намагниченности (круглые точки) при 4 К и функции Бриллюэна для $S = 1$ (лазурная сплошная кривая), $S = 3/2$ (зеленая штриховая кривая), $S = 2$ (красная сплошная кривая), $S = 5/2$ (синяя штриховая кривая), $S = 3$ (черная сплошная кривая) (б).

Магнитные характеристики тетрадикала **60** в растворе были изучены методом Эванса [90]. Для этого регистрировали спектр ЯМР ^1H (300.1 МГц) раствора $^i\text{BuOH}$ (3 об.%) в CD_2Cl_2 , содержащего парамагнетик **60**, в температурном диапазоне от +30 до -90 °С (Рисунок 37).^{*} При этом, при охлаждении смеси происходит значительное увеличение магнитной восприимчивости тетрадикала, вследствие чего наблюдается сдвиг сигнала протонов метильных групп *трет*-бутанола в слабое поле, а также его уширение (температурное влияние на химсдвиг учтено и скорректировано) (Рисунок 38).

^{*} Автор выражает благодарность к.х.н. Новикову Р.А. (ИОХ РАН) за регистрацию спектров ЯМР.

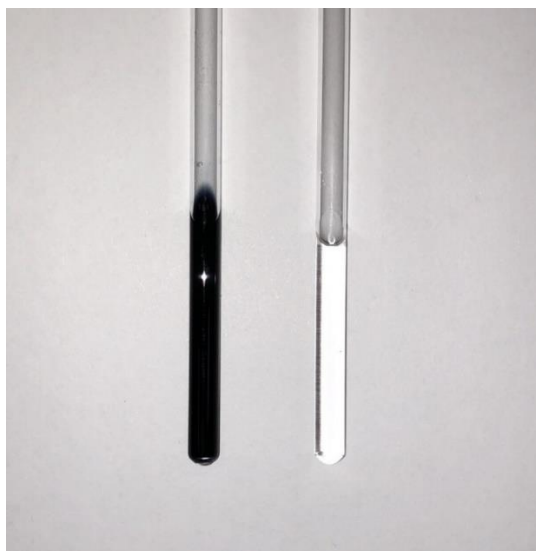


Рисунок 37. Фотография ампул ЯМР, заполненных раствором 3 об.% ${}^1\text{BuOH}$ в CD_2Cl_2 (справа) и раствором тетрарадикала **60** (8 мг/мл) с 3 об.% ${}^1\text{BuOH}$ в CD_2Cl_2 (слева).

${}^1\text{BuOH}$ в CD_2Cl_2 (3 об. %)
Тетрарадикал **60** (4.0 мг в 0.5 мл)

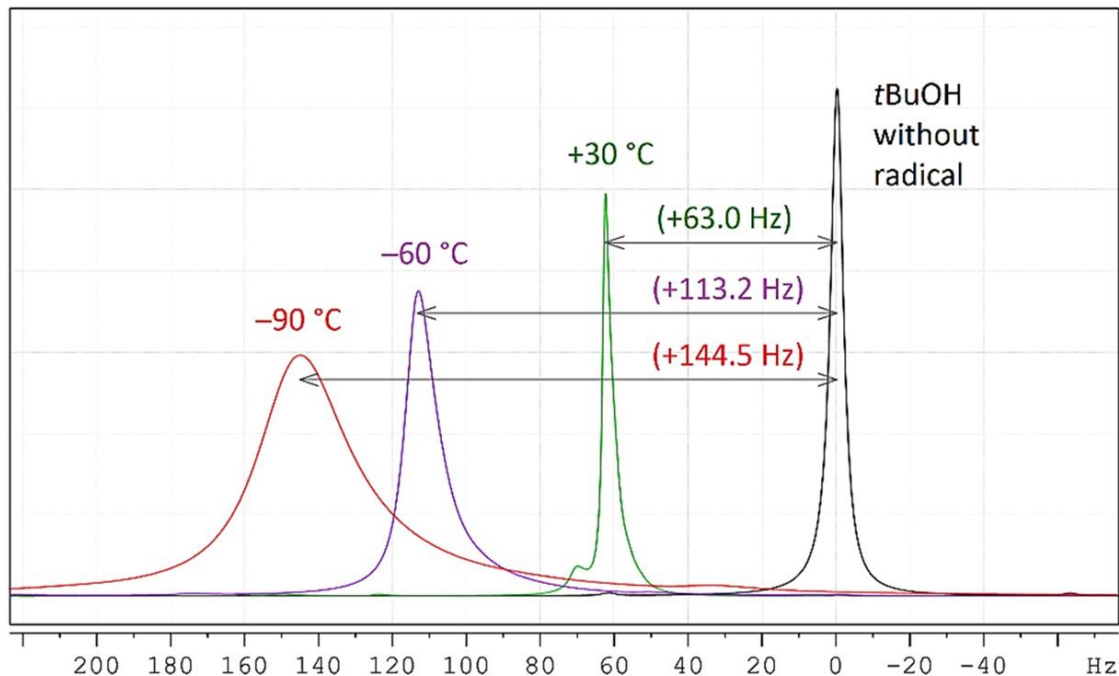


Рисунок 38. Изменение химсдвига сигнала $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ группы *tert*-бутанола в 8 мг/мл растворе тетрарадикала **60** в CD_2Cl_2 с 3 об.% ${}^1\text{BuOH}$ относительно референсного сигнала раствора 3 об.% ${}^1\text{BuOH}$ в CD_2Cl_2 при температурах +30 °C (зеленый), -60 °C (фиолетовый) и -90 °C (красный).

Когда приложенное магнитное поле параллельно оси образца, молярная восприимчивость растворенного парамагнетика χ_M^p ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) описывается выражением $\chi_M^p = \frac{3\Delta f M}{4\pi f C} + \chi_0 M + \chi_0 M \frac{(d_0 - d_S)}{C} - \chi_M^{dia}$, где Δf – химсдвиг сигнала, измеренный в Гц, относительно референсного раствора; M – молярная масса парамагнетика ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$); f – действующая частота ЯМР спектрометра (Гц), C – концентрация растворенного радикала ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$); χ_0 – массовая восприимчивость чистого растворителя ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$); d_0 и d_S – плотности чистого растворителя и раствора, соответственно; а χ_M^{dia} – диамагнитный вклад соединения [91]. Для малых молекул и низких концентраций диамагнитным вкладом можно пренебречь, а третье слагаемое компенсирует второе, то итоговое уравнение имеет вид $\chi_M^p = \frac{3\Delta f M}{4\pi f C}$. Используя $M = 792.90 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $f = 3.001 \cdot 10^8 \text{ Гц}$, $C = 8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (в 0.5 мл $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + {}^4\text{BuOH}$), соответствующую температуру и химсдвиг Δf были получены значения $\chi_M^p T$ для тетрарадикала **60** (Таблица 17). Как следует из приведенных данных значение $\chi_M^p T$ возрастает с понижением температуры, начиная от $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 303 К и достигая $2.1 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 183 К, что подтверждает наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена между спиновыми центрами.

Таблица 17. Параметры и измеренные значения $\chi_M^p T$ для тетрарадикала **60** в растворе CD_2Cl_2 при разных температурах.

T	C	Δf	$\chi_M^p T$ ($\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$)
+30 °C (303 K)	$8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	+63.0 Hz	1.5
-60 °C (213 K)	$8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	+113.2 Hz	1.9
-90 °C (183 K)	$8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	+144.5 Hz	2.1

Таким образом, используя два независимых метода (метод Эванса и SQUID-магнетометрия), были измерены значения $\chi_M^p T$ для тетрарадикала **60**. Различия между значениями $\chi_M^p T$ в растворе и в твердом состоянии могут быть обусловлены локальным изменением геометрии парамагнетика, существованием межмолекулярных взаимодействий в твердом теле, а также пренебрежением вкладом в восприимчивость чистого растворителя и диамагнитным вкладом тетрарадикала.

Электрохимические параметры процессов окисления и восстановления тетрарадикала **60** были определены с помощью циклической вольтамперометрии в растворе $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в ацетонитриле. Окислительная кривая парамагнетика содержит два пика при потенциалах 0.83 (I) и 1.22 В (II) относительно пары Ag/AgCl. На восстановительной кривой имеется четыре пика при потенциалах -0.39 (III), -1.06 (IV), -1.82 (V) и -2.36 В (VI) относительно пары Ag/AgCl (Рисунок **39**). Для интерпретации волн, соответствующих окислению/восстановлению вердазильного фрагмента, были также получены ЦВА-кривые для соответствующего вердазильного трииодида и сопоставлены с аналогичными кривыми для тетрарадикала **60**. Из полученных данных следует, что волна окисления II и волна восстановления III соответствуют вердазильному фрагменту. Косвенным подтверждением этого может служить тот факт, что токи в указанных выше волнах окисления и восстановления сравнимы по величине и примерно в три раза меньше тока в волне I, соответствующей окислению нитронилнитроксильных фрагментов в тетрарадикале.

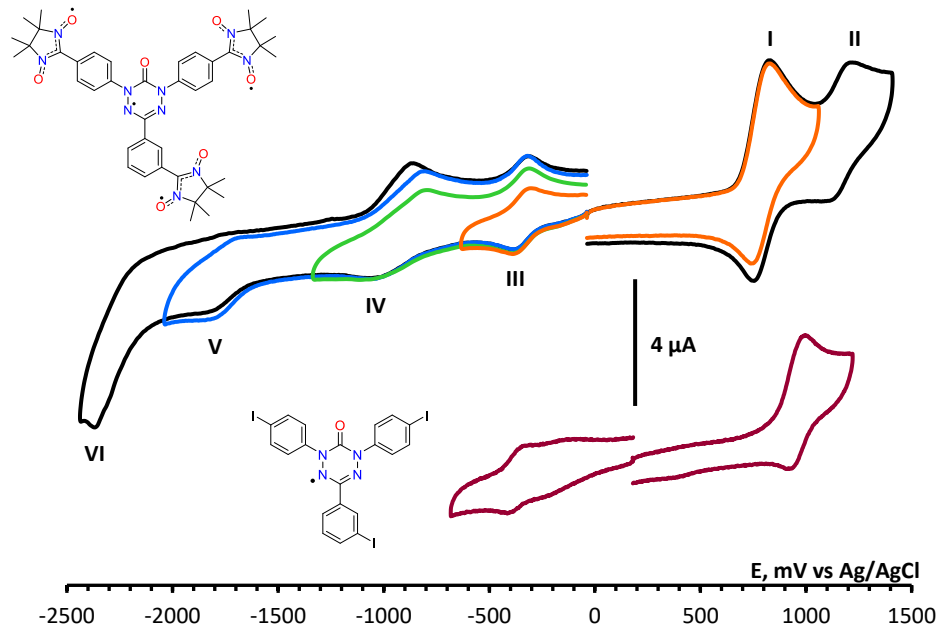


Рисунок 39. Кривые ЦВА для раствора тетрарадикала **60** ($2.5 \cdot 10^{-4}$ M) в 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Оранжевая, зеленая и синяя кривые показывают квазиобратимое поведение пиков I, IV и V и обратимое поведение пика III (вверху). Кривые ЦВА для процессов окисления и восстановления вердазильного трииодида ($2.5 \cdot 10^{-4}$ M) в 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ при скорости развертки потенциала 0.1 В/с (внизу).

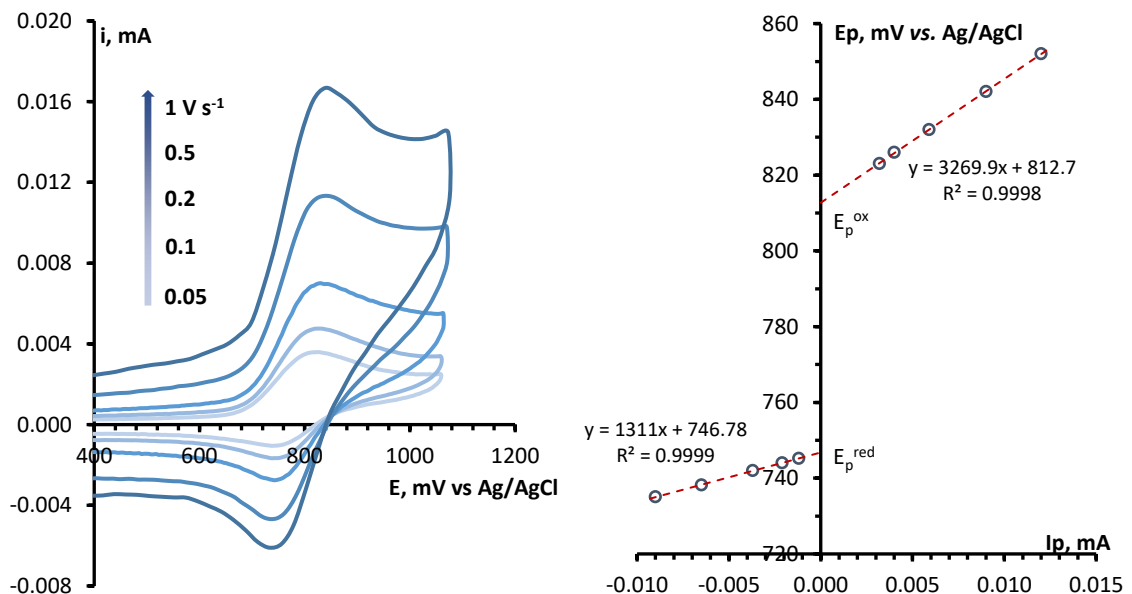


Рисунок 40. Кривые ЦВА для окислительного процесса I для тетрарадикала **60** при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева).

Зависимости потенциалов пиков окисления и ответных пиков восстановления от силы тока (справа).

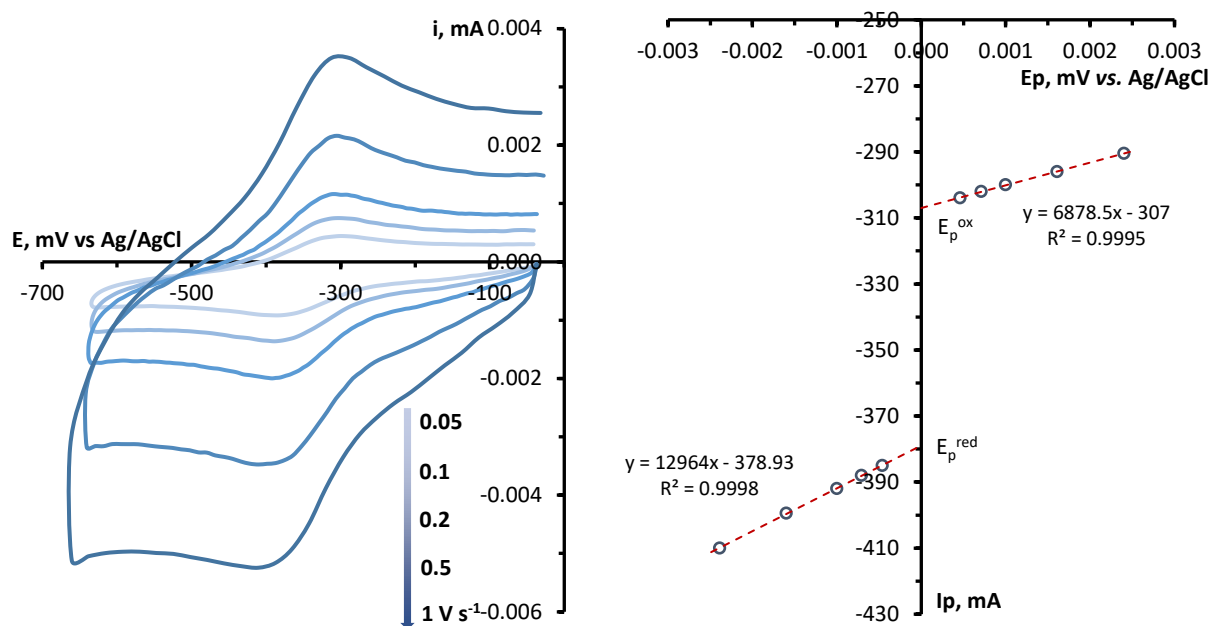


Рисунок 41. Кривые ЦВА для восстановительного процесса III для тетрадикала **60** при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева).

Зависимости потенциалов пиков восстановления и ответных пиков восстановления от силы тока (справа).

Термогравиметрический анализ поликристаллов тетрадикала **60** в атмосфере аргона показал, что после потери остаточных молекул растворителя (~ 5% по массе), парамагнетик начинает разлагаться при ~ 125 °С (Рисунок 42), что лишь немногим ниже чем начальная температура разложения для трирадикала **36** (~ 140 °С) [35].

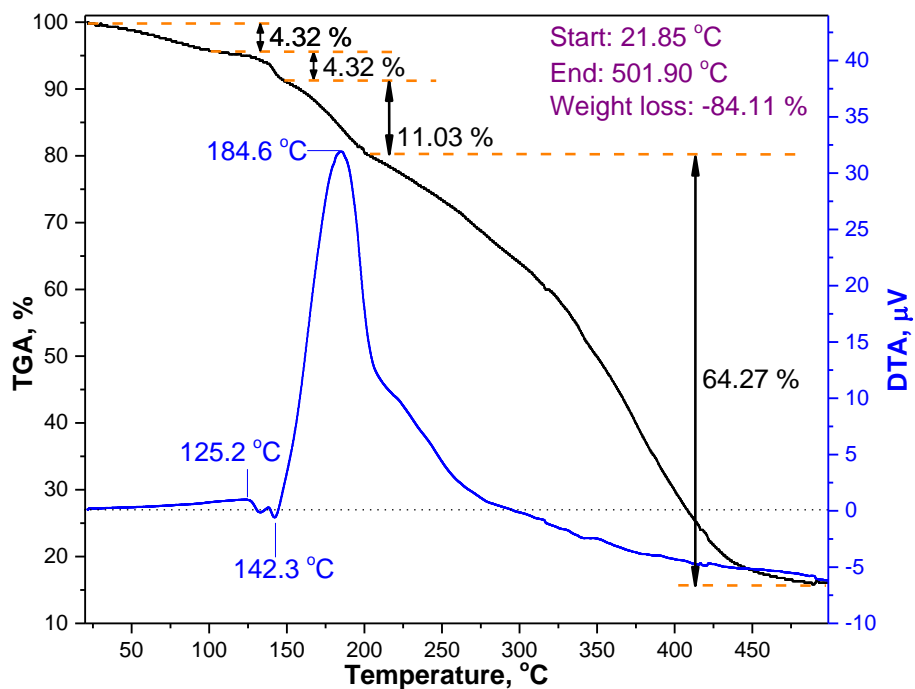


Рисунок 42. Кривые ТГА и ДТА для поликристаллов тетраадикала **60** в диапазоне 25–500 °С и при скорости нагрева 10 °С/мин.

Результаты данного исследования опубликованы в рецензируемом научном издании *Journal of the American Chemical Society* [92].

2.5.2 Синтез, строение и свойства триазилилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала

Триазилилзамещенный нитронилнитроксил **61** был синтезирован из соответствующего трииодида путем кросс-сочетания с использованием 3.5 эквивалентов золотоорганического производного NN–AuPPh₃ в условиях палладиевого катализа (Pd₂dba₃·CHCl₃/MeCgPPh (1:4)) в толуоле при комнатной температуре (Схема 31). Аналитически чистые монокристаллические фазы тетрарадикала **61** были получены при медленном испарении системы растворителей CH₂Cl₂/н-гептан при 5 °С в течение нескольких дней.

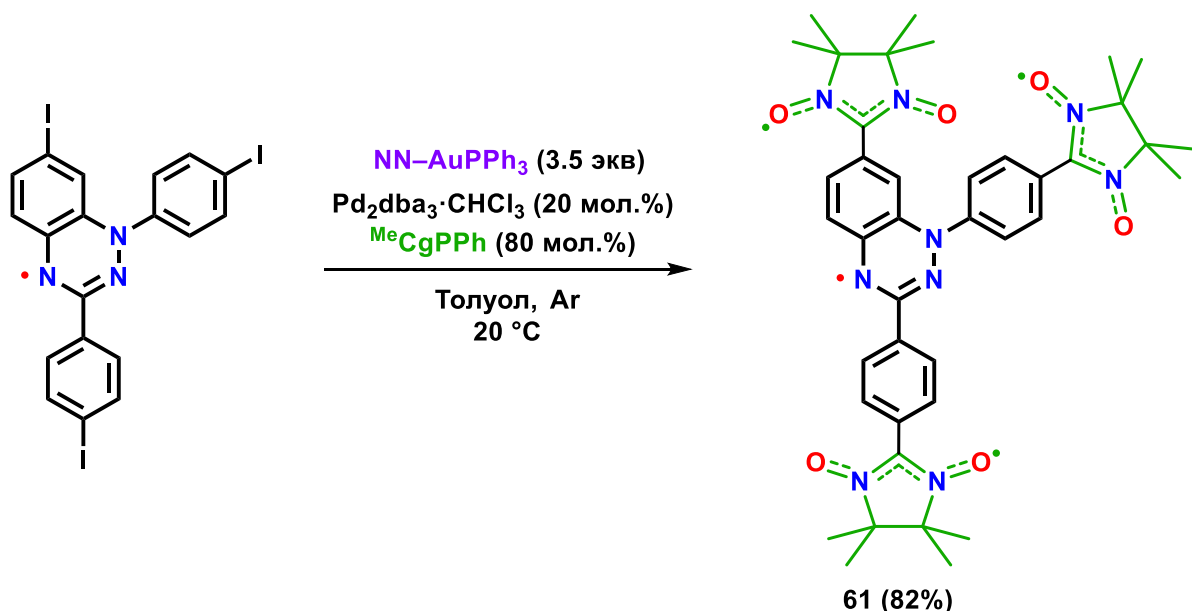


Схема 31. Получение высокоспинового триазилилзамещенного нитронилнитроксильного тетрарадикала.

Проведенный рентгеноструктурный анализ* кристаллов тетрарадикала **61** показал, что он кристаллизуется в виде сольвата **61**·CH₂Cl₂ в моноклинной пространственной группе P2₁/c (Рисунок 43 и 44а). Длины связей N–O нитронилнитроксильного фрагмента находятся в диапазоне 1.263(4)–1.284(5) Å; в триазилильном цикле длины всех связей занимают промежуточное положение между двойной и одинарной. Внутримолекулярные расстояния O...O превышают

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

6 Å. Нитронилнитроксильные фрагменты А и В, так же как и бензольное кольцо В, практически копланарны с π -системой 1,2,4-бензотриазинильного радикала (Рисунок 44b); в тетрарадикале **61** двугранные углы N(2A)C(11A)C(12A)C(13A), N(1)C(2)C(15B)C(14B) и N(9B)C(11B)C(12B)C(13B) не превышают 15° (Таблица 18). В то же время нитронилнитроксильный фрагмент С образует угол $\sim 60^\circ$ с плоскостью 1,2,4-бензотриазинильного цикла.

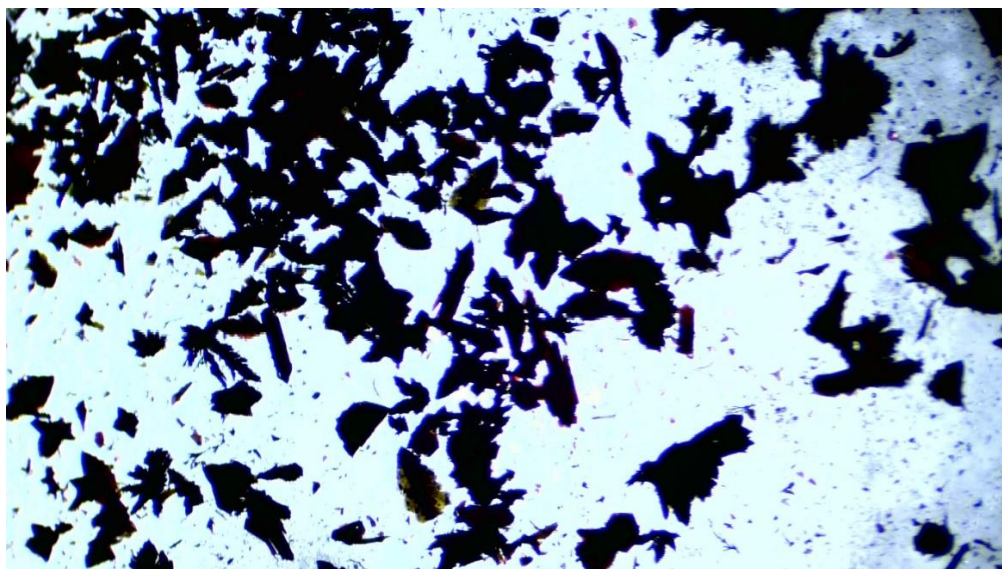


Рисунок 43. Изображения монокристаллов тетрарадикала **61**, полученные с помощью оптического микроскопа.

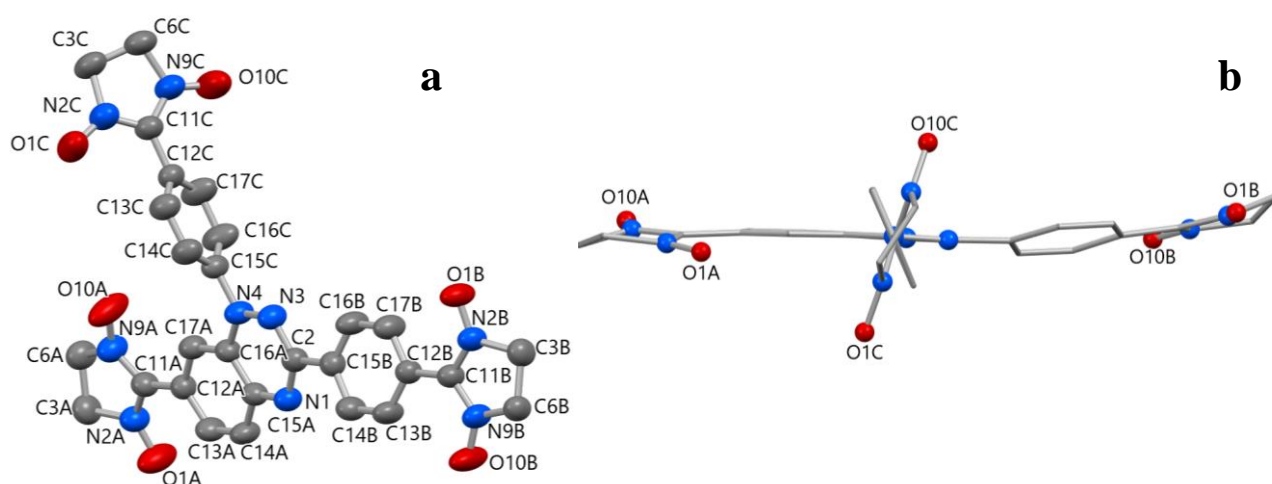


Рисунок 44. ORTEP-изображение молекулярной структуры тетрарадикала **61** (атомы Н и CH_3 группы опущены).

Таблица 18. Избранные длины связей, двугранные углы и контакты в кристаллах тетрадикала **61**.

Связь	d, Å	Связь	d, Å
O(1A)–N(2A)	1.263(4)	N(1)–C(15A)	1.356(4)
N(9A)–O(10A)	1.281(4)	N(1)–C(2)	1.347(4)
O(1B)–N(2B)	1.276(4)	C(2)–N(3)	1.336(4)
N(9B)–O(10B)	1.283(4)	N(3)–N(4)	1.363(4)
O(1C)–N(2C)	1.284(5)	N(4)–C(16A)	1.398(4)
N(9C)–O(10C)	1.278(5)	C(15A)–C(16A)	1.412(5)
		C(2)–C(15B)	1.482(5)
		N(4)–C(15C)	1.429(4)
Двугранный угол	ω, °	Контакты ^a	d, Å
N(9B)C(11B)C(12B)C(13B)	6.4(3)	O(1A)···O(1B)	3.698(5)
N(2A)C(11A)C(12A)C(13A)	–7.0(7)	O(1B)···N(1A)	3.751(5)
N(1)C(2)C(15B)C(14B)	–15.0(6)	N(2B)···O(1A)	3.522(5)
N(2C)C(11C)C(12C)C(13C)	–40.8(6)	N(4)···O(10C)	3.630(5)
N(3)N(4)C(15C)C(14C)	–61.5(5)		
N(2B)C(11B)C(12B)C(13B)	–176.4(4)		

^a Короткие межмолекулярные контакты.

Межмолекулярные расстояния между парамагнитными центрами, а именно атомами N, C и O нитронилнитроксильных фрагментов и атомами N триазинильной π-системы превышают 3.5 Å. Самыми короткими из них, показанными на рисунке 45, служат межмолекулярные расстояния N(4)···O(10C') и O(1A)···N(2B'), равные 3.630(5) и 3.522(5) Å, соответственно. При этом, O(1A)···N(2B') – кратчайшее расстояние между атомами соседних групп O(1A)–N(2A) и O(1B)–N(2B), расположенных в параллельных плоскостях, но под углом ~ 40° друг к другу.

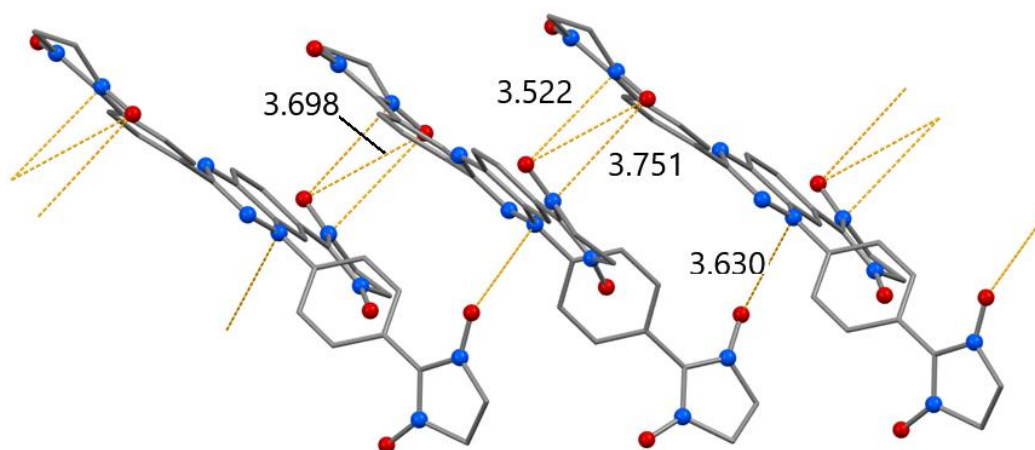


Рисунок 45. Кратчайшие межмолекулярные расстояния N...O в монокристалле тетрадикала **61**.

На рисунке 46 изображен спектр стационарного ЭПР, записанный для парамагнетика **61** в растворе толуола при комнатной температуре. Полученная кривая представляет собой одиночную линию без разрешенной тонкой структуры. Для сравнения, на рисунке 46 также представлен спектр ЭПР вердазилзамещенного нитронилнитроксильного трирадикала **36**, полученный ранее в аналогичных условиях [35].

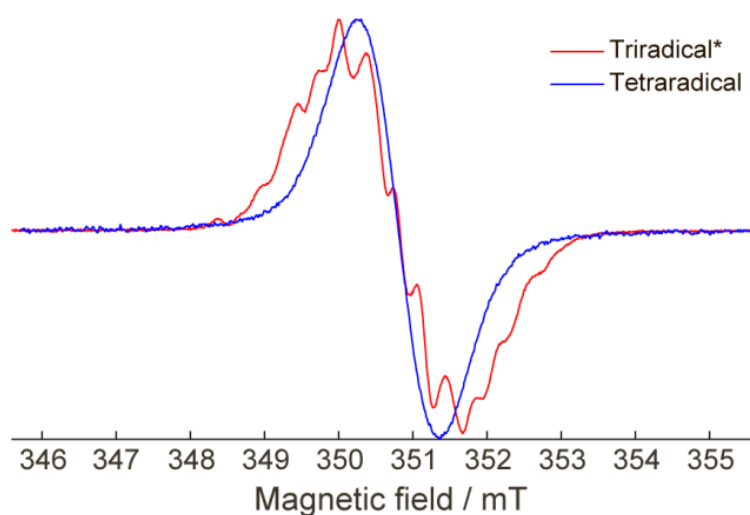


Рисунок 46. Спектр ЭПР толуольного раствора тетрадикала **61**, зарегистрированный при комнатной температуре (синий), а также для сравнения спектр трирадикала **36** (красная) [35].

Отметим, что для полирадикалов, состоящих из аналогичных монадирадикальных звеньев, можно ожидать, что с увеличением числа обменно-связанных спиновых центров будут пропорционально уменьшаться эффективные константы СТВ, как это показано, в частности, в работах [35] и [36] для ряда монадирадикал–бирадикал–трирадикал. Кроме того, ширина линии в спектре ЭПР тетрарадикала **61** меньше чем для сравниваемого трирадикала **36**. Таким образом, совокупность этих тенденций для тетрарадикала **61** в настоящей работе подтверждает наличие в молекуле четырех обменно-связанных электронных спинов.

Для тетрарадикала **61** также были зарегистрированы спектры стационарного ЭПР в толуольной матрице в диапазоне температур 6–80 К, получение которых оказалось проблематичным из-за длительной электронной спиновой релаксации, приводящей к микроволновому насыщению и искажению формы линий. Однако, спектры импульсного ЭПР, полученные с помощью затухания свободной индукции, удалось зарегистрировать (Рисунок 47).

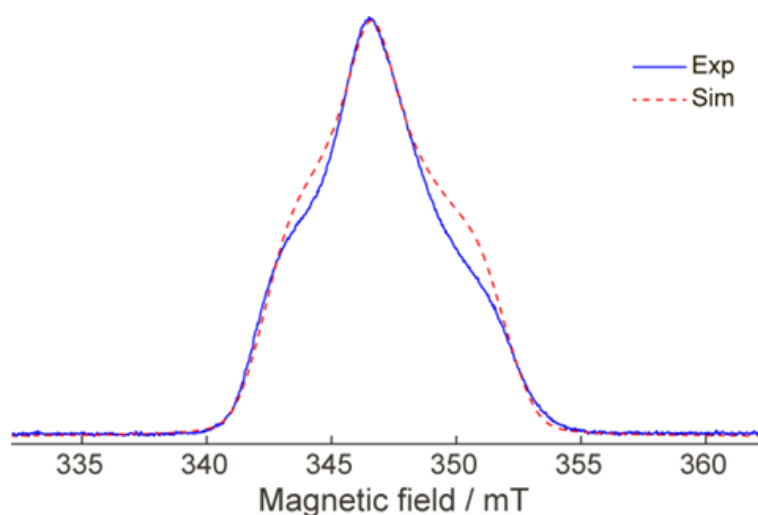


Рисунок 47. Спектр ЭПР тетрарадикала **61**, полученный с помощью затухания свободной индукции в матрице толуола при 40 К (синий), и соответствующая моделированная кривая в приближении спинового состояния $S = 1$ (красная пунктирная).

Отметим, что в спектре ЭПР тетрарадикала **61** не наблюдается значительных изменений в пределах диапазона $T = 6-80$ К (Рисунок **48**), а происходят лишь только незначительные колебания относительных интенсивностей между глобальным максимумом и плечами. Поэтому, наиболее вероятно, что в данном диапазоне температур мы наблюдаем одно и то же спиновое состояние. Спектр можно смоделировать триплетным состоянием ($S = 1$) с параметром расщепления в нулевом поле $D = 5$ мТл ($E/D = 0.33$) и аксиальным g -тензором ($g_{\parallel} = 2.003$, $g_{\perp} = 2.009$). Небольшое расхождение в интенсивности боковых плеч моделированной кривой с экспериментальной, вероятно, связано с ориентационно-зависимой поперечной спиновой релаксацией, что также соответствует аналогичным температурным спектральным изменениям, показанным на рисунке **48**. Наблюдаемое триплетное состояние соответствует основному состоянию тетрарадикала **61** в соответствии с квантово-химическими расчетами. Тем не менее, близлежащее возбужденное квинтетное состояние не проявлялось в спектрах ЭПР, хотя оно также должно быть заселено в значительной степени в обсуждаемом температурном диапазоне. Наиболее вероятно, квинтетное состояние необнаружимо в спектрах ЭПР, зарегистрированных с помощью затухания свободной индукции, из-за более быстрой релаксации электронного спина по сравнению с триплетным состоянием $S = 1$. Отметим, что уменьшение времен спиновой релаксации с увеличением числа неспаренных электронов представляет собой хорошо известную и ожидаемую тенденцию [93]. Таким образом, совокупность спектров ЭПР в растворе и в матричном состоянии позволила подтвердить наличие четырех неспаренных электронных спинов в молекуле и наблюдать основное триплетное состояние тетрарадикала **61**.

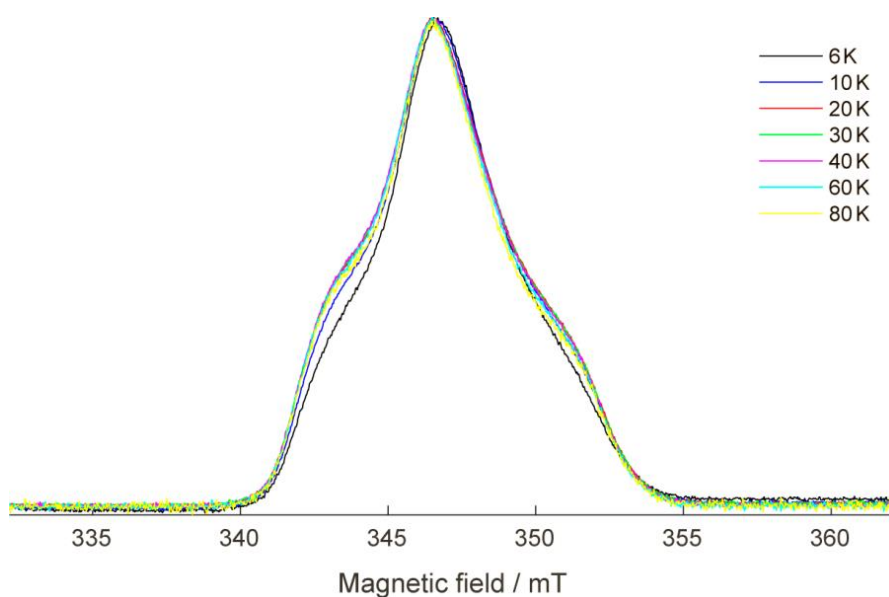


Рисунок 48. Спектры ЭПР тетрадикала **61**, полученные с помощью затухания свободной индукции в матрице толуола в диапазоне 6–80 К.

Магнитные свойства полученных поликристаллических образцов тетрадикала **61** были экспериментально исследованы с помощью SQUID-магнетометрии в интервале температур 2–300 К. Так, при 300 К величина магнитной восприимчивости помноженной на температуру (χT) оказалась равной $1.64 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что находится в диапазоне между теоретическим значением в $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для четырех невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и $1.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ и одного парамагнитного центра со спином $S = 1$. Такое поведение служит признаком наличия одного довольно сильного ферромагнитного обменного взаимодействия и двух более слабых взаимодействий. При охлаждении образца величина χT снижается монотонно, достигая $1.50 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 70 К, а затем уменьшается более быстро до значения в $0.42 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (Рисунок 49). Последнее значение может указывать на близость триплетного ($\chi T = 1.0$) и синглетного состояний тетрадикала, хотя и межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия также могут снижать значение χT при низких температурах.

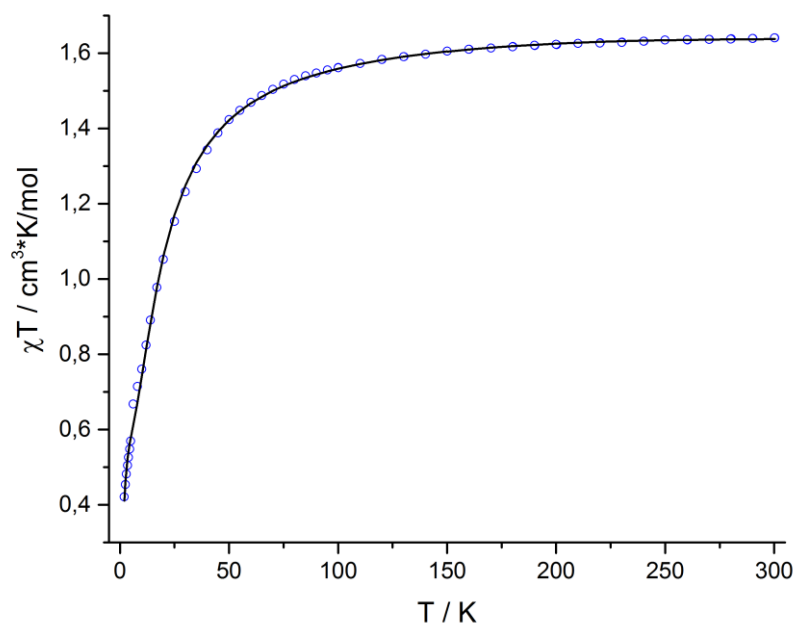


Рисунок 49. Экспериментальная температурная зависимость величины χT для поликристаллической фазы тетрарадикала **61**, измеренная в поле 5 кОе (○).

Обменные взаимодействия в тетрарадикале **61** были изучены методами квантовой химии. Показано, что данный парамагнетик имеет шесть спиновых мультиплетов – одно квинтетное состояние, три триплетных и два синглетных состояния, обусловленных обменными взаимодействиями между четырьмя радикальными центрами. Энергии этих мультиплетов рассчитывались на уровне SA-CASSCF(12,12)/NEVPT2/def2-TZVP. Так, в соответствии с полученными данными, триплетное состояние тетрарадикала **61** служит основным, а высокоспиновое квинтетное первым возбужденным, за которым далее следует синглетное состояние (Таблица 19).

Таблица 19. Относительные энергии (E , см^{-1}) и мультиплетности низкоэнергетических спиновых состояний тетрадикала **61**, рассчитанные на уровне CASSCF(12,12)/NEVPT2/def2-TZVP; а также оцененные в программе PH1, с использованием J -параметров, рассчитанных на уровне CASSCF(10,10)/NEVPT2/def2-TZVP или с использованием экспериментальных параметров J .

2S+1	E , см^{-1}	2S+1	Оценка с использованием рассчитанных J -параметров		2S+1	Оценка с использованием экспериментальных
			$J_1 - J_3$	$J_1 - J_6$		$J_1 - J_3$
3	0	3	0	0	3	0
5	7.0	1	12.2	12.0	1	5.1
1	23.2	5	24.9	27.3	5	21.3
3	30.6	3	37.8	39.1	3	26.6
3	540.2	1	517.0	518.3	3	506.4
1	540.7	3	517.7	518.5	1	506.6

Для лучшего понимания природы магнитных взаимодействий в тетрадикале **61** были рассчитаны параметры обменного взаимодействия ($\hat{H}_{ij} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$) для модельных бирадикалов, полученных добавлением атомов водорода к двум радикальным центрам на уровне CASSCF и CASSCF/NEVPT2, а также с использованием неограниченного по спину подхода с нарушением симметрии (BS-DFT) (Рисунок 50). Представленные в таблице 20 результаты вычислений предсказывают одинаковый знак параметров J , однако данные BS-DFT дают значительно переоцененные абсолютные значения обменных параметров. Из полученных данных также видно, что обменные взаимодействия между нитронилнитроксильными фрагментами ($J_4 - J_6$) малы и ими можно пренебречь. В свою очередь, абсолютные значения $J_1 - J_3$ сильно отличаются и, как можно заметить, взаимодействие J_1 действительно сильное ($2J_1/k_B = 713$ К), что объясняет значительное превышение теоретической величины χ_T при 300 К для четырех невзаимодействующих спинов 1/2. Большое положительное значение параметра J_1

объясняется механизмом МакКоннела [94] поскольку радикальные фрагменты связаны С–С связями в которых атом углерода нитронилнитроксильного фрагмента имеет значительную отрицательную спиновую плотность (-0.19), а углеродный атом триазиинильного цикла весомую положительную спиновую плотность (0.11). Отличие знаков J_2 и J_3 можно объяснить разным расположением радикальных центров, так, сочленение, приводящее к взаимодействию J_2 , имеет топологию тетраметилэтана, а J_3 – триметилметана, для которых характерен антиферромагнитный и ферромагнитный обмен, соответственно.

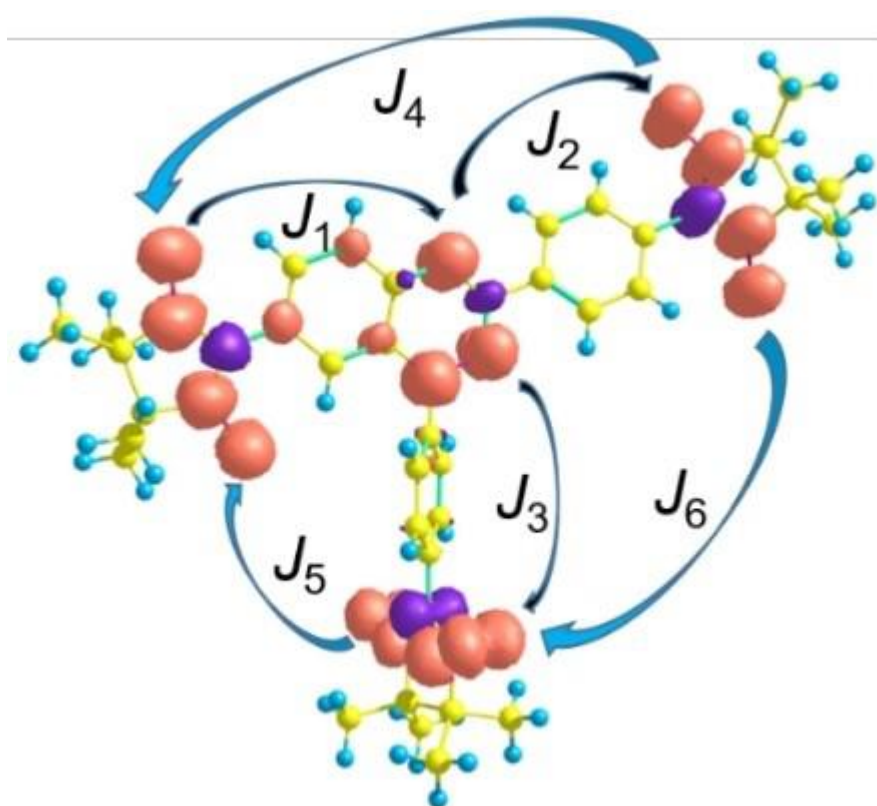


Рисунок 50. Изоповерхность спиновой плотности ($|\rho| = 0.0078$ а.е.), рассчитанная на уровне UB3LYP/def2-TZVP для квинтетного спинового состояния тетрарадикала **61**. Стрелками обозначены обменные взаимодействия между радикальными центрами.

Таблица 20. Внутримолекулярные параметры обменных взаимодействий тетрадикала **61**, рассчитанные для модели бирадикалов.

J , см ⁻¹	BS-DFT	CASSCF(10,10)	CASSCF(10,10)/NEVPT2	Экспериментальные параметры
J_1	562.3	251.9	247.8	245 ± 8
J_2	-65.9	-24.1	-17.1	-14.4 ± 0.5
J_3	46.3	7.5	9.3	3.9 ± 1.1
J_4	-22.6	-1.0	-1.4	–
J_5	-0.56	-0.1	-0.4	–
J_6	0.04	0.0	-0.4	–

Используя наиболее точные значения J , рассчитанные на уровне NEVPT2 (Таблица 20) были оценены энергии низколежащих мультиплетов (Таблица 19). Видно, что эти расчеты также приводят к основному триплетному состоянию тетрадикала, и пренебрежение взаимодействиями J_4 – J_6 не оказывает заметного влияния на эти энергии. Хотя получаемые последовательности мультиплетов схожи между собой, в них наблюдается перестановка низших квинтетного и синглетного состояний.

Таким образом, температурная зависимость величины χT была аппроксимирована с использованием внутримолекулярных обменных параметров J_1 , J_2 , J_3 , а также параметра среднего поля zJ' , описывающего межмолекулярные взаимодействия. Лучшее схождение расчетных данных с экспериментальными было достигнуто при следующих параметрах $J_1 = 245 \pm 8$, $J_2 = -14.4 \pm 0.5$, $J_3 = 3.9 \pm 1.1$ см⁻¹, $zJ' = -0.76 \pm 0.03$ см⁻¹ и $g = 1.98$. Полученные значения J_1 и J_2 отлично согласуются с расчетными данными, однако, параметр J_3 имеет тот же знак, но в половину меньшую величину в сравнении с расчетами. С использованием данных значений J_1 – J_3 были рассчитаны энергии спиновых мультиплетов в программе PH (Таблица 19), результаты которых также предсказывают основное триплетное состояние тетрадикала **61** и дают последовательность мультиплетов схожую с полученной на уровне CASSCF(12,12)/NEVPT2.

Электрохимические свойства тетрадикала **61** были изучены с помощью циклической вольтамперометрии в растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ в ацетонитриле. На окислительной кривой присутствует пик при потенциале 0.45 В (I), а также последовательность двух близлежащих пиков (II–III) в диапазоне потенциалов 0.70–1.20 В, в то время как на кривой восстановления наблюдается три пика при потенциалах –0.54 (IV), –1.10 (V) и –2.61 В (VI) (Рисунок 51).

Для пиков окисления I и восстановления IV, обладающих обратными волнами, была получена последовательность кривых ЦВА при скоростях развертки потенциала в диапазоне 0.05–1.00 В/с (Рисунки 52 и 53). Пик I соответствует химически обратимому окислению тетрадикала **61**, поскольку было обнаружено, что соотношение токов обратного пика к прямому не зависит от скорости развертки потенциала и близко к 1.0 ($I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} = 0.98$). Потенциал полуволны, определенный для этого процесса, составляет 0.41 В. Восстановление тетрадикала **61** (пик IV) протекает также химически обратимо: соотношение токов обратного пика к прямому не зависит от скорости развертки потенциала и составляет 0.79. Заметную разницу между этим значением и 1.0 обусловлено сложностью с определением корректного значения фонового тока для ответного пика. Потенциал полуволны для этого процесса составляет –0.51 В.

Пики окисления II–III и восстановления V также имеют ответные волны (Рисунок 51). Тем не менее, в случае пиков II–III, степень обратимости не может быть определена из-за сложности измерения токов в каждом пике, что обусловлено перекрыванием сигналов «соседних» процессов. Для пика V, как прямая волна, так и обратная имеют сложную форму, что вероятно обусловлено протеканием по меньшей мере двух процессов с близкими потенциалами, которые невозможно дифференцировать. Также отметим, что пик восстановления VI химически необратим (Рисунок 51).

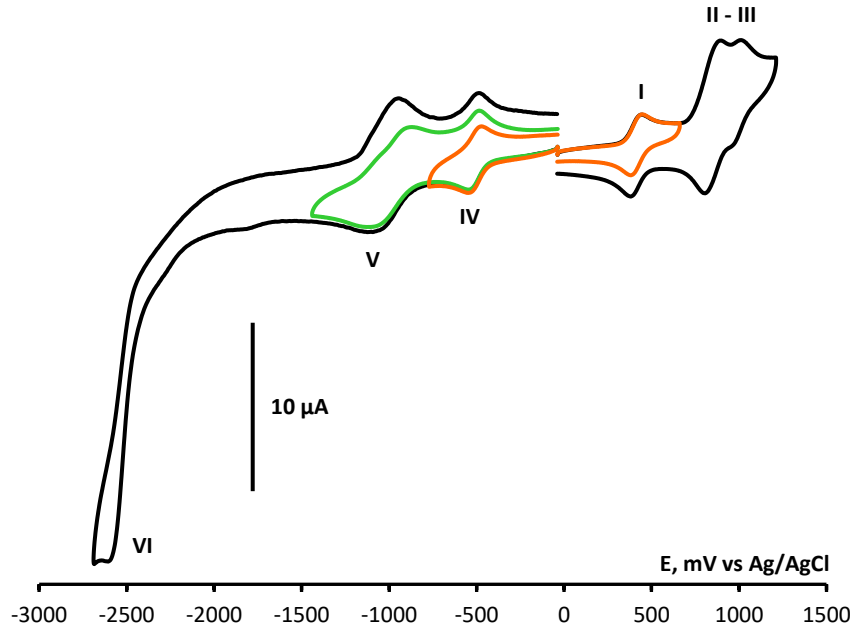


Рисунок 51. Кривые ЦВА для раствора тетрарадикала **61** ($3 \cdot 10^{-4}$ M) в 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ при скорости развертки потенциала 0.1 В/с. Оранжевая и зеленая кривые показывают обратимое/квазиобратимое поведение пиков I, IV и V.

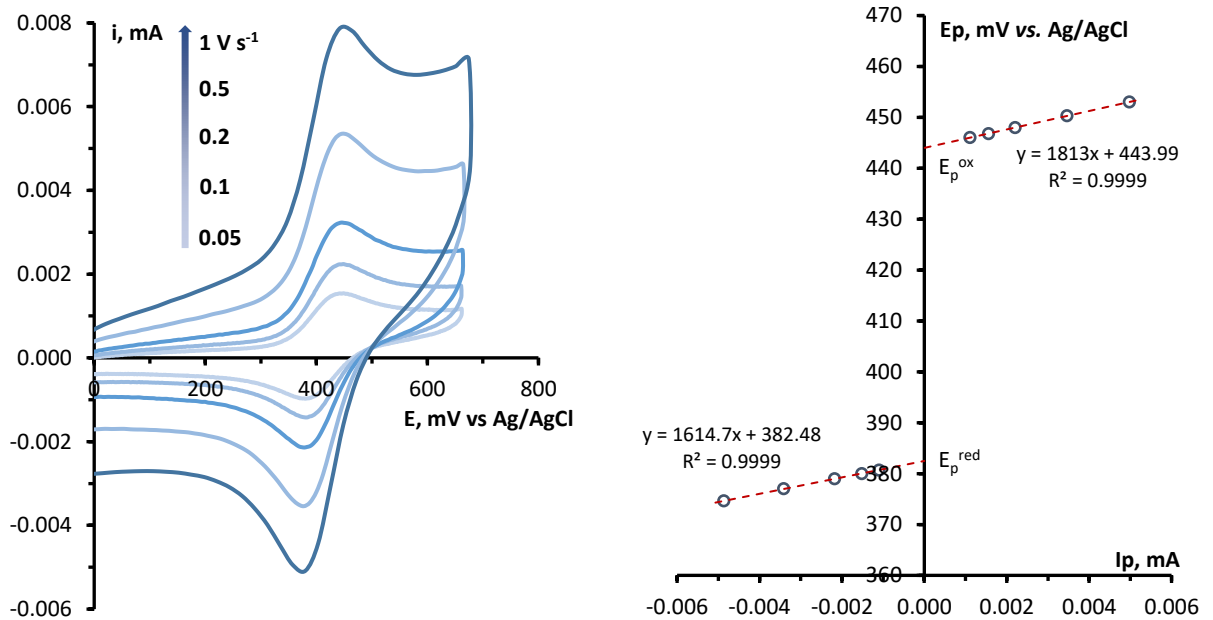


Рисунок 52. Кривые ЦВА для окислительного процесса I для тетрарадикала **61** при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева). Зависимости потенциалов пиков окисления и ответных пиков восстановления от силы тока (справа).

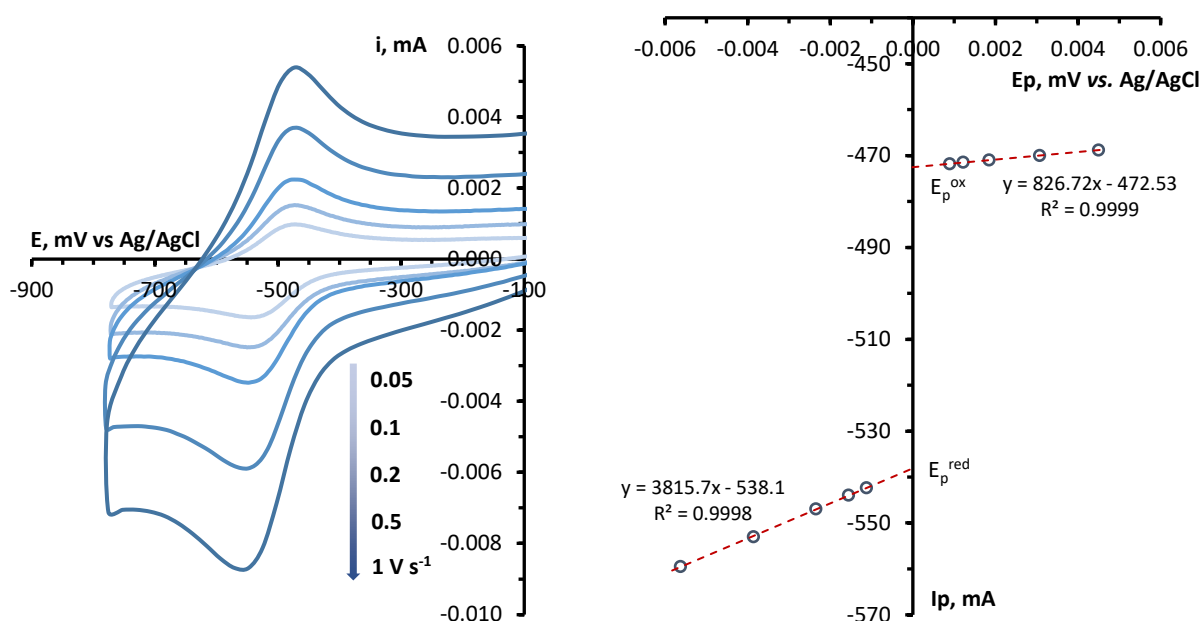


Рисунок 53. Кривые ЦВА для восстановительного процесса IV для тетрадикала **61** при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева). Зависимости потенциалов пиков восстановления и ответных пиков окисления от силы тока (справа).

Тетрадикал **61** демонстрирует высокую стабильность: его можно очищать методом колоночной хроматографии на силикагеле и хранить в комнатных условиях. Термогравиметрический анализ показал, что кристаллический образец парамагнетика **61** после потери молекул растворителя ($\sim 7\%$ по массе) начинает разлагаться при $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунки **54** и **55**), что лишь немногим ниже чем начальная температура разложения для тридикала **37** ($166 \text{ }^\circ\text{C}$) [33]. При этом наибольшая скорость потери массы для тетрадикала **61** наблюдалась при $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

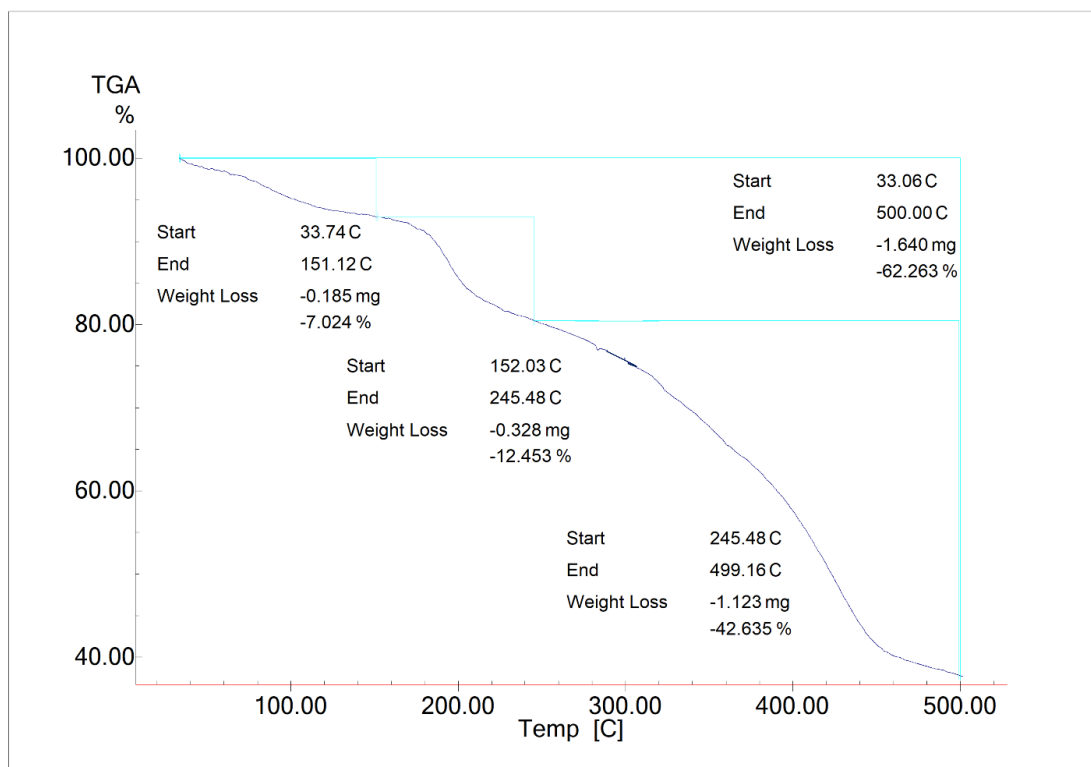


Рисунок 54. Кривая ТГА для тетрарадикала **61** в диапазоне 25–500 °С и при скорости нагрева 10 °С/мин.

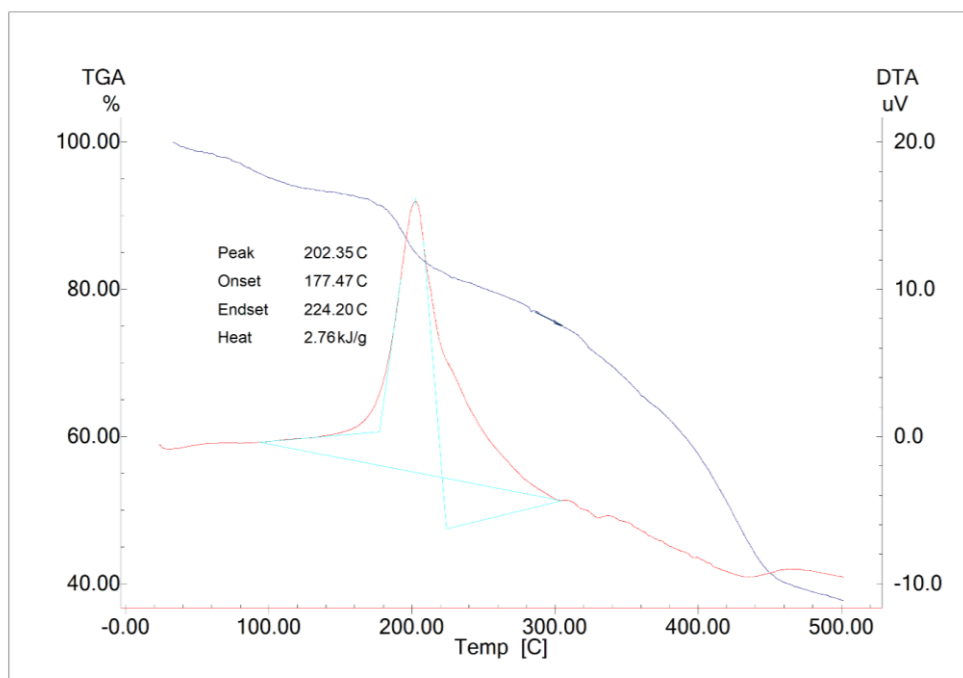


Рисунок 55. Кривые ТГА и ДТА для тетрарадикала **61** в диапазоне 25–500 °С и при скорости нагрева 10 °С/мин.

Результаты данного исследования опубликованы в рецензируемом научном издании Chemistry – A European Journal [95].

В заключение, подводя итоги выполненному исследованию, следует отметить, что нами были получены золотоорганические производные нитронилнитроксила (NN–AuL), обладающие повышенной термической устойчивостью и реакционной способностью, а также разработаны эффективные методы Pd(0)-катализируемого кросс-сочетания арил(гетероарил)галогенидов с NN–AuL. Применение этих методов впервые позволило получить стабильные при обычных условиях высокоспиновые органические тетрадикалы, в числе которых первый ферромагнитно-связанный органический тетрадикал с основным квинтетным состоянием, а также выявить присущие им магнитно-структурные корреляции с использованием РСА, ЭПР-спектроскопии и SQUID-магнетометрии с привлечением методов квантовой химии.

Глава 3. Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

(4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(трифенилфосфин)золото (NN–AuPPh₃) [46], 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (NN–H) [96], хлоро(тетрагидротиофен)золото ((ТНТ)AuCl) [97], 9,9-дибензил-2,7-дибромфлуорен [98] и 1,5-дифенил-3-(4-бромфенил)-6-оксовердазил [99], Pd₂dba₃·CHCl₃ [100], 1,3,5,7-тетраметил-8-арил-2,4,6-триокса-8-фосфаадамantan (^{Me}CgP–Ar) [101], ^{Me}CgPCH₂OH [102], ^{Me}CgPBr [103] были синтезированы по известным методикам. Все остальные реагенты были коммерчески доступными (Sigma-Aldrich и др.) и использованы без дополнительной очистки. Тoluол перегоняли в токе аргона и хранили в атмосфере аргона. Остальные растворители были высокого качества и использовались без дополнительной очистки. Реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на алюминиевых подложках силикагеля 60 F₂₅₄ от фирмы Merck. Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля (0.050–0.160 мм).

ИК спектры зарегистрированы на приборе Bruker Vector-22 для образцов, таблетированных в KBr.

Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Bruker maXis QTOF (Bruker Daltonik), оснащенном источником электроспрей-ионизации (ESI). Измерения проводились в режиме положительных (+)МС-ионов (капилляр высокого напряжения: –4.5 кВ; экран распыления: –0.5 кВ) в диапазоне сканирования *m/z* 50–1500. Внешнюю калибровку масс-спектрометра проводили с использованием разбавленного раствора настроечной смеси (Agilent Technologies). Применяли прямую инъекцию шприцем растворов в MeCN (скорость потока: 3 мкл/мин). Азот использовали в качестве распыляющего (1.0 бар) и осушающего

газа (200 °С, 4.0 л/мин). Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения Bruker Data Analysis 5.1.

Спектры поглощения записывали в ультрафиолетовом и видимом диапазонах на спектрометре Agilent 8453 для 10^{-4} М растворов в ацетонитриле или дихлорметане в кварцевой кювете диаметром 10 мм с тефлоновой крышкой. Растворы готовили в сухом перчаточном боксе. Затем спектры записывались в течение нескольких минут.

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.

Окислительно-восстановительные свойства соединений изучены методом циклической вольтамперометрии. Приготовление растворов и все измерения проводились в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона, при влажности и концентрации кислорода не более 2 ppm. Анализируемые соединения, растворенные в фоновом электролите, подвергали электрохимическому анализу в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке при скоростях развертки потенциала 0.05–1.00 В/с. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод диаметром 1.7 мм. Перед использованием его поверхность полировали наждачной бумагой, а затем пастой оксида хрома(III) (Государственный оптический институт им. Вавилова, Россия) до зеркального блеска. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, прокаленная в газовой горелке для удаления с поверхности оксидов и других возможных загрязнений. Потенциалы исследуемых процессов измерялись

относительно электрода сравнения, который представлял собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и отделенную от основного объема электролита электролитическим мостиком, заполненным раствором фонового электролита. Электрод сравнения калибровали по паре ферроцен/ферроцений ($E^0 = 0.400$ В относительно нормального водородного электрода). В качестве фонового электролита использовался 0.1 М раствор ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (99%, Sigma Aldrich) в ацетонитриле (99.9%, HPLC Gradient Grad, Fisher Chemical) с содержанием воды не более 20 ppm по данным титрования по Карлу-Фишеру на приборе Mettler-Toledo C10SD Titrator.

Рентгеноструктурные эксперименты выполнены на дифрактометре Bruker карра Apex II CCD с использованием $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71073$ Å) с графитовым монохроматором. Поправки на поглощение выполнялись по программе SADABS. Структуры расшифрованы с использованием программы Olex2 и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с помощью программы SHELXL. Кристаллографические данные синтезированных соединений представлены в приложении 26.

Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$ записаны на спектрометрах Bruker Avance-300 (300 МГц для ${}^1\text{H}$, 121 МГц для ${}^{31}\text{P}$), Avance-400 (400 МГц для ${}^1\text{H}$, 161 МГц для ${}^{31}\text{P}$).

Магнитные измерения соединений были выполнены с помощью SQUID-магнетометров Quantum Design MPMSXL и Quantum Design MPMS-5 в интервале температур 2–300 К с мощностью магнитного поля до 70 кЭ.

Элементный анализ выполнен на приборах Perkin-Elmer 2400 и EuroVector EA.

Температуры плавления измеряли при помощи анализатора Stuart SMP 30.

ТГА/ДТА анализ проводили на приборе синхронного термического анализа DTG-60 (Shimadzu) в токе аргона при скорости нагрева 10 °С/мин в интервале температур 25–500 °С.

Методики проведения синтезов

3.1 Получение золотоорганических производных нитронилнитроксила

3.1.1 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(трет-бутилдифенилфосфин)золото ($NN-AuP^tBuPh_2$) (45)

Тригидрат золотохлористоводородной кислоты (0.1 г, 0.254 ммоль) растворяли в EtOH (2 мл) в атмосфере аргона с последующим добавлением трет-бутилдифенилфосфина (0.123 г, 0.508 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Выпал белый осадок, раствор стал бесцветным. Полученную смесь упаривали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 /гексан (1:1) с получением хлоро(трет-бутилдифенилфосфин)золота(I) с выходом 0.080 г (67%). Спектральные характеристики были идентичны описанным ранее [104].

К раствору, содержащему tBuPh_2PAuCl (0.1 г, 0.211 ммоль) и 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил ($NN-H$) (0.033 г, 0.211 ммоль) в CH_2Cl_2 (1.5 мл) добавляли 0.64 М раствор NaOH в MeOH (0.330 мл, 0.211 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Растворитель удаляли при пониженном давлении. К остатку добавляли CH_2Cl_2 , смесь пропускали через стеклянный фильтр (16 пор) и фильтрат упаривали. Остаток кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /Et₂O/гептан при 5 °С. Выход 0.120 г (96%); сине-фиолетовые кристаллы. ИК (KBr, cm^{-1}): 457, 501, 528, 538, 604, 698, 725, 758, 1099, 1138, 1155, 1211, 1273, 1327, 1365, 1437, 1479, 1633, 2929, 2970, 2985, 3039, 3442. УФ-спектр (CH_2Cl_2) λ_{max} нм ($\epsilon_{max}/M^{-1}\cdot cm^{-1}$): 367 (13.392), 563 (1416). Элементный анализ: Найдено, %: С 42.38, Н 5.47, N 4.12; вычислено для $C_{23}H_{31}N_2O_2PAu\cdot CH_2Cl_2$, %: С 42.37, Н 4.89, N 4.12.

3.1.2 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(ди(трет-бутил)фенилфосфин)золото ($NN-AuP^tBu_2Ph$) (46)

Тригидрат золотохлористоводородной кислоты (0.1 г, 0.254 ммоль) растворяли в EtOH (2 мл) в атмосфере аргона с последующим добавлением

ди(трет-бутил)фенилфосфина (0.113 г, 0.508 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Выпал белый осадок, раствор стал бесцветным. Полученную смесь упаривали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 /гексан (1:1) с получением хлоро(ди(трет-бутил)фенилфосфин)золота(I) с выходом 0.075 г (65%). Спектральные характеристики были идентичны описанным ранее [105].

К раствору, содержащему $\text{Bu}_2\text{PhPAuCl}$ (0.1 г, 0.220 ммоль) и 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (NN-H) (0.035 г, 0.220 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) добавляли 0.64 М раствор NaOH в MeOH (0.350 мл, 0.220 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Растворитель удаляли при пониженном давлении. К остатку добавляли CH_2Cl_2 , смесь пропускали через стеклянный фильтр (16 пор) и фильтрат упаривали. Остаток кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /Et₂O/гептан при 5 °С. Выход 0.111 г (88%); сине-фиолетовые кристаллы. ИК (KBr, cm^{-1}): 522, 594, 621, 702, 750, 760, 810, 839, 1101, 1138, 1153, 1178, 1213, 1315, 1331, 1367, 1435, 1464, 1535, 2958, 2980, 3437. УФ-спектр (CH_2Cl_2) λ_{max} нм ($\epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 364 (14.653), 561 (1436). Элементный анализ: Найдено, %: С 43.57, Н 6.84, N 5.06; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{PAu}$, %: С 43.83, Н 6.13, N 4.87.

3.1.3 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(три-*n*-бутилфенилфосфин)золото ($\text{NN-AuP}^n\text{Bu}_3$) (48)

Три-*n*-бутилфосфин (0.126 г, 0.625 ммоль) добавляли к раствору хлоро(тетрагидроотиофен)золота(I) ((ТНТ)AuCl) в CH_2Cl_2 (6 мл) (0.200 г, 0.625 ммоль) в атмосфере аргона. После перемешивания в течение 3 ч в реакционную смесь последовательно добавляли NN-H (0.100 г, 0.625 ммоль) и NaOH (0.030 г, 0.700 ммоль), растворенный в MeOH (1 мл). Растворитель удаляли при пониженном давлении после перемешивания в течение 2 часов. К остатку добавляли CH_2Cl_2 и смесь пропускали через стеклянный фильтр (16 пор). Фильтрат упаривали досуха, продукт кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /*n*-гептан при 5 °С в течение нескольких дней. Выход 0.340 г (98%), кристаллы цвета индиго. ИК (KBr, cm^{-1}): 452, 539, 728, 796, 842, 911, 1067, 1095, 1140, 1155, 1211, 1321, 1378, 1464, 1692, 2870, 2931, 2958.

УФ-спектр (MeCN) λ_{\max} нм: 363, 570. ESI-HRMS: Найдено $[M + H]^+$: 556.2487; вычислено для $C_{19}H_{40}N_2O_2PAu$: 556.2493. Элементный анализ: Найдено, %: С 40.72, Н 7.34, N 4.63; вычислено для $C_{19}H_{40}N_2O_2PAu$, %: С 41.08, Н 7.08, N 5.04.

3.1.4 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(трис(4-фторфенил)фосфин)золото (NN–AuP(4-FC₆H₄)₃) (**49**)

Трис(4-фторфенил)фосфин (0.050 г, 0.156 ммоль) добавляли к раствору хлоро(тетрагидротиофен)золота(I) ((ТНТ)AuCl) (0.050 г, 0.156 ммоль) в CH₂Cl₂ (3 мл) в атмосфере аргона. После перемешивания в течение 6 ч в реакционную смесь последовательно добавляли NN–H (0.025 г, 0.156 ммоль) и NaOH (0.007 г, 0.175 ммоль), растворенный в MeOH (0.3 мл). Растворитель упарили при пониженном давлении после перемешивания в течение 2 часов. К остатку добавляли CH₂Cl₂ и пропускали смесь через стеклянный фильтр (16 пор). К фильтрату добавляли н-гептан и раствор упаривали до тех пор, пока продукт не начал осаждаться. Смесь выдерживали при –10 °С в течение 30 мин. Полученное золотоорганическое производное фильтровали и промывали гексаном. Выход: 0.100 г (95%), порошок синего цвета. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены медленной кристаллизацией из смеси ацетон/н-гептан при 5 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 447, 530, 829, 1100, 1161, 1233, 1323, 1396, 1496, 1589, 2855, 2928, 2980, 3053. УФ-спектр (MeCN) λ_{\max} нм: 372, 570. ESI-HRMS: Найдено $[M + H]^+$: 670.1244; вычислено для $C_{25}H_{25}N_2O_2PF_3Au$: 670.1271. Элементный анализ: Найдено, %: С 43.32, Н 3.89, N 3.93; вычислено для $C_{25}H_{24}N_2O_2PF_3Au \cdot H_2O$, %: С 43.68, Н 3.81, N 4.08.

3.1.5 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(2'-дициклогексилфосфино-2'',4'',6''-триизопропилбифенил)золото (NN–AuXPhos) (**50**)

XPhos (0.100 г, 0.210 ммоль) и хлоро(тетрагидротиофен)золота(I) ((ТНТ)AuCl) (0.067 г, 0.210 ммоль) растворяли в CH₂Cl₂ (4 мл). Раствор перемешивали в течение 3 часов. Затем добавляли NN–H (0.033 г, 0.210 ммоль) и раствор NaOH в MeOH (0.330 мл, 0.65 М, 1 экв). Реакционную смесь перемешивали

в течение 5 ч, после чего растворитель отгоняли досуха при пониженном давлении. Остаток растворяли в CH_2Cl_2 , полученный раствор пропускали через стеклянный фильтр (16 пор), а затем упаривали. К остатку добавляли толуол и смесь снова фильтровали. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Аналитически чистое золотоорганическое производное получали кристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 /н-гептан. Выход 0.160 г (92%), порошок сине-фиолетового цвета. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получали медленным испарением раствора CH_2Cl_2 /н-гептан при 5 °С. ИК (KBr, cm^{-1}): 533, 770, 1002, 1142, 1212, 1327, 1373, 1453, 2858, 2930. УФ-спектр (MeCN) λ_{max} нм: 344, 360, 496, 530, 563, 602 (Приложение 11). ESI-HRMS: Найдено $[\text{M}]^+$: 829.4131; вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_2\text{PAu}$: 829.4126. Элементный анализ: Найдено, %: С 57.63, Н 7.28, N 3.12; вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_2\text{PAu}$, %: С 57.89, Н 7.41, N 3.38.

3.1.6 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(1',3',5',7'-тетраметил-6'-фенил-2',4',8'-триокса-6'-фосфаадаммантан)золото (NN-Au^{Me}CgPPh) (51)

^{Me}CgPPh (0.100 г, 0.342 ммоль) и хлоро(тетрагидротиофен)золото(I) ((ТНТ)AuCl) (0.110 г, 0.342 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (5 мл). Раствор перемешивали в течение 3 часов. Затем добавляли NN-H (0.055 г, 0.342 ммоль) и раствор NaOH в MeOH (0.530 мл, 0.65 М, 1 экв). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч, после чего растворитель отгоняли досуха при пониженном давлении. Остаток растворяли в CH_2Cl_2 , полученный раствор пропускали через стеклянный фильтр (16 пор), а затем упаривали. К остатку добавляли толуол и смесь снова фильтровали. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Аналитически чистое золотоорганическое производное получали кристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 /н-гептан. Выход 0.210 г (95%), порошок сине-фиолетового цвета. ИК (KBr, cm^{-1}): 514, 539, 591, 699, 752, 792, 895, 979, 1088, 1135, 1212, 1324, 1340, 1379, 1440, 1630, 2288, 2349, 2389, 2925, 2966, 2988. УФ-спектр (MeCN) λ_{max} нм: 234, 269, 351, 369, 501, 539, 571, 610 (Приложение 12). ESI-HRMS: Найдено $[\text{M}]^+$: 645.1789; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_5\text{PAu}$: 645.1787. Элементный анализ: Найдено,

%, С 43.13, Н 5.26, N 4.69; вычислено для $C_{23}H_{33}N_2O_5PAu$, %: С 42.80, Н 5.15, N 4.34.

3.1.7 (4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(трис(2,4,6-триметоксифенил)фосфин)золото (NN–AuTTPPP) (52)

К раствору хлоро(тетрагидротиофен)золота(I) ((ТНТ)AuCl) (0.6 г, 1.88 ммоль) в ацетоне (45 мл) добавляли раствор TTPPP (1.0 г, 1.88 ммоль) в ацетоне (15 мл). После перемешивания в течение 1 часа реакционную смесь выдерживали при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут. Продукт (TTPPPAuCl) отфильтровывали и промывали гексаном. Выход 1.30 г (90%). Спектральные данные идентичны описанным ранее [106].

К раствору в CH_2Cl_2 (15 мл), содержащему TTPPPAuCl (0.5 г, 0.65 ммоль) и NN–H (0.103 г, 0.65 ммоль), добавляли NaOH (0.050 г, 1.25 ммоль), растворенный в MeOH (2 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 40 часов, затем растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток растворяли в CH_2Cl_2 , раствор пропускали через стеклянный фильтр (16 пор) и затем упаривали. К остатку добавляли толуол, смесь снова фильтровали и фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Выход 0.525 г (90%), порошок сине-фиолетового цвета. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным испарением раствора CH_2Cl_2 /н-гептан при $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr, cm^{-1}): 479, 814, 918, 949, 1030, 1090, 1123, 1159, 1205, 1227, 1331, 1408, 1455, 1580, 1595, 2837, 2936. УФ-спектр (MeCN) λ_{max} нм: 259, 338, 353, 490, 523, 556, 590 (Приложение 13). ESI-HRMS: Найдено $[M]^+$: 885.2417; вычислено для $C_{34}H_{45}N_2O_{11}PAu$: 885.2421. Элементный анализ: Найдено, %: С 46.71, Н 5.77, N 3.80; вычислено для $C_{34}H_{45}N_2O_{11}PAu$, %: С 46.11, Н 5.12, N 3.16.

3.2 Получение фосфаадамантильных лигандов

3.2.1 *1,3,5,7-Тетраметил-8-(2',4',6'-триметоксифенил)-2,4,6-триокса-8-фосфаадамантан*

ⁿBuLi (2.5 мл, 2.5 М раствор в THF, 1.05 экв) добавляли к раствору 1,3,5-триметоксибензола (1.0 г, 5.95 ммоль, 1.0 экв.) в сухом THF (12 мл) при –30 °С. Полученную смесь перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре, в результате чего образовалась белая суспензия. Затем при –30 °С по каплям добавляли раствор ^{Me}CgPBr (1.75 г, 5.95 ммоль, 1.0 экв) в THF (20 мл). После перемешивания в течение ночи при комнатной температуре добавляли NH₄Cl (насыщенный водный раствор, 100 мл), экстрагировали с помощью CH₂Cl₂ (3×25 мл) и сушили над Na₂SO₄. После отгонки растворителя под уменьшенным давлением реакционную смесь очищали колоночной хроматографией (2.5 см×8 см) с использованием смеси гексан/Et₂O в качестве элюента (5:4 по объему). Продукт получали в виде устойчивого на воздухе белого порошка. Выход 1.36 г (60%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ: 6.12 (с, 2H), 3.85 (с, 3H), 3.81 (с, 6H), 2.36 (дд, J = 13.2, 7.8 Гц, 1H), 2.02–1.79 (м, 2H), 1.56 (дд, J = 12.9, 3.9 Гц, 1H), 1.46 (д, J = 13.1 Гц, 3H), 1.40 (д, J = 7.8 Гц, 6H), 1.26 (д, J = 11.1 Гц, 3H). ³¹P ЯМР (121 МГц, CDCl₃), δ: –29.40. ИК (KBr, см⁻¹): 432, 474, 567, 689, 804, 826, 851, 893, 950, 978, 1036, 1084, 1129, 1153, 1179, 1208, 1225, 1338, 1378, 1400, 1456, 1575, 1594, 2913, 2935, 2966, 2988. Элементный анализ: Найдено, %: С 58.77, Н 6.88; вычислено для C₁₉H₂₇O₆P, %: С 59.68, Н 7.12.

3.2.2 *1,3,5,7-Тетраметил-8-(2',4',6'-триметокси-[1',1''-бифенил]-2-ил)-2,4,6-триокса-8-фосфаадамантан*

ⁿBuLi (0.650 мл, 2.5 М раствор в THF, 1.05 экв) добавляли к раствору 2'-бром-2,4,6-триметокси-1,1'-бифенила (0.500 г, 1.55 ммоль, 1.0 экв) в сухом THF (10 мл) при –78 °С. Полученную смесь перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре, в результате чего образовалась белая суспензия. Затем при –78 °С по каплям добавляли раствор ^{Me}CgPBr (0.460 г, 1.55 ммоль, 1.0 экв) в THF (5 мл).

После перемешивания в течение ночи при комнатной температуре растворитель удалили при пониженном давлении. Неочищенную смесь растворяли в CHCl_3 и разделяли с помощью колоночной хроматографии с использованием смеси гексан/ CHCl_3 в качестве элюента (от 1:1 до 0:1 по объему). Продукт получали в виде устойчивого на воздухе белого порошка. Выход 0.251 г (35%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 8.31 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.46–7.31 (м, 2H), 7.21–7.15 (м, 1H), 6.19 (с, 2H), 3.88 (с, 3H), 3.72 (с, 3H), 3.67 (с, 3H), 2.07–1.82 (м, 3H), 1.62 (с, 1H), 1.47 (т, $J = 6.6$ Гц, 6H), 1.36 (с, 3H), 1.00 (д, $J = 12.2$ Гц, 3H). ^{31}P ЯМР (121 МГц, CDCl_3), δ : –34.40. ИК (KBr, cm^{-1}): 572, 800, 894, 978, 1130, 1158, 1208, 1222, 1336, 1375, 1457, 1586, 1611, 2834, 2934, 2955. Элементный анализ: Найдено, %: С 64.17, Н 7.02; вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{P}$, %: С 65.49, Н 6.82.

3.3 Методики проведения Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания

3.3.1 Реакции кросс-сочетания с участием $\text{NN-AuP}^i\text{BuPh}_2$ (45) и $\text{NN-AuP}^i\text{Bu}_2\text{Ph}$ (46) (Общая методика)

4-Бромнитробензол (1.0 экв), золотоорганическое производное NN-AuPR_3 (1.0 экв) и $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (10 мол.%) растворяли в толуоле в атмосфере аргона. Смесь нагревали при 70 °С до полного израсходования комплекса золота. Далее смесь наносили на колоночный силикагель и элюировали смесью CH_2Cl_2 /гексан (2:1 по объему) с получением 2-(4-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила нитронилнитроксила. Аналитические характеристики продукта были идентичны опубликованным ранее [55].

3.3.2 Реакции кросс-сочетания с участием NN-AuXPhos (50), $\text{NN-Au}^{\text{Me}}\text{CgPPh}$ (51) и NN-AuTTMPP (52) (Общая методика)

Арилгалогенид (1.1 экв, 0.036 ммоль), соответствующее золотоорганическое производное (1.0 экв, 0.033 ммоль) NN-AuPR_3 и $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (20 мол.%) растворяли в толуоле (1 мл) в атмосфере аргона. Смесь нагревали при 80 °С до израсходования комплекса золота (время реакции указано ниже в скобках). После охлаждения до

комнатной температуры реакционную смесь загружали на колонку, заполненную колоночным SiO₂. Продукт элюировали смесью CH₂Cl₂/гексан (2:1 по объему).

3.3.2.1 2-Фенил-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (53a) [107]

NN–AuPPh₃: выход 52% (6 ч); NN–AuXPhos (**50**): выход 82% (1 ч); NN–Au^{Me}CgPPh (**51**): выход 90% (40 мин); NN–AuTTMPP (**52**): выход 92% (15 мин). Синие кристаллы; т. пл. 85–86 °С; ТСХ: R_f 0.68 (CH₂Cl₂/EtOAc 5:1).

3.3.2.2 2-(4-Метилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (53b) [108]

NN–AuXPhos (**50**): выход 77% (3 ч); NN–Au^{Me}CgPPh (**51**): выход 83% (1.5 ч); NN–AuTTMPP (**52**): выход 82% (20 мин). Синие кристаллы; т. пл. 86–88 °С; ТСХ: R_f 0.88 (CHCl₃/MeOH 20:1).

3.3.2.3 2-(4-Хлорфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (53c) [108, 109]

NN–AuXPhos (**50**): выход 67% (4 ч); NN–Au^{Me}CgPPh (**51**): выход 75% (2 ч); NN–AuTTMPP (**52**): выход 80% (20 мин). Синие кристаллы; т. пл. 103–105 °С; ТСХ: R_f 0.67 (CHCl₃/MeOH 20:1).

3.3.2.4 2-(4-Метоксифенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (53d) [110, 111]

NN–AuXPhos (**50**): выход 60% (6 ч); NN–Au^{Me}CgPPh (**51**): выход 72% (3 ч); NN–AuTTMPP (**52**): выход 77% (30 мин). Синие кристаллы; т. пл. 97–98 °С; ТСХ: R_f 0.45 (CH₂Cl₂/EtOAc 5:1).

3.3.2.5 3-(4-(4,4,5,5-Тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенил)-1,5-дифенил-6-оксовердазил бирадикал (54) [36]

Выход 0.069 г, 60% (3 ч). Темно-фиолетовый порошок. ИК (KBr, см⁻¹): 513, 542, 617, 627, 654, 690, 714, 1018, 1120, 1134, 1219, 1250, 1296, 1317, 1350, 1369,

1408, 1421, 1435, 1456, 1606, 1637, 1703, 1736, 2937, 2991, 3066. УФ-спектр (CH_2Cl_2)
 λ_{max} нм ($\lg \epsilon$): 556 (3.37), 370 (4.05), 346 (3.96), 307 (4.53), 238 (4.17).

3.3.2.6 4,4,5,5-Тетраметил-2-(7'-бром-9',9'-добензилфлуорен-2'-ил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (57) и бис(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-9,9-добензилфлуорен-2,7-диил (58)

2,7-Дибром-9,9-добензилфлуорен (0.070 г, 0.139 ммоль), NN–AuTTMPР (0.300 г, 0.340 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.030 г, 0.028 ммоль) растворили в толуоле (5 мл) в атмосфере аргона. Раствор нагревали при 80 °С в течение 80 мин. Монорадикал **57** и бирадикал **58** выделяли методом колоночной хроматографии на SiO_2 (элюент гексан/ EtOAc 1:1) с последующей перекристаллизацией из смеси ацетона с гексаном.

Монорадикал **57**: выход 0.025 г (31%), порошок синего цвета. Кристаллы нитронилнитроксила **57**, подходящие для РСА были получены при медленном испарении смеси ацетон/н-гептан при 5 °С. ИК (KBr , cm^{-1}): 502, 541, 698, 731, 755, 828, 1137, 1162, 1215, 1361, 1387, 1416, 1452, 1494, 1604, 2339, 2362, 2931, 2988, 3027, 3059, 3082. ESI-HRMS: Найдено $[\text{M} + \text{H}]^+$: 582.1708; вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$: 582.1705. ЭПР: $A_{2\text{N}} = 0.747$ мТл, $A_{12\text{H}} = 0.021$ мТл, $A_{2\text{H}} = 0.046$ мТл, $A_{\text{H}} = 0.046$ мТл, $g_{\text{iso}} = 2.0065$.

Бирадикал **58**: выход 0.032 г (35%), порошок сине-зеленого цвета. ИК (KBr , cm^{-1}): 502, 542, 695, 722, 756, 1092, 1119, 1163, 1193, 1437, 1590, 2923, 2990, 3010, 3056. ESI-HRMS: Найдено $[\text{M} + \text{H}]^+$: 657.3438; вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4$: 657.3435.

3.3.2.7 Комплекс $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2(\mathbf{58})]$

Раствор $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.048 г, 0.097 ммоль) в н-гептане (7 мл) кипятили на открытом воздухе в течение 5 мин. Затем раствор охладили до ~ 50 °С и добавляли к нему раствор бирадикала **58** (0.032 г, 0.049 ммоль) в толуоле (1 мл). Реакционную смесь выдерживали при температуре 15 °С. Продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали медленной диффузией гептана в раствор комплекса в CH_2Cl_2 при 5 °С. Выход 0.0326 мг (29.5%), тонкие пластинчатые кристаллы

зеленовато-коричневого цвета. Элементный анализ: Найдено, %: С 45.92, Н 3.28, N 3.13; вычислено для $C_{61}H_{48}N_4O_{12}F_{24}Cu_2$, %: С 45.45, Н 3.00, N 3.48.

3.3.3 Реакции кросс-сочетания с участием 4-BrC₆H₄OMe, NN–AuPPh₃ и Pd₂dba₃·CHCl₃/PR₃ (Общая методика)

NN–AuPPh₃ (0.030 г, 0.049 ммоль, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.0049 ммоль, 0.1 экв) и соответствующий фосфин (0.020 ммоль, 0.4 экв) растворяли в толуоле (1 мл) в атмосфере аргона, затем добавляли 4-броманизол (0.055 ммоль, 1.1 экв). Реакционную смесь нагревали при 70 °С в течение указанного времени (см. Таблица 10). После охлаждения до комнатной температуры реакционный раствор наносили на колонку, заполненную SiO₂. Продукт кросс-сочетания элюировали смесью гексан/EtOAc (3:1) и перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂/гексан. Синие кристаллы. Т. пл. 97–98 °С; ТСХ: R_f 0.45 (CH₂Cl₂/EtOAc 5:1) [110, 111].

3.3.4 Реакции кросс-сочетания с участием 4-IC₆H₄OMe, NN–AuPPh₃ и Pd₂dba₃·CHCl₃/PR₃ (Общая методика)

NN–AuPPh₃ (0.030 г, 0.049 ммоль, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.0049 ммоль, 0.1 экв) и соответствующий фосфин (0.020 ммоль, 0.4 экв) растворяли в толуоле (1 мл) в атмосфере аргона, затем добавляли 4-иоданизол (0.055 ммоль, 1.1 экв). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение указанного времени (см. Таблица 11). Затем реакционный раствор наносили на колонку, заполненную SiO₂. Продукт кросс-сочетания элюировали смесью гексан/EtOAc (3:1) и перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂/гексан. Синие кристаллы. Т. пл. 97–98 °С; ТСХ: R_f 0.45 (CH₂Cl₂/EtOAc 5:1) [110, 111].

3.3.5 Реакции кросс-сочетания с участием Het–I, NN–AuPPh₃ и Pd₂dba₃·CHCl₃^{Me}CgPPh (Общая методика)

NN–AuPPh₃ (1.0 экв.), Het–I (1.0 экв.), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.1 экв.) и ^{Me}CgPPh (0.4 экв) растворили в толуоле в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение указанного времени (см. Таблица 12).

Затем реакционный раствор наносили на колонку, заполненную SiO₂ и элюировали соответствующим растворителем для получения продукта кросс-сочетания. Монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным испарением смеси CH₂Cl₂/н-гептан при 5 °С.

3.3.5.1 2-(Пиридин-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59a) [55]

NN–AuPPh₃ (0.030 г, 1.0 экв), 4-иодпиридин (0.010 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0055 г, 0.4 экв) и толуол (1 мл). Выход 0.0105 г, 92% (16 ч). Элюент гексан/EtOAc (1:5). Сине-фиолетовые кристаллы. Т. пл. 127–129 °С.

3.3.5.2 2,5-Бис(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)тиофен (59b) [112]

NN–AuPPh₃ (0.035 г, 2.1 экв), 2,5-дииодтиофен (0.0080 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.2 экв), ^{Me}CgPPh (0.0060 г, 0.8 экв) и толуол (1 мл). Выход 0.0088 г, 92% (24 ч). Элюент гексан/EtOAc (1:4). Зеленые кристаллы. Т. пл. 207–208 °С.

3.3.5.3 2-(5-Фтортиофен-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59c)

NN–AuPPh₃ (0.090 г, 1.0 экв), 2-фтор-5-иодтиофен (0.033 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0160 г, 0.4 экв) и толуол (2 мл). Выход 0.0340 г, 91% (20 ч). Элюент гексан/EtOAc (4:1). Синие кристаллы. Т. пл. 98–100 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 450, 511, 540, 571, 619, 707, 786, 804, 872, 1026, 1139, 1199, 1328, 1371, 1402, 1444, 1526, 2936, 2988, 3134. Элементный анализ: Найдено, %: С 51.55, Н 5.37, N 10.77; вычислено для C₁₁H₁₄N₂O₂FS, %: С 51.35, Н 5.48, N 10.89.

Сравнительный эксперимент: NN–AuPPh₃ (0.030 г, 1.0 экв), 2-фтор-5-иодтиофен (0.011 г, 1.0 экв), Pd(PPh₃)₄ (0.011 г, 0.2 экв) и толуол (1 мл) перемешивали в течение 20 ч при комнатной температуре. Выход 0.0030 г, 24%. Элюент гексан/EtOAc (4:1).

3.3.5.4 *2,4,6-Трис(4-(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенил)-1,3,5-триазин (59d)*

NN–AuPPh₃ (0.160 г, 3.6 экв), 2,4,6-трис(4-иодфенил)-1,3,5-триазин (0.050 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.2 экв), ^{Me}CgPPh (0.0170 г, 0.8 экв) и толуол (4 мл). Выход 0.0480 г, 85% (20 ч). Элюент CHCl₃/EtOAc (1:3). Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным испарением бензольного раствора при 5 °С. Сине-зеленые кристаллы. Т. пл. > 210 °С (разлагается). ИК (KBr, см⁻¹): 542, 694, 722, 755, 815, 1119, 1166, 1191, 1215, 1298, 1356, 1432, 1512, 1574, 2988. Элементный анализ: Найдено, %: С 65.23, Н 6.42, N 16.61; вычислено для C₄₂H₄₈N₉O₆, %: С 65.10, Н 6.24, N 16.27.

3.3.5.5 *2-(1-Метилпиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59e) [113]*

NN–AuPPh₃ (0.030 г, 1.0 экв), 4-иод-1-метилпиразол (0.010 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0060 г, 0.4 экв) и толуол (1 мл). Выход 0.0095 г, 82% (18 ч). Элюент EtOAc. Синие кристаллы. Т. пл. 172–172.5 °С.

3.3.5.6 *2-(1-Дифторметилпиразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59f)*

NN–AuPPh₃ (0.090 г, 1.0 экв), 1-(дифторметил)-5-иодпиразол (0.036 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0170 г, 0.4 экв) и толуол (2 мл). Выход 0.0320 г, 80% (24 ч). Элюент гексан/EtOAc (1:1). Синие кристаллы. Т. пл. 182–183 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 542, 794, 829, 857, 918, 930, 1041, 1055, 1072, 1131, 1167, 1263, 1303, 1349, 1374, 1437, 1458, 1487, 2992, 3113, 3130. Элементный анализ: Найдено, %: С 48.23, Н 5.49, N 20.61; вычислено для C₁₁H₁₅N₄O₂F₂, %: С 48.35, Н 5.53, N 20.50.

3.3.5.7 2-(4,6-Дифторбензо[d]тиазол-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59g)

NN–AuPPh₃ (0.105 г, 1.0 экв), 4,6-дифтор-2-иодбензо[d]тиазол (0.050 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0170 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0200 г, 0.4 экв) и толуол (3 мл). Выход 0.0430 г, 78% (24 ч). Элюент гексан/EtOAc (2:1). Сине-зеленые кристаллы. Т. пл. 195–196 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 437, 540, 684, 737, 835, 852, 995, 1077, 1112, 1142, 1179, 1218, 1255, 1287, 1375, 1429, 1451, 1469, 1575, 1620, 2949, 2993, 3074. Элементный анализ: Найдено, %: С 51.37, Н 4.12, N 12.94; вычислено для C₁₄H₁₄N₃O₂F₂S, %: С 51.53, Н 4.32, N 12.88.

3.3.5.8 2-(6-Фторбензо[d]тиазол-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59h)

NN–AuPPh₃ (0.110 г, 1.0 экв), 6-фтор-2-иодбензо[d]тиазол (0.050 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0180 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0210 г, 0.4 экв) и толуол (3 мл). Выход 0.0380 г, 70% (24 ч). Элюент гексан/EtOAc (2:1). Сине-зеленые кристаллы. Т. пл. 175–176 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 439, 540, 809, 829, 843, 874, 917, 1083, 1138, 1176, 1201, 1247, 1374, 1424, 1452, 1470, 1563, 1604, 2938, 2990. Элементный анализ: Найдено, %: С 54.47, Н 4.67, N 13.80; вычислено для C₁₄H₁₅N₃O₂FS, %: С 54.53, Н 4.90, N 13.63.

3.3.5.9 5-(4,4,5,5-Тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-4-хлор-N-метил-N-фенил-2-пиримидинамин (59i)

NN–AuPPh₃ (0.090 г, 1.0 экв), 5-иод-4-хлор-N-метил-N-фенил-2-пиримидинамин (0.055 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0170 г, 0.4 экв) и толуол (2 мл). Выход 0.0235 г, 69% (48 ч). Элюент CH₂Cl₂/EtOAc (3:1). Фиолетовые кристаллы. Т. пл. 162–164 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 539, 590, 702, 781, 803, 1027, 1073, 1090, 1207, 1261, 1343, 1365, 1415, 1502, 1534, 1590, 1606, 2937, 2964, 2989. Элементный анализ: Найдено, %: С 57.66, Н 4.74, N 18.08; вычислено для C₁₈H₂₁ClN₅O₂, %: С 57.68, Н 5.65 N 18.68.

3.3.5.10 1,4-Бис(4-(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)пиразол-1-ил)бензол (59j) [114]

NN–AuPPh₃ (0.032 г, 2.1 экв), 1,4-бис(4-иодпиразол-1-ил)бензол (0.011 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.2 экв), ^{Me}CgPPh (0.0060 г, 0.8 экв) и толуол (1 мл). Выход 0.0070 г, 65% (20 ч). Элюент гексан/EtOAc (1:2). Синие кристаллы. Т. пл. 89–91 °С. Элементный анализ: Найдено, %: С 59.13, Н 5.82, N 20.97; вычислено для C₂₆H₃₂N₈O₄, %: С 59.99, Н 6.20, N 21.52.

3.3.5.11 2-(5-Этилизоксазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59k)

NN–AuPPh₃ (0.090 г, 1.0 экв), 5-этил-4-иодизоксазол (0.033 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0170 г, 0.4 экв) и толуол (2 мл). Выход 0.0185 г, 50% (24 ч). Элюент CH₂Cl₂/EtOAc (3:1). Фиолетовые кристаллы. Т. пл. 160–162 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 502, 540, 692, 718, 748, 853, 894, 1101, 1178, 1344, 1368, 1436, 1480, 1543, 1626, 2173, 2339, 2363, 2927, 2966, 3057. Элементный анализ: Найдено, %: С 56.37, Н 6.71, N 16.08; вычислено для C₁₂H₁₈N₃O₃, %: С 57.13, Н 7.19, N 16.66.

3.3.5.12 2-(1-Изопропилпиразол-3-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (59l)

NN–AuPPh₃ (0.090 г, 1.0 экв), 3-иод-1-изопропилпиразол (0.035 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0170 г, 0.4 экв) и толуол (2 мл). Выход 0.0180 г, 47% (48 ч). Элюент гексан/EtOAc (1:2). Синие кристаллы. Т. пл. 198–199 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 462, 541, 791, 869, 1057, 1137, 1167, 1254, 1339, 1373, 1411, 1450, 2931, 2973, 3102. Элементный анализ: Найдено, %: С 58.61, Н 7.83, N 21.02; вычислено для C₁₃H₂₁N₄O₂, %: С 58.85, Н 7.98, N 21.12.

3.3.5.13 2,2'-((3,6-Дифтор-1,2-фенилен)бис(1H-пиразол-1,4-диил))бис(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол) (**59m**)

NN–AuPPh₃ (0.163 г, 2.0 экв), 1,1'-(3,6-дифтор-1,2-фенилен)бис(4-иод-1H-пиразол) (0.066 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0130 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0160 г, 0.4 экв) и толуол (5 мл). Выход 0.035 г, 47% (48 ч). Элюент CH₂Cl₂/EtOH (20:1). Синие кристаллы. Т. пл. > 130 °С (разлагается). ИК (KBr, см⁻¹): 666, 817, 847, 1179, 1247, 1325, 1362, 1511, 1527, 1603, 2929, 2965, 2990. Элементный анализ: Найдено, %: С 56.42, Н 5.64, N 20.68; вычислено для C₂₆H₃₀F₂N₈O₄, %: С 56.11, Н 5.43, N 20.13.

3.3.5.14 2-(1-Метил-3-нитропиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (**59n**)

NN–AuPPh₃ (0.090 г, 1.0 экв), 4-иод-1-метил-3-нитропиразол (0.037 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0170 г, 0.4 экв) и толуол (2 мл). Выход 0.0180 г, 44% (48 ч). Элюент EtOAc. Темно-зеленые кристаллы. Т. пл. 170–172 °С. ИК (KBr, см⁻¹): 539, 722, 849, 1175, 1334, 1361, 1438, 1453, 1544, 2946, 2984, 3134. Элементный анализ: Найдено, %: С 46.43, Н 5.60, N 24.72; вычислено для C₁₁H₁₆N₅O₄, %: С 46.80, Н 5.71, N 24.81.

3.3.5.15 2-(3,5-Диметилизоксазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (**59o**) [115]

NN–AuPPh₃ (0.030 г, 1.0 экв), 4-иод-3,5-диметилизоксазол (0.011 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0060 г, 0.4 экв) и толуол (1 мл). Выход 0.0050 г, 42% (72 ч). Элюент CH₂Cl₂/EtOAc (3:1). Фиолетовые кристаллы. Т. пл. 172–174 °С.

3.3.5.16 2-(1-Метилпиразол-3-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (**59p**) [116]

NN–AuPPh₃ (0.030 г, 1.0 экв), 3-иод-1-метилпиразол (0.010 г, 1.0 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0050 г, 0.1 экв), ^{Me}CgPPh (0.0060 г, 0.4 экв) и толуол (1 мл). Выход 0.0030 г, 26% (72 ч). Элюент гексан/ацетон (1:2). Синие кристаллы. Т. пл. 179.5–180.5 °С.

3.4 Синтез высокоспиновых вердазил- и триазинилзамещенных нитронилнитроксильных тетрадикалов

3.4.1 1,3-Бис(4-(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенил)-5-(4-(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенил)-2-оксовердазил тетрадикал (**60**)

В колбу шленка на 10 мл, продутую аргоном, загружали соответствующий трийодид (0.050 г, 0.071 ммоль, 1.0 экв), NN–AuPPh₃ (0.152 г, 0.248 ммоль, 3.5 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0150 г, 0.0142 ммоль, 0.2 экв), ^{Me}CgPPh (0.0165 г, 0.057 ммоль, 0.8 экв). Затем добавляли толуол (5 мл). После перемешивания в течение 20 часов при комнатной температуре (~ 20 °C) реакционная смесь практически не содержала исходного NN–AuPPh₃ (по данным ТСХ). Затем раствор реакционной смеси (в толуоле) наносили на колонку, заполненную SiO₂. Элюировали сначала CHCl₃, затем EtOAc, а после смесью EtOAc/ацетон (2:1). Вакуумная отгонка растворителя привела к целевому тетрадикалу **60** в виде твердого вещества темно-серо-синего цвета. Выход 0.052 г (92%). ТСХ: R_f 0.40 (EtOAc/ацетон 2:1). Кристаллы, подходящие для РСА, были получены путем медленного испарения смеси CH₂Cl₂/н-гептан при 5 °C в течение ~ 24 часов. ИК (KBr, см⁻¹): 543, 695, 831, 1134, 1167, 1217, 1244, 1323, 1368, 1397, 1453, 1703, 2931, 2982. ESI-HRMS: Найдено [M]⁺: 792.3702; вычислено для C₄₁H₄₈N₁₀O₇: 792.3707. Элементный анализ: Найдено, %: С 62.03, Н 6.23, N 17.37; вычислено для C₄₁H₄₈N₁₀O₇, %: С 62.11, Н 6.10, N 17.67.

3.4.2 7-(4,4,5,5-Тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-1,3-бис(4-(4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенил)-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ил тетрарадикал (**61**)

В колбу шленка на 10 мл, продутую аргоном, загружали соответствующий трийодид (0.050 г, 0.076 ммоль, 1.0 экв), NN–AuPPh₃ (0.164 г, 0.266 ммоль, 3.5 экв), Pd₂dba₃·CHCl₃ (0.0157 г, 0.0152 ммоль, 0.2 экв), ^{Me}CgPPh (0.0177 г, 0.060 ммоль, 0.8 экв). Затем добавляли толуол (5 мл). После перемешивания в течение 20 часов при комнатной температуре (~ 20 °C) реакционная смесь практически не содержала исходного NN–AuPPh₃ (по данным ТСХ). Затем раствор реакционной смеси (в толуоле) помещали на колонку, заполненную SiO₂. Элюировали сначала CHCl₃, затем смесью гексан/EtOAc (1:1), а после EtOAc, Вакуумная отгонка растворителя дала целевой тетрарадикал **61** в виде твердого вещества темно-коричневого цвета. Выход: 0.047 г (82%). ТСХ: R_f 0.50 (EtOAc). Кристаллы, подходящие для РСА, получали путем медленного испарения смеси CH₂Cl₂/н-гептан при 5 °C в течение ~ 24 часов. Корректный элементный анализ не может быть получен из-за неконтролируемой потери сольватных молекул CH₂Cl₂. ИК (KBr, см⁻¹): 542, 843, 1134, 1166, 1217, 1364, 1390, 1422, 2933, 2987. УФ-спектр (MeCN), λ_{max}/нм (ε_{max}/M⁻¹·см⁻¹): 322 (9.32·10³), 368 (5.39·10³), 386 (4.04·10³), 472 (1.16·10³), 509 (0.99·10³), 552 (0.98·10³) (Приложение 15). ESI-HRMS: Найдено [M]⁺: 749.3637; вычислено для C₄₀H₄₇N₉O₆: 749.3649.

Основные результаты и выводы

1. В результате исследования синтезирован ряд новых золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила NN–AuPR₃, содержащих фосфиновые лиганды, различающиеся своими электронными и стерическими характеристиками. Молекулярная и кристаллическая структура NN–AuPR₃ установлена методом РСА. Показано, что свойства лиганда PR₃ определяют возможность реализации аурофильного взаимодействия в твердых фазах NN–AuPR₃.
2. Найдено, что соединения NN–AuXPhos, NN–Au^{Me}CgPPh и NN–AuTTMPP обладают большей термической устойчивостью как в растворе, так и в твердой фазе по сравнению с производным NN–AuPPh₃.
3. Установлено, что реакционная способность полученных NN–AuPR₃ в Pd(PPh₃)₄-катализируемой реакции с 4-броманизолом существенно возрастает в ряду NN–AuPⁱBuPh₂ ≈ NN–AuPⁱBu₂Ph ≈ NN–AuPPh₃ < < NN–AuXPhos < NN–Au^{Me}CgPPh < NN–AuTTMPP.
4. Показано, что использование каталитической системы Pd₂dba₃/^{Me}CgPPh (1:4) позволяет осуществлять кросс-сочетание арилиодидов с NN–AuPPh₃ в толуоле при комнатной температуре.
5. Проведена оценка синтетического потенциала системы NN–AuPPh₃/Pd₂dba₃/^{Me}CgPPh в синтезе полифункциональных нитронилнитроксилов и высокоспиновых систем из соответствующих арил(гетероарил)иодидов. Получен ряд новых моно-, би- и полирадикалов, их молекулярная и кристаллическая структура установлена методом РСА. Впервые синтезированы и полностью охарактеризованы стабильные при обычных условиях высокоспиновые тетрадикалы.

Список литературы

1. Ullman E. F., Osiecki J. H., Boocok D. G. B., Darcy R. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94. – N. 20. – P. 7049–7059.
2. Demir S., Jeon I.-R., Long J. R., Harris T. D. Radical ligand-containing single-molecule magnets // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 289–290. – N. 1. – P. 149.
3. Ferrando-Soria J., Vallejo J., Castellano M., Martinez-Lillo J., Pardo E., Cano J., Castro I., Lloret F., Ruiz-Garcia R., Julve M. Molecular magnetism, *quo vadis?* A historical perspective from a coordination chemist viewpoint // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 339. – P. 17.
4. Hicks R. G. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds // John Wiley and Sons. – 2010. – P. 317–380.
5. Lemaire M. T. Progress and design challenges for high-spin molecules // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – V. 83. – N. 1. – P. 141–149.
6. Miller J. S., Drillon M. Magnetism: Molecules to Materials // Wiley-VCH, Weinheim. – 2001–2005. V. 1–5.
7. Awaga K., Maruyama Y. Ferromagnetic intermolecular interaction of the organic radical, 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1h-imidazolyl-1-oxyl-3-oxide // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 158. – N. 6. – P. 556.
8. Kinoshita M. π -Electron ferromagnetism of a purely organic radical crystal // *Proc. Jpn. Acad., Ser. B.* – 2004. – V. 80. – P. 41.
9. Tretyakov E. V., Ovcharenko V. I. The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – V. 78. – N. 11. – P. 971–1012.
10. Lecourt C., Izumi Y., Maryunina K., Inoue K., Belanger-Desmarais N., Reber Ch., Desroches C., Luneau D. Hypersensitive pressure-dependence of the conversion temperature of hysteretic valence tautomeric manganese–nitronyl nitroxide radical 2D-frameworks // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57. – P. 2376–2379.

11. Luneau D. Coordination Chemistry of Nitronyl Nitroxide Radicals Has Memory // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020. – N. 7. – P. 597–604.
12. Luneau D., Borta A., Chumakov Y., Jacquot J.-F., Jeanneau E., Lescop C., Rey P. Molecular magnets based on two-dimensional Mn(II)–nitronyl nitroxide frameworks in layered structures // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – V. 361. – N. 12–13. – P. 3669–3676.
13. Tretyakov E. V., Ovcharenko V. I., Terent'ev A. O., Krylov I. B., Magdesieva T. V., Mazhukin D. G., Gritsan N. P. Conjugated nitroxides // *Russ. Chem. Rev.* – 2022. – V. 91.
14. Baumgarten M. High Spin Organic Molecules // *World Scientific Reference on Spin in Organics.* – World Scientific Publishing, Singapore. – 2018. – V. 4. – P. 1–93.
15. Inoue K., Iwamura H. 2-[*p*(N-tert-butyl-N-oxyamino)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydroimidazol-3-oxide-1-oxyl, a Stable Diradical with a Triplet Ground State // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – N. 8. – P. 927–928.
16. Suzuki S., Furui T., Kuratsu M., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. Nitroxide-Substituted Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 145. – P. 15908–15910.
17. Veciana J., Arçon D., Deumal M., Inoue K., Kinoshita M., Novoa J. J., Palacio F., Prassides K., Rawson J. M., Rovira C. π -Electron Magnetism: From Molecules to Magnetic Materials // *Springer Berlin, Heidelberg.* – 2001. – V. 100.
18. Abe M. Diradicals // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – N. 9. – P. 7011–7088.
19. Shultz D. A., Kirk M. L., Zhang J., Stasiw D. E., Wang G., Yang J., Habel-Rodriguez D., Stein B. W., Sommer R. D. Spectroscopic Signatures of Resonance Inhibition Reveal Differences in Donor–Bridge and Bridge–Acceptor Couplings // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – N. 10. – P. 4916–4924.
20. Stein B. W., Tichnell C. R., Chen J., Shultz D. A., Kirk M. L. Excited State Magnetic Exchange Interactions Enable Large Spin Polarization Effects // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – N. 6. – P. 2221–2228.

21. Rajca A. Magnetism of Nitroxides: in Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications // The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK. – 2021. – P. 359–391.
22. Fujita W. Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals // Science. – 1999. – V. 286. – N. 5438. – P. 261–262.
23. Gatteschi D. Molecular Magnetism: A basis for new materials // Adv. Mater. – 1994. – V. 6. – N. 9. – P. 635–645.
24. Lahti P. M. Magnetic Properties of Organic Materials // Marcel Dekker, New York. – 1999.
25. Janoschka T., Hager M. D., Schubert U. S. Powering up the Future: Radical Polymers for Battery Applications // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – N. 48. – P. 6397–6409.
26. Suga T., Ohshiro H., Sugita S., Oyaizu K., Nishide H. Emerging N-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – N. 16. – P. 1627–1630.
27. Frisenda R., Gaudenzi R., Franco C., Mas-Torrent M., Rovira C., Veciana J., Alcon I., Bromley S. T., Burzurí E., van der Zant H. S. J. Kondo Effect in a Neutral and Stable All Organic Radical Single Molecule Break Junction // Nano Lett. – 2015. – V. 15. – N. 5. – P. 3109–3114.
28. Gaudenzi R., Burzurí E., Reta D., Moreira I. de P. R., Bromley S. T., Rovira C., Veciana J., van der Zant H. S. J. Exchange Coupling Inversion in a High-Spin Organic Triradical Molecule // Nano Lett. – 2016. – V. 16. – N. 3. – P. 2066–2071.
29. Slota M., Keerthi A., Myers W. K., Tretyakov E., Baumgarten M., Ardavan A., Sadeghi H., Lambert C. J., Narita A., Müllen K., Bogani L. Magnetic edge states and coherent manipulation of graphene nanoribbons // Nature. – 2018. – V. 557. – P. 691–695.
30. Lee J., Lee E., Kim S., Bang G. S., Shultz D. A., Schmidt R. D., Forbes M. D. E., Lee H. Nitronyl Nitroxide Radicals as Organic Memory Elements with Both n- and p-Type Properties // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – N. 19. – P. 4414–4418.

31. Han H., Wang M., Wang H. 1-Nitronyl nitroxide pyrene as a new off-on fluorescent chemosensor for Cu^{2+} // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – N. 3. – P. 914–917.
32. Komatsu H., Matsushita M. M., Yamamura S., Sugawara Y., Suzuki K., Sugawara T. J. Influence of Magnetic Field upon the Conductance of a Unicomponent Crystal of a Tetrathiafulvalene-Based Nitronyl Nitroxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 13. – P. 4528–4529.
33. Shu C., Pink M., Junghoefer T., Nadler E., Rajca S., Casu M. B., Rajca A. Synthesis and Thin Films of Thermally Robust Quartet ($S = 3/2$) Ground State Triradical // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – N. 14. – P. 5508–5518.
34. Tahara T., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sugisaki K., Sato K., Takui T., Miyake Y., Hosokoshi Y., Nojiri H., Okada K. Triplet Diradical-Cation Salts Consisting of the Phenothiazine Radical Cation and a Nitronyl Nitroxide // *Chem. – A Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 29. – P. 7201–7209.
35. 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. Yu., Shundrina I. K., Bogomyakov A. S., Kazantsev M. S., Postnikov P. S., Trusova M. E., Ovcharenko V. I. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Triradical with Quartet Ground State // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – N. 21. – P. 8164–8176.
36. Tretyakov E. V., Zhivetyeva S. I., Petunin P. V., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Bagryanskaya I. Yu., Bogomyakov A. S., Postnikov P. S., Kazantsev M. S., Trusova M. E., Shundrina I. K., Zaytseva E. V., Parkhomenko D. A., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. Ferromagnetically Coupled $S=1$ Chains in Crystals of Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Diradicals // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – N. 46. – P. 20704–20710.
37. Stass D., Tretyakov E. Estimation of Absolute Spin Counts in Nitronyl Nitroxide-Bearing Graphene Nanoribbons // *Magnetochemistry.* – 2019. – V. 5. – N. 2. – P. 32.

38. Romero F. M., Ziessel R., Bonnet M., Pontillon Y., Ressouche E., Schweizer J., Delley B., Grand A., Paulsen C. Evidence for Transmission of Ferromagnetic Interactions through Hydrogen Bonds in Alkyne-Substituted Nitroxide Radicals: Magnetostructural Correlations and Polarized Neutron Diffraction Studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – N. 7. – P. 1298–1309.
39. Zheludev A., Barone V., Bonnet M., Delley B., Grand A., Ressouche E., Rey P., Subra R., Schweizer J. Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 5. – P. 2019–2027.
40. Awaga K., Inabe T., Nagashima U., Maruyama Y. Two-dimensional network of the ferromagnetic organic radical, 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-1-oxyl-3-*N*-oxide // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1989. – P. 1617–1618.
41. Veciana J., Iwamura H. Organic Magnets // *MRS Bull.* – 2000. – V. 25. – N. 11. – P. 41–51.
42. Boocock D. G., Darcy R., Ullman E. F. Studies of free radicals. Chemical properties of nitronyl nitroxides. A unique radical anion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – N. 21. – P. 5945–5946.
43. Weiss R., Kraut N., Hampel F. Electrophilic C(2)-functionalization of nitronyl nitroxides: a reference to *N*-heterocyclic carbenes // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 617–618. – P. 473–482.
44. Suzuki S., Nakamura F., Naota T. Environmentally benign strategy for arylation of nitronyl nitroxide using a non-transition metal nucleophile // *Org. Lett.* – 2020. – V. 22. – N. 4. – P. 1350–1354.
45. Suzuki S., Nakamura F., Naota T. A direct synthetic method for (nitronyl nitroxide)-substituted π -electronic compounds via a palladium-catalyzed cross-coupling reaction with a zinc complex // *Mater. Chem. Front.* – 2018. – V. 2. – N. 3. – P. 591–596.
46. Suzuki S., Kira S., Kozaki M., Yamamura M., Hasegawa T., Nabeshima T., Okada K. An efficient synthetic method for organometallic radicals: structures and

- properties of gold(I)-(nitronyl nitroxide)-2-ide complexes // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – N. 8. – P. 2653–2659.
47. Yamada K., Zhang X., Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Tanaka R., Okada K. Radical metalloids with N-heterocyclic carbene and phenanthroline ligands: synthesis, properties, and cross-coupling reaction of [(nitronyl nitroxide)-2-ido]metal complexes with aryl halides // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2018. – V. 91. – N. 7. – P. 1150–1157.
48. Tanimoto R., Yamada K., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. Group 11 metal complexes coordinated by the (nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion: facile oxidation of stable radicals controlled by metal–carbon bonds in radical-metalloids // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 2018. – N. 10. – P. 1198–1203.
49. Romanenko G. V., Fokin S. V., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. STRUCTURE OF A Pd–ORGANIC PARAMAGNETIC // J. Struct. Chem. – 2020. – V. 61. – P. 1952–1956.
50. Suzuki S., Yokoi H., Kozaki M., Kanzaki Y., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. Synthesis and properties of a bis[(nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion]–palladium complex // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 2014. – N. 28. – P. 4740–4744.
51. Zhang X., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. NCN Pincer–Pt complexes coordinated by (nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – N. 43. – P. 17866–17868.
52. Leute R. K., Ullman E. F. 4,5-dihydroimidazoline-3-oxide-1-oxyl // USA Patent. – 1969. – US3697535A.
53. Suzuki S., Wada T., Tanimoto R., Kozaki M., Shiomi D., Sugisaki K., Sato K., Takui T., Miyake Y., Hosokoshi Y., Okada K. Cyclic Triradicals Composed of Iminonitroxide–Gold(I) with Intramolecular Ferromagnetic Interactions // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – V. 55. – N. 36. – P. 10791–10794.
54. Kira S., Miyamae T., Yoshida K., Kanzaki Y., Sugisaki K., Shiomi D., Sato K., Takui T., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. Auophilic Interactions in Multi-Radical Species: Electronic-Spin and Redox Properties of Bis- and Tris-[(Nitronyl

- Nitroxide)-Gold(I)] Complexes with Phosphine-Ligand Scaffolds // Chem. – A Eur. J. – 2021. – V. 27. – N. 44. – P. 11450–11457.
55. Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. Nitronyl Nitroxide as a Coupling Partner: Pd-Mediated Cross-coupling of (Nitronyl nitroxide-2-ido)(triphenylphosphine)gold(I) with Aryl Halides // Chem. Lett. – 2014. – V. 43. – N. 5. – P. 678–680.
56. Tretyakov E. V., Makhneva T. V., Politanskaya L. V., Bagryanskaya I. Yu., Stass D. V. Molecular and Crystal Structure of 2-Amino-Polyfluorophenyl-4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-Dihydro-1*H*-Imidazol-3-Oxide-1-Oxyls // J. Struct. Chem. – 2018. – V. 59. – P. 689–696.
57. Yokoyama N., Tanaka N., Fujimoto N., Tanaka R., Suzuki S., Shiomi D., Sato K., Takui T., Kozaki M., Okada K. Syntheses and Properties of (Nitronyl nitroxide)-substituted Tri-phenylamine ortho-Bridged by Two Oxygen and Sulfur Atoms // Chem. Asian J. – 2021. – V. 16. – N. 1. – P. 72–79.
58. Nishinaga T., Kanzaki Y., Shiomi D., Matsuda K., Suzuki S., Okada K. Radical Cation π -Dimers of Conjugated Oligomers as Molecular Wires: An Analysis Based on Nitronyl Nitroxide Spin Labels // Chem. – A Eur. J. – 2018. – V. 24. – N. 45. – P. 11717–11728.
59. Tahara T., Suzuki S., Kozaki M., Nishinaga T., Okada K. Chemical Stability of the 5-Mesityl-5''-(nitronyl nitroxide)-2,2':5',2''-ter(3,4-ethylenedioxythiophene) Radical Cation // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2018. – V. 91. – N. 8. – P. 1193–1195.
60. Tretyakov E. V., Lomanovich K. A., Bagryanskaya E. G., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Zueva E. M., Petrova M. M., Dmitriev A. A., Gritsan N. P. 2-(8-Iodonaphthalen-1-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide: Suppressed Reactivity of Iodine Atom and Unusual Temperature Dynamics of the EPR Spectrum // Eur. J. Org. Chem. – 2021. – V. 2021. – N. 17. – P. 2355–2361.
61. Haraguchi M., Tretyakov E., Gritsan N., Romanenko G., Gorbunov D., Bogomyakov A., Maryunina K., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Nishihara S., Inoue K., Okada K. (Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and

- (Azulene-1,3-diyl)-bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes // *Chem. Asian J.* – 2017. – V. 12. – N. 22. – P. 2929–2941.
62. Gurskaya L., Bagryanskaya I., Amosov E., Kazantsev M., Politanskaya L., Zaytseva E., Bagryanskaya E., Chernonosov A., Tretyakov E. 1,3-Diaza[3]ferrocenophanes functionalized with a nitronyl nitroxide group // *Tetrahedron.* – 2018. – V. 74. – N. 15. – P. 1942–1950.
63. Tretyakov E., Keerthi A., Baumgarten M., Veber S., Fedin M., Gorbunov D., Shundrina I., Gritsan N. The Design of Radical Stacks: Nitronyl-Nitroxide-Substituted Heteropentacenes // *Chemistry Open.* – 2017. – V. 6. – N. 5. – P. 642–652.
64. Tretyakov E., Okada K., Suzuki S., Baumgarten M., Romanenko G., Bogomyakov A., Ovcharenko V. Synthesis, structure and properties of nitronyl nitroxide diradicals with fused-thiophene couplers // *J. Phys. Org. Chem.* – 2016. – V. 29. – N. 12. – P. 725–734.
65. Keerthi, A. An C., Li M., Marszalek T., Ricciardulli A. G., Radha B., Alsewailam F. D., Müllen K., Baumgarten M. Dithieno[2,3-*d*;2',3'-*d'*]benzo[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene: a novel building-block for a planar copolymer // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – P. 1545–1548.
66. Golor M., Wessel S., Schmidt M. J. Quantum Nature of Edge Magnetism in Graphene // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112. – N. 4. – P. 046601.
67. Morozov V., Tretyakov E. Spin polarization in graphene nanoribbons functionalized with nitroxide // *J. Mol. Model.* – 2019. – V. 25. – N. 58.
68. Rao S. S., Stesmans A., van Tol J., Kosynkin D. V., Higginbotham-Duque A., Lu W., Sinitskii A., Tour J. M. Spin Dynamics and Relaxation in Graphene Nanoribbons: Electron Spin Resonance Probing // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6. – N. 9. – P. 7615–7623.
69. Struck P. R., Burkard G. Effective time-reversal symmetry breaking in the spin relaxation in a graphene quantum dot // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – N. 12. – P. 125401.

70. Ten Yu. A., Troshkova N. M., Tretyakov E. V. From spin-labelled fused polyaromatic compounds to magnetically active graphene nanostructures // *Russ. Chem. Rev.* – 2020. – V. 89. – N. 7. – P. 693.
71. Hashmi A. S. K., Ramamurthi T. D., Rominger F. Synthesis, structure and reactivity of organogold compounds of relevance to homogeneous gold catalysis // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – N. 4. – P. 592–597.
72. Shi Y.-J., Laguna A., Villacampa M. D., Gimeno M. C. Group 11 Metal Complexes with Unsymmetrical Bifunctional Ferrocene Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. – N. 2. – P. 247–255.
73. Yang L.-P., Li C.-L., Yao Y.-L., Lin Z.-J., Qiao Z.-P., Chao H.-Y. Mononuclear gold(I) acetylide complexes with carbonyl moiety: Synthesis, characterization, and tunable emission energy // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – V. 112. – P. 107731.
74. Zayakin I., Bagryanskaya I., Stass D., Kazantsev M., Tretyakov E. Synthesis and Structure of (Nitronyl Nitroxide-2-ido)(tert-butylidiphenylphosphine)gold(I) and - (Di(tert-butyl)phenylphosphine)gold(I) Derivatives; Their Comparative Study in the Cross-Coupling Reaction // *Crystals.* – 2020. – V. 10. – N. 9. – P. 770.
75. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. N. 3. – P. 441–451.
76. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii of Metals in Covalent Compounds // *J. Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – N. 9. – P. 3006–3007.
77. Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 8617–8636.
78. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – N. 12. – P. 5529–5542.
79. Nakanishi W., Hayashi S., Narahara K. Polar Coordinate Representation of $H_b(r_c)$ versus $(\hbar^2/8m)\nabla^2\rho_b(r_c)$ at BCP in AIM Analysis: Classification and Evaluation of Weak to Strong Interactions // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – N. 37. – P. 10050–10057.

80. Andrusenko E. V., Kabin E. V., Novikov A. S., Bokach N. A., Starova G. L., Kukushkin V. Y. Metal-mediated generation of triazapentadienate-terminated di- and trinuclear μ_2 -pyrazolate Ni^{II} species and control of their nuclearity // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 316–325.
81. Bikbaeva Z. M., Novikov A. S., Suslonov V. V., Bokach N. A., Kukushkin V. Y. Metal-mediated reactions between dialkylcyanamides and acetamidoxime generate unusual (nitrosoguanidinate)-nickel(II) complexes // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 10090–10101.
82. Shmelev N. Y., Okubazghi T. H., Abramov P. A., Komarov V. Y., Rakhmanova M. I., Novikov A. S., Gushchin A. L. Intramolecular aurophilic interactions in dinuclear gold(I) complexes with twisted bridging 2,2'-bipyridine ligands // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – P. 12448–12456.
83. Zayakin I. A., Korlyukov A. A., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Akyeva A. Ya., Syroeshkin M. A., Stass D. V., Tretyakov E. V., Egorov M. P. Au–Au Chemical Bonding in Nitronyl Nitroxide Gold(I) Derivatives // *Organometallics.* – 2022. – V. 41. – N. 13. – P. 1710–1720.
84. Zayakin I., Tretyakov E., Akyeva A., Syroeshkin M., Burykina J., Dmitrenok A., Korlyukov A., Nasyrova D., Bagryanskaya I., Stass D., Ananikov V. Overclocking Nitronyl Nitroxide Gold Derivatives in Cross-Coupling Reactions // *Chem. – A Eur. J.* – 2023. – V. 29. – N. 6. – P. e202203118.
85. Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – N. 5. – P. 1595–1604.
86. Kashin A. S., Ananikov V. P. Catalytic C–C and C–Heteroatom Bond Formation Reactions: In Situ Generated or Preformed Catalysts? Complicated Mechanistic Picture Behind Well-Known Experimental Procedures // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – N. 22. – P. 11117–11125.
87. Zayakin I., Romanenko G., Bagryanskaya I., Ugrak B., Fedin M., Tretyakov E. Catalytic System for Cross-Coupling of Heteroaryl Iodides with a Nitronyl

- Nitroxide Gold Derivative at Room Temperature // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – N. 22. – P. 7661.
88. Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S., Leininger T., Malrieu J. P. Introduction of N-Electron Valence States for Multireference Perturbation Theory // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 10252.
89. Frisch M., Ragazos I. N., Robb M. A., Bernhard Schlegel H. An Evaluation of Three Direct MC-SCF Procedures // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 189. – P. 524–528.
90. Evans D. F. The Determination of the Paramagnetic Susceptibility of Substances in Solution by Nuclear Magnetic Resonance // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 2003–2005.
91. Piguet C. Paramagnetic Susceptibility by NMR: The Solvent Correction Removed for Large Paramagnetic Molecules // *J. Chem. Educ.* – 1997. – V. 74. – P. 815–816.
92. Zayakin I. A., Petunin P. V., Postnikov P. S., Dmitriev A. A., Gritsan N. P., Dorovatovskii P., Korlyukov A., Fedin M. V., Bogomyakov A. S., Akyeva A. Ya., Novikov R. A., Shangin P. G., Syroeshkin M. A., Burykina J. V., Tretyakov E. V. Toward New Horizons in Verdazyl-Nitroxide High-Spin Systems: Thermally Robust Tetraradical with Quintet Ground State // *J. Am. Chem. Soc.* – 2024. – V. 146. – N. 19. – P. 13666–13675.
93. Bencini, A., Gatteschi D. *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems* // Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. – 1990. – P. 287.
94. McConnell H. M. Ferromagnetism in Solid Free Radicals // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 39. – P. 1910.
95. Tretyakov E., Zayakin I., Dmitriev A., Fedin M., Romanenko G., Bogomyakov A., Akyeva A., Syroeshkin M., Yoshioka N., Gritsan N. Nitronyl Nitroxide-Substituted Benzotriazinyl Tetraradical // *Chem. – A Eur. J.* – 2023. – V. 30. – N. 8. – P. e202303456.

96. Kozhanov K. A., Cherkasov V. K., Bubnov M. P. Nitronyl-nitroxide PCP-pincer complexes of palladium and nickel: synthesis and an EPR study // *Russ. Chem. Bull.* – 2022. – V. 71. – N. 7. – P. 1527–1532.
97. Harper M., Emmett E., Bower J., Russell C. Oxidative 1,2-Difunctionalization of Ethylene via Gold-Catalyzed Oxyarylation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – N. 36. – P. 12386–12389.
98. Grisorio R., Allegretta G., Mastrorilli P., Suranna G. On the Degradation Process Involving Polyfluorenes and the Factors Governing Their Spectral Stability // *Macromolecules.* – 2011. – V. 44. – N. 20. – P. 7977–7986.
99. Petunin P., Votkina D., Trusova M., Rybalova T., Amosov E., Uvarov M., Postnikov P., Kazantsev M., Mostovich E. Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd(PPh₃)₄ // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – P. 15293–15301.
100. Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. Pd₂(dba)₃ as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – N. 6. – P. 2302–2309.
101. Le C. M., Hou X., Sperger T., Schoenebeck F., Lautens M. An Exclusively trans-Selective Chlorocarbamoylation of Alkynes Enabled by a Palladium/Phosphaadamantane Catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 52. – P. 15897–15900.
102. Brown G. M., Elsegood M. R. J., Lake A. J., Sanchez-Ballester N. M., Smith M. B., Varley T. S., Blann K. Mononuclear and Heterodinuclear Metal Complexes of Nonsymmetric Ditertiary Phosphanes Derived from R₂PCH₂OH // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 2007. – N. 10. – P. 1405–1414.
103. Downing J. H., Floure J., Heslop K., Haddow M. F., Hopewell J., Lusi M., Phetmung H., Orpen A. G., Pringle P. G., Pugh R. I., Zambrano-Williams D. General Routes to Alkyl Phosphatrioxaadamantane Ligands // *Organometallics.* – 2008. – V. 27. – N. 13. – P. 3216–3224.

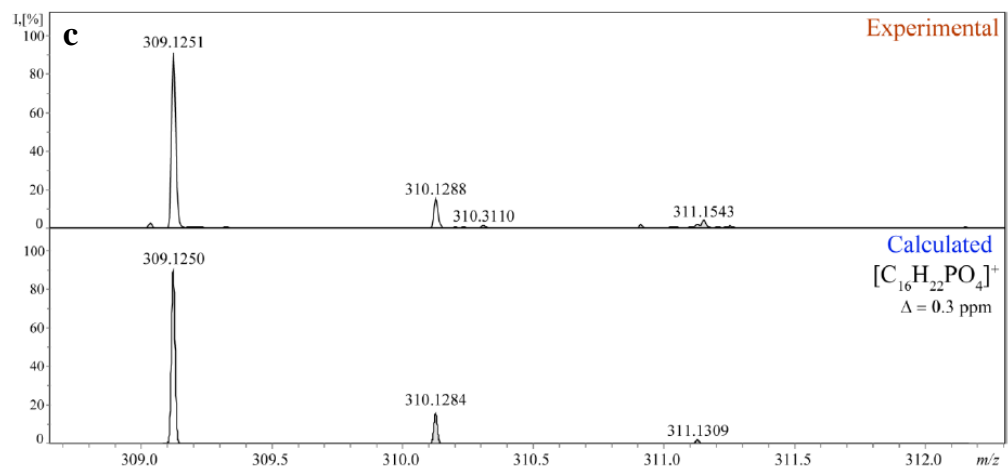
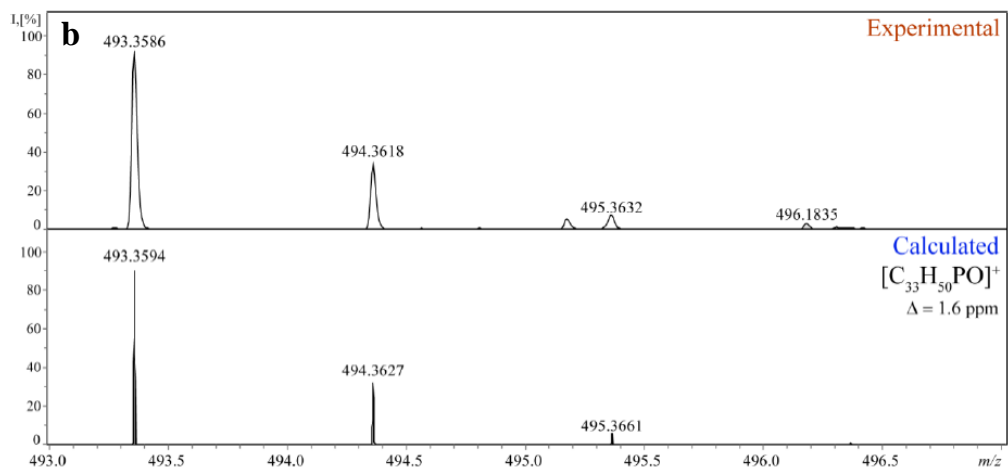
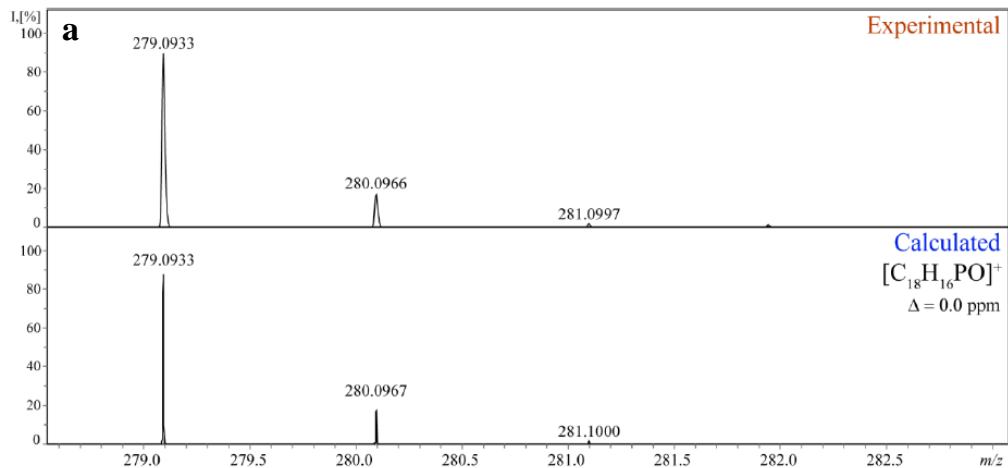
104. Karver M. R., Krishnamurthy D., Kulkarni R., Bottini N., Barrios A. Identifying potent, selective protein tyrosine phosphatase inhibitors from a library of Au(I) complexes // *J. Med. Chem.* – 2009. – V. 52. – N. 21. – P. 6912–6918.
105. Zhang C., Hong K., Dong S., Pei C., Zhang X., He C., Hu W., Xu X. Gold(I)-catalyzed aromatization: Expeditious synthesis of polyfunctionalized naphthalenes // *iScience.* – 2019. – V. 21. – P. 499–508.
106. Alyea E., Ferguson G., Kannan S. X-ray structural determination of a bulky phosphine complex: chloro{tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine}gold(I), {AuCl[P(C₉H₁₁O₃)₃]} // *Polyhedron.* – 2000. – V. 19. – N. 20–21. – P. 2211–2213.
107. Osiecki J. H., Ullman E. F. Studies of free radicals. I. α -Nitronyl nitroxides, a new class of stable radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – N. 4. – P. 1078–1079.
108. Zhao M., Li Z., Peng L., Peng S., Wang C., Tang Y.-R., Zhang Z. Novel 1-oxyl-2-substitutedphenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines: Synthesis, selectively analgesic action, and QSAR analysis // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – V. 15. – N. 8. – P. 2815–2826.
109. Zakrassov A., Shteiman V., Sheynin Y., Botoshansky M., Kapon M., Kaftory M., Del Sesto R. E., Miller J. S. Crystal Structures and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxide Radicals // *Helv. Chim. Acta.* – 2003. – V. 86. – N. 4. – P. 1234–1245.
110. Nadeau J. S., Boocock D. G. B. A stable free radical reagent and solid phase suitable for a nitric oxide dosimeter // *Anal. Chem.* – 1977. – V. 49. – N. 12. – P. 1672–1676.
111. Shimomura O., Abe K., Hirota M. Substituent effects on the reaction of 2-(substituted phenyl)-4,5-dihydro-4,4,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl 3-oxides with nitric oxide: an experimental and MNDO study // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1988. – P. 795–798.
112. Mitsumori T., Inoue K., Koga N., Iwamura H. Exchange Interactions between Two Nitronyl Nitroxide or Iminyl Nitroxide Radicals Attached to Thiophene and 2,2'-Bithienyl Rings // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – N. 9. – P. 2467–2478.

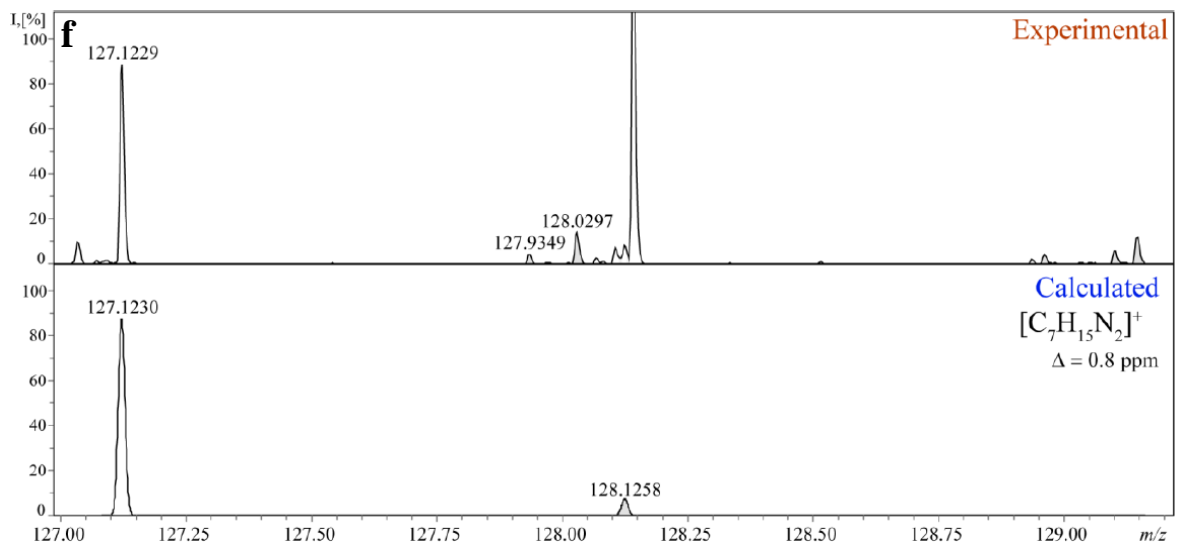
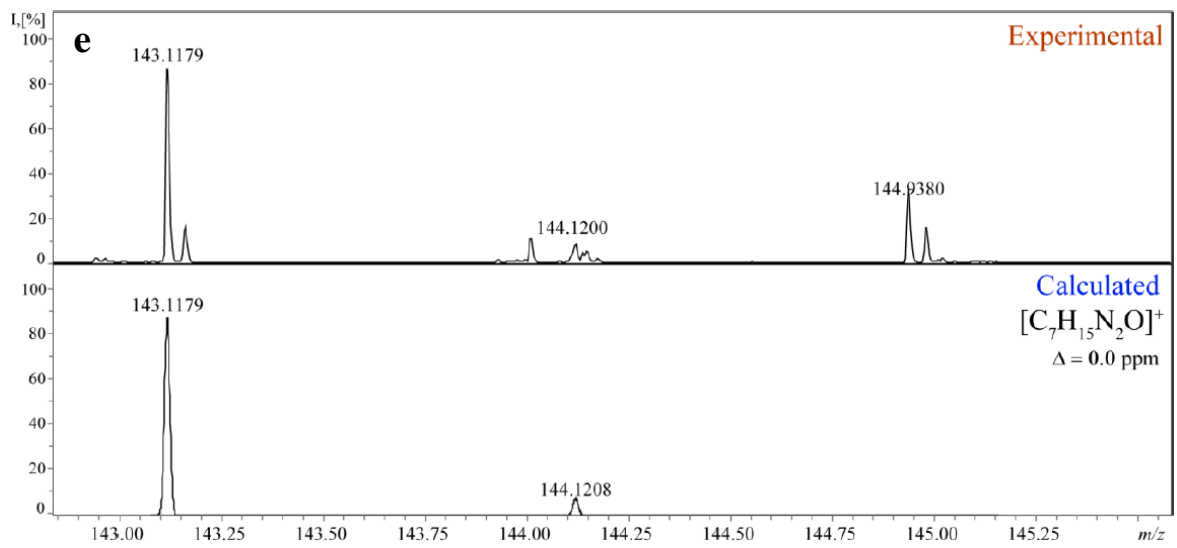
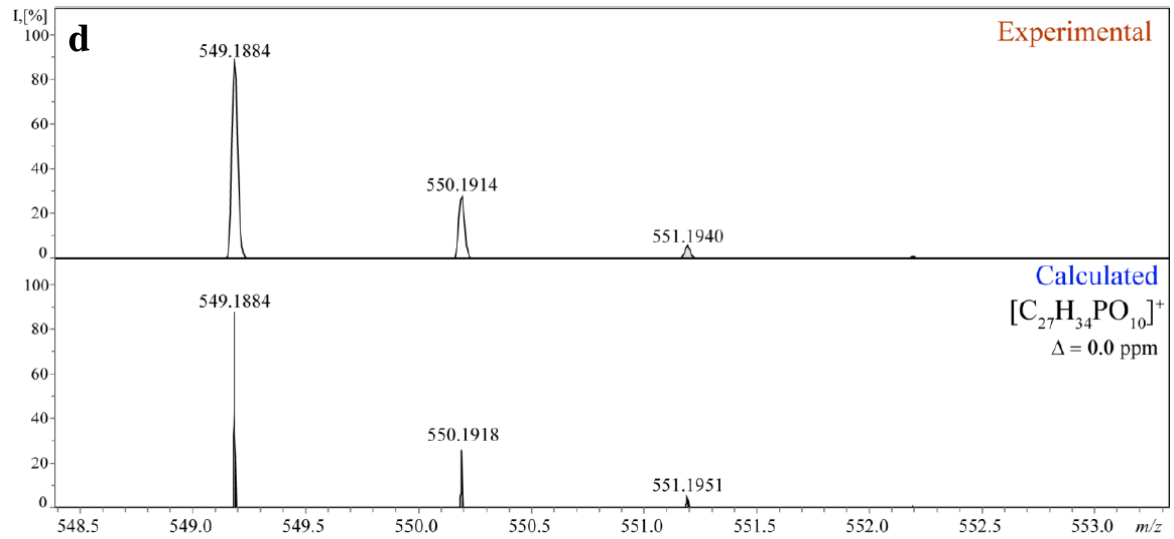
113. Ovcharenko V. I., Fokin S. V., Romanenko, G. V., Shvedenkov Yu. G., Ikorskii V. N., Tretyakov E. V., Vasilevskii S. F. Nonclassical Spin Transitions // *J. Struct. Chem.* – 2002. – V. 43. –P. 153–167.
114. Borozdina Y. B., Mostovich E., Enkelmann V., Wolf B., Cong Pham T., Tutsch U., Lang M., Baumgarten M. Interacting networks of purely organic spin-1/2 dimers // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – N. 32. – P. 6618–6626.
115. Fokin S. V., Tolstikov S. E., Tretyakov E. V., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Veber S. L., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I. Molecular magnets based on chain polymer complexes of copper(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) with isoxazolyl-substituted nitronyl nitroxides // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – P. 2470–2484.
116. Vasilevsky S. F., Tretyakov E. V., Ikorskii V. N., Romanenko G. V., Fokin S. V. Shvedenkov Yu. G., Ovcharenko V. I. Synthesis and magnetic studies of 2-imidazoline pyrazolyimino- and pyrazolynitronyl nitroxides // *ARKIVOC.* – 2002. – V. 2001. – N. 9. – P. 55–66.

Приложение

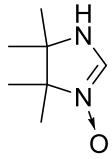
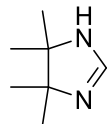
1. Масс-спектрометрия

Приложение 1. Экспериментальный и теоретический ESI-HRMS спектры смесей, полученных в результате термоллиза золотоорганических производных нитронилнитроксила и содержащих соответствующий продукт термоллиза: O=PPh₃ (a); O=XPhos (b); O=^{Me}CgPPh (c); O=TTMPP (d); 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-*N*-оксид (для NN–AuPPh₃) (e); 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол (NN–AuPPh₃) (f).



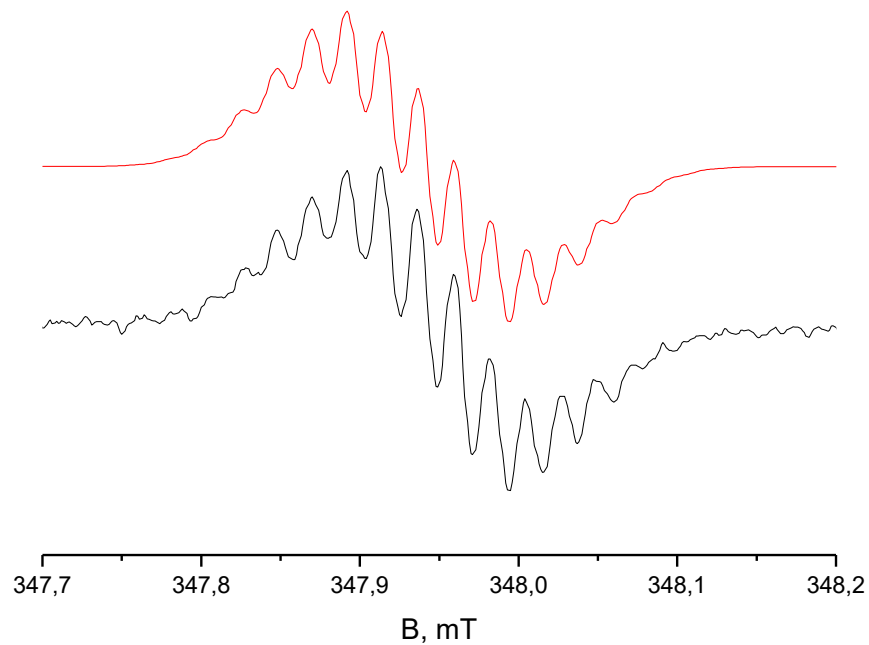
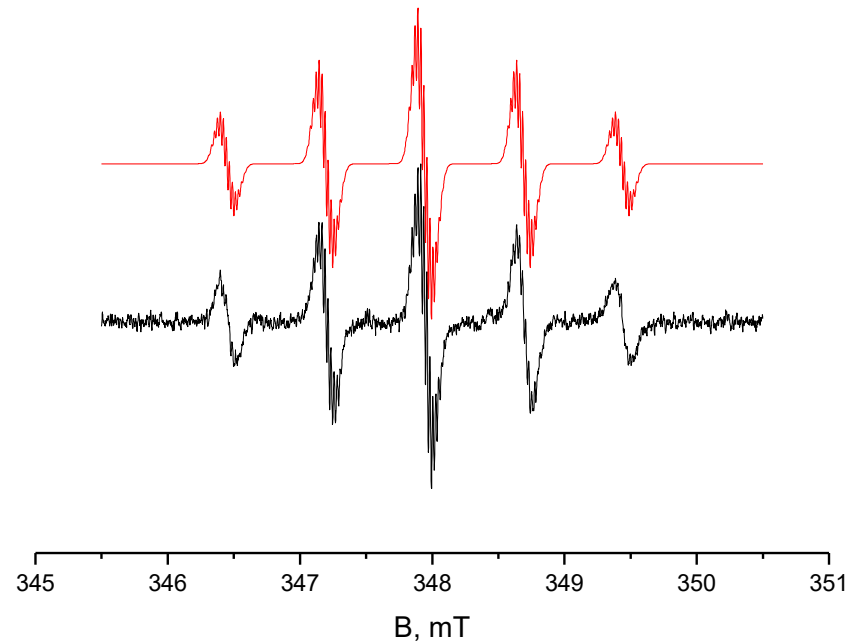


Приложение 2. Молекулярные ионы $[M + H]^+$ основных продуктов термоллиза золотоорганических производных **50–52** и NN–AuPPh₃ в толуоле при 80 °С в течение 16 часов.

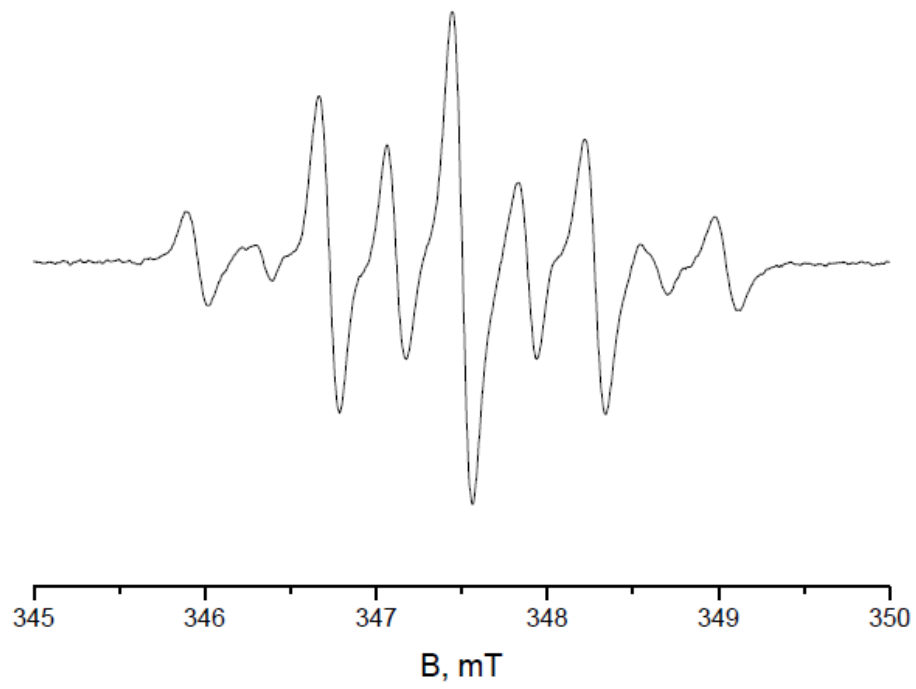
Соединение	NN–AuPPh ₃	50	51	52
	O=PPh ₃	O=XPhos	O= ^{Me} CgPPh	O=ТТМРР
Соответствующий фосфиноксид	Найдено: 279.0935	Найдено: 493.3594	Найдено: 309.1250	Найдено: 549.1884
	Рассчитано для	Рассчитано для	Рассчитано для	Рассчитано для
	C ₁₈ H ₁₆ PO: 279.0939	C ₃₃ H ₅₀ PO: 493.3599	C ₁₆ H ₂₂ PO ₄ : 309.1256	C ₂₇ H ₃₄ PO ₁₀ : 549.1890
	Найдено: 143.1178	Найдено: 143.1134	Найдено: 143.1130	Найдено: 143.1179
	Рассчитано для C ₇ H ₁₅ N ₂ O: 143.1184			
			Найдено: 127.1230	
			Рассчитано для C ₇ H ₁₅ N ₂ : 127.1235	

2. ЭПР

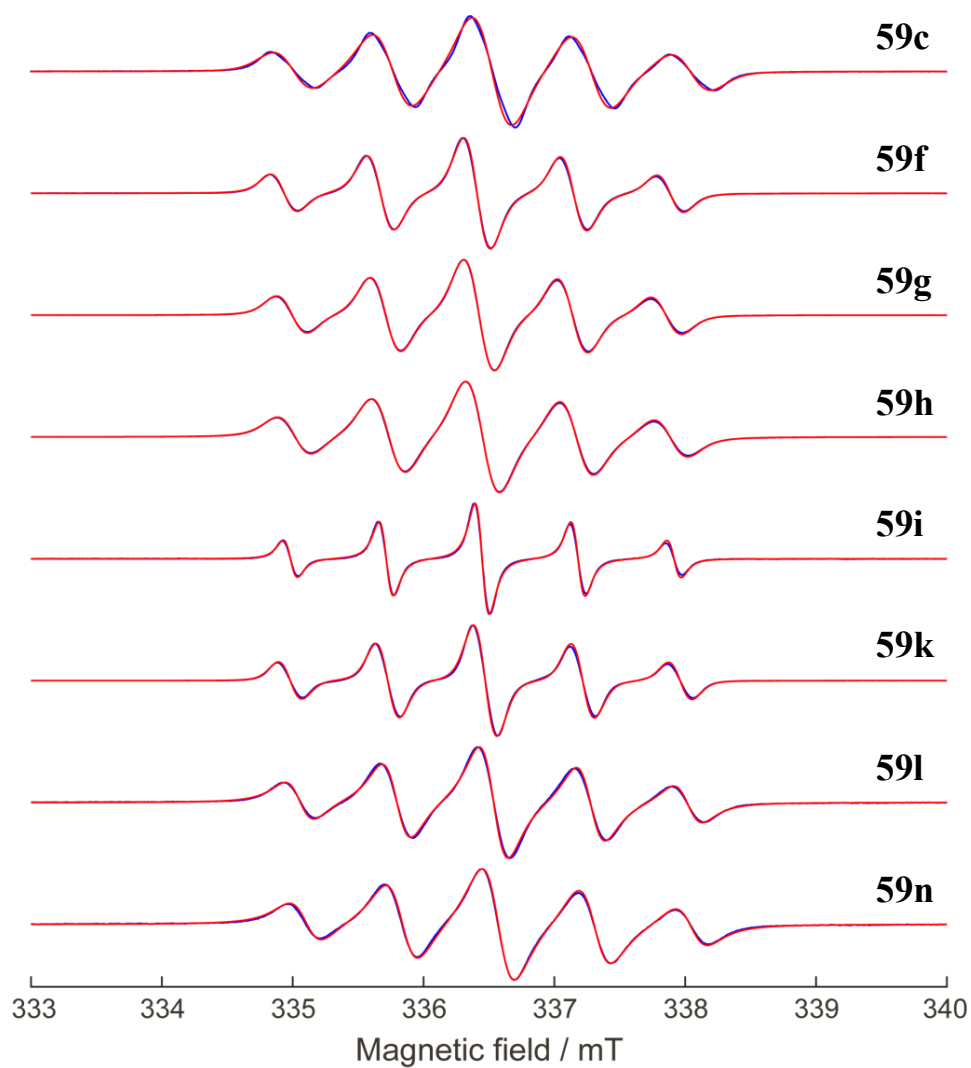
Приложение 3. Смоделированный (красная линия) и экспериментальный (черная линия) спектры ЭПР для раствора радикала **57** в толуоле, а также увеличенное изображение его центральной линии (внизу). $A_{2N} = 0.747$ мТл, $A_{12H} = 0.021$ мТл, $A_{2H} = 0.046$ мТл, $A_H = 0.046$ мТл, $g_{iso} = 2.0065$.



Приложение 4. Экспериментальный спектр ЭПР раствора радикала **58** в толуоле.



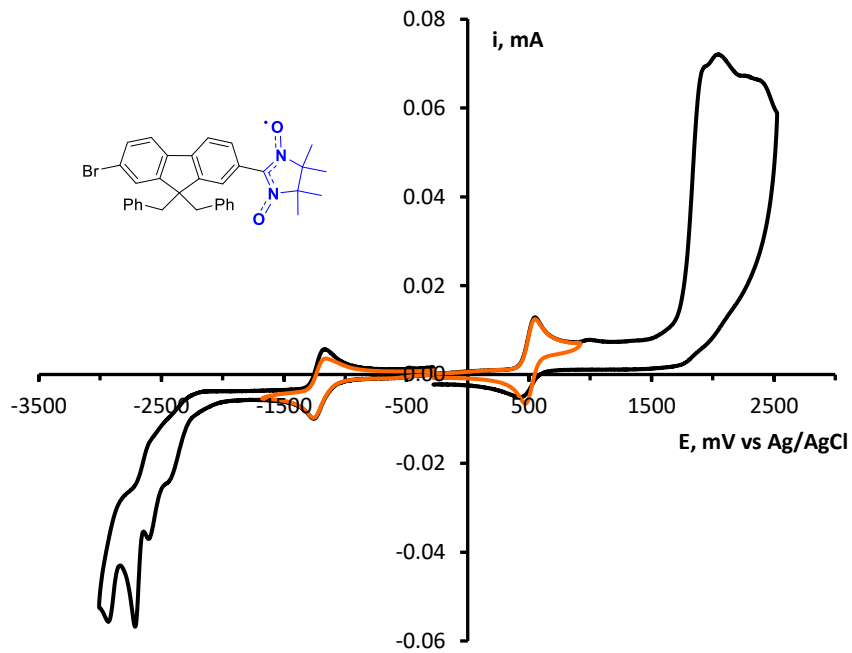
Приложение 5. Смоделированные (синие) и экспериментальные (красные) спектры ЭПР толуольных растворов нитронилнитроксидов **59c**, **59f**, **59g**, **59h**, **59i**, **59k**, **59l**, **59n**, полученные при комнатной температуре (параметры СТВ и соответствующие g -фактора приведены в таблице).



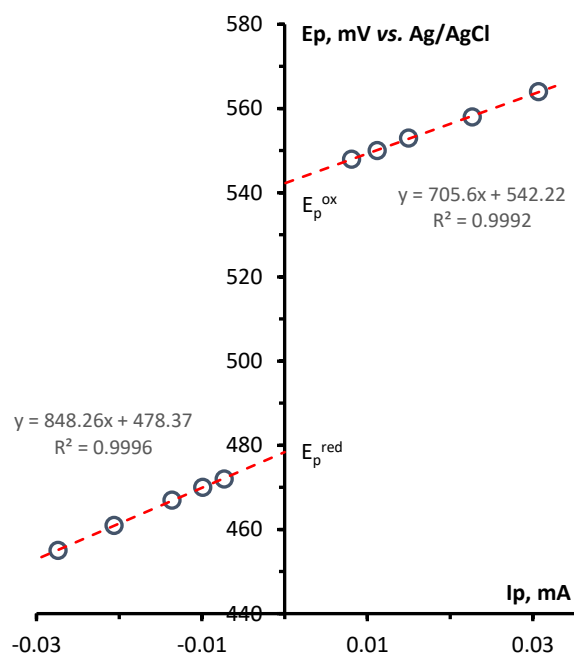
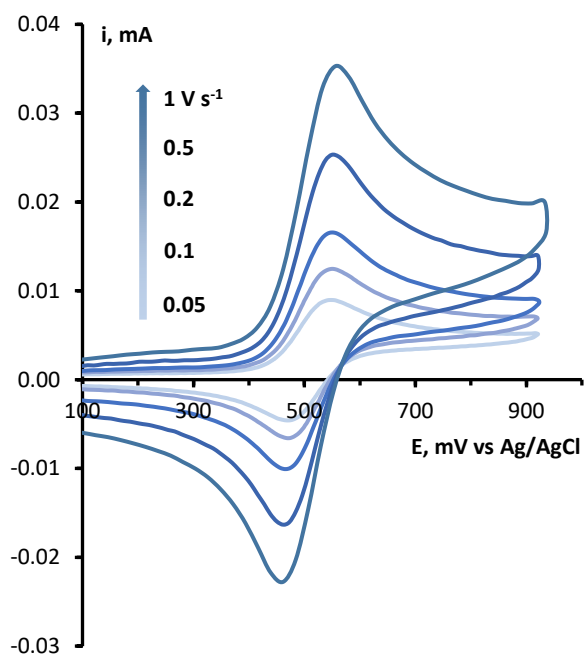
Соединение	A_N / мТл	g -фактор
59c	0.761	2.007
59f	0.740	2.007
59g	0.717	2.007
59h	0.720	2.007
59i	0.735	2.007
59k	0.747	2.007
59l	0.744	2.007
59n	0.738	2.007

3. ЦВА

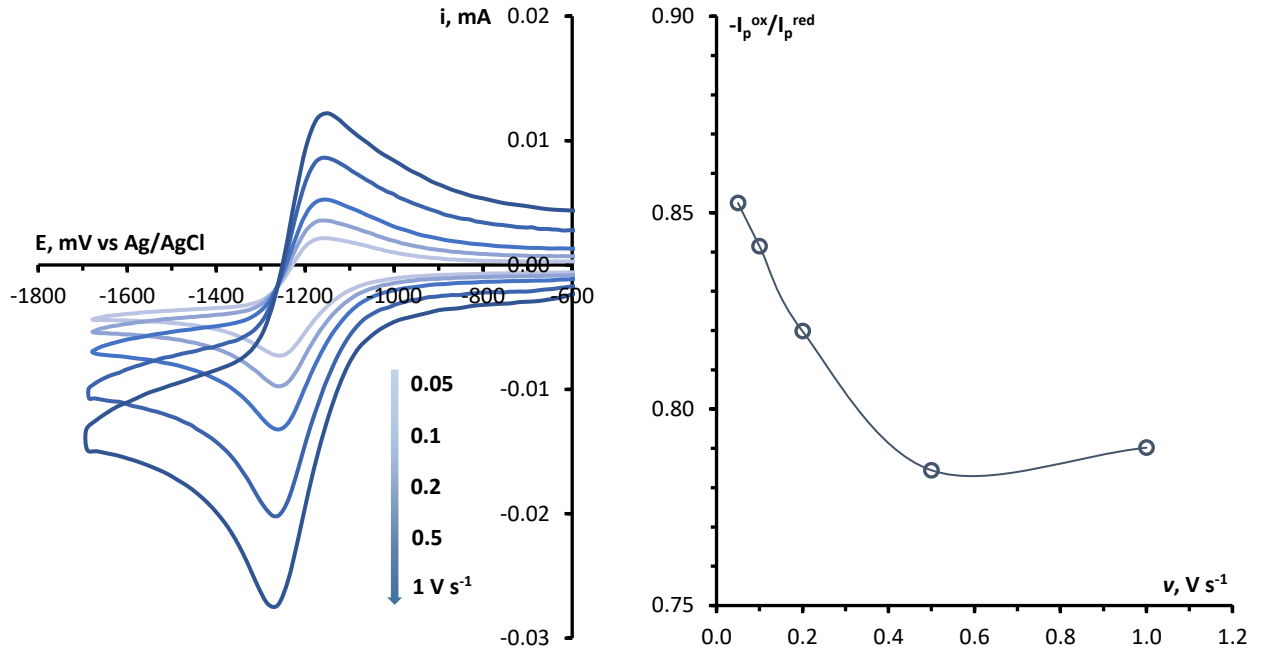
Приложение 6. Кривые ЦВА процесса окисления и восстановления радикала **57** ($2 \cdot 10^{-3}$ М), записанные в 0.1 М растворе Bu_4NF_4 в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.



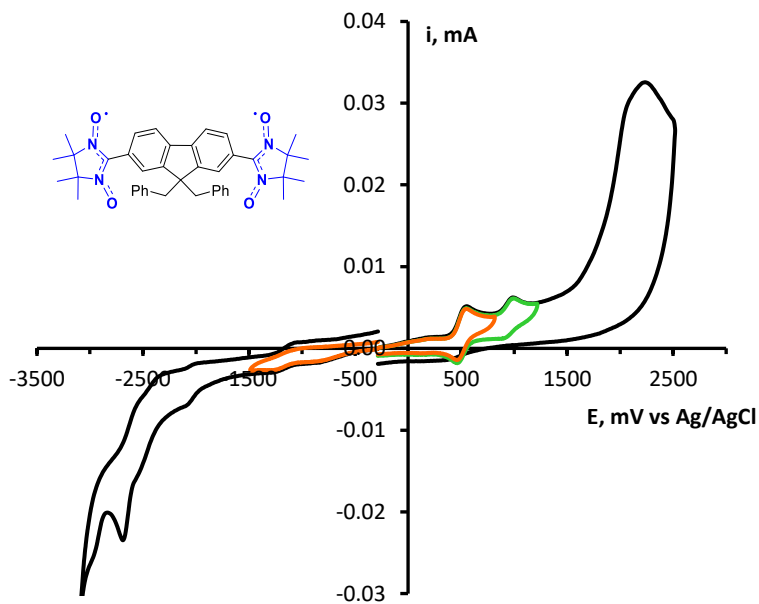
Приложение 7. Кривые ЦВА начального процесса окисления радикала **57** ($2 \cdot 10^{-3}$ М), записанные в 0.1 М растворе $n\text{Bu}_4\text{NF}_4$ в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева). Зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа). Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.



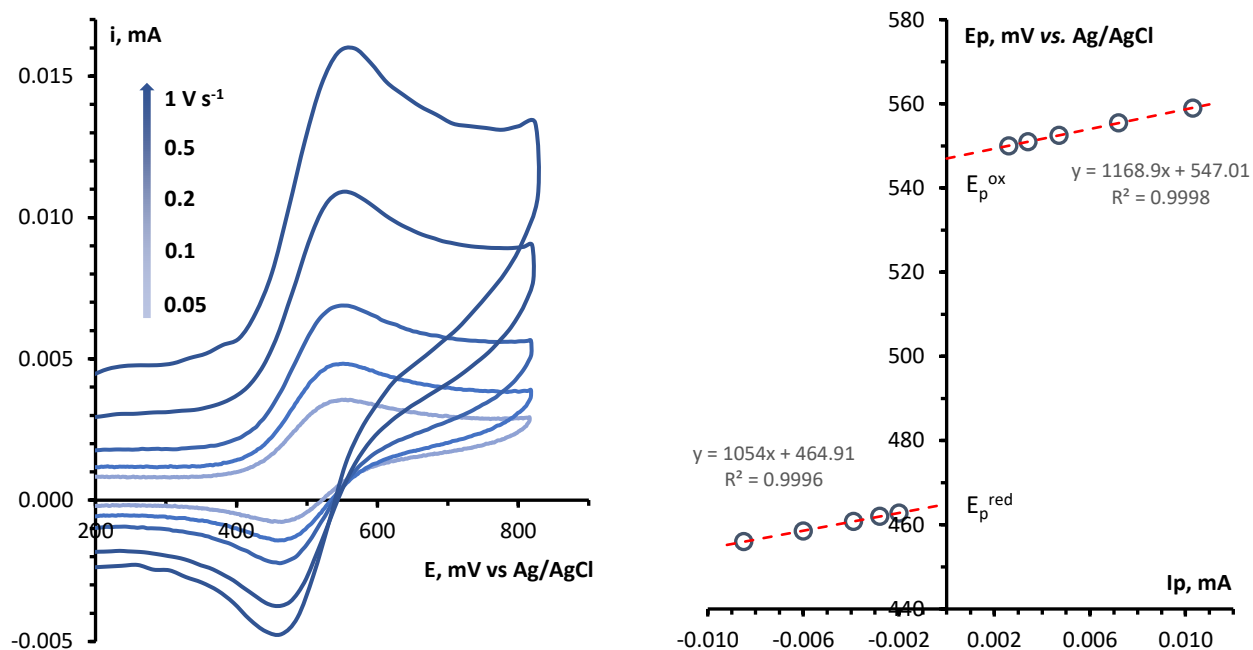
Приложение 8. Кривые ЦВА начального процесса восстановления радикала **57** ($2 \cdot 10^{-3}$ М), записанные в 0.1 М растворе Bu_4NF_4 в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева). Зависимость отношения токов между обратным и прямым током от скорости развертки потенциала (справа). Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.



Приложение 9. Кривые ЦВА процесса окисления и восстановления радикала **58** ($0.7 \cdot 10^{-3}$ М), записанные в 0.1 М растворе ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}_4$ в MeCN при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

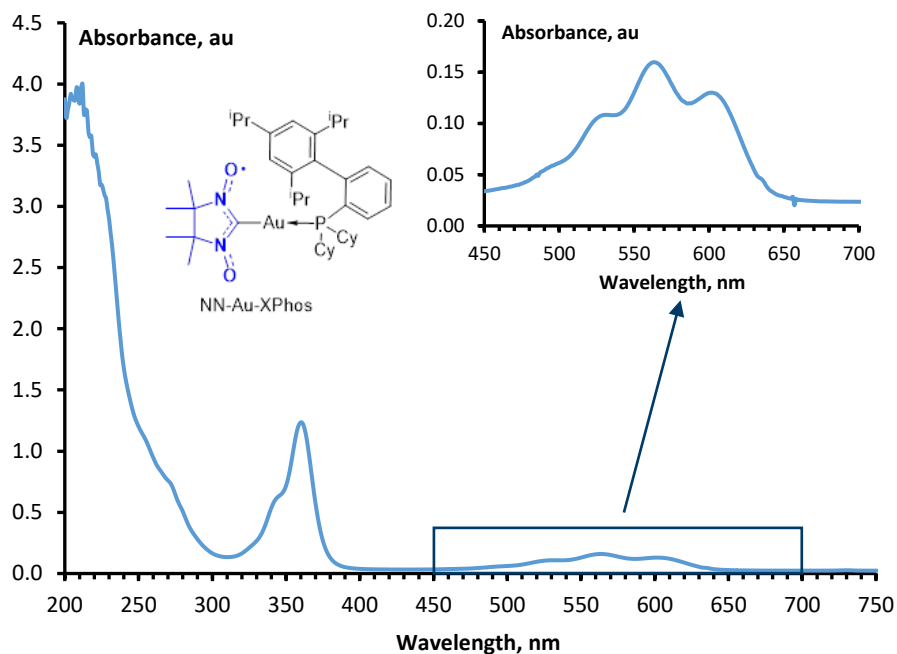


Приложение 10. Кривые ЦВА начального процесса окисления радикала **58** ($0.7 \cdot 10^{-3}$ M), записанные в 0.1 M растворе Bu_4NF_4 в MeCN при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 В/с (слева). Зависимости потенциалов пиков окисления и обратного восстановления от величины тока в пике для соответствующего процесса (справа). Потенциалы приведены относительно Ag/AgCl.

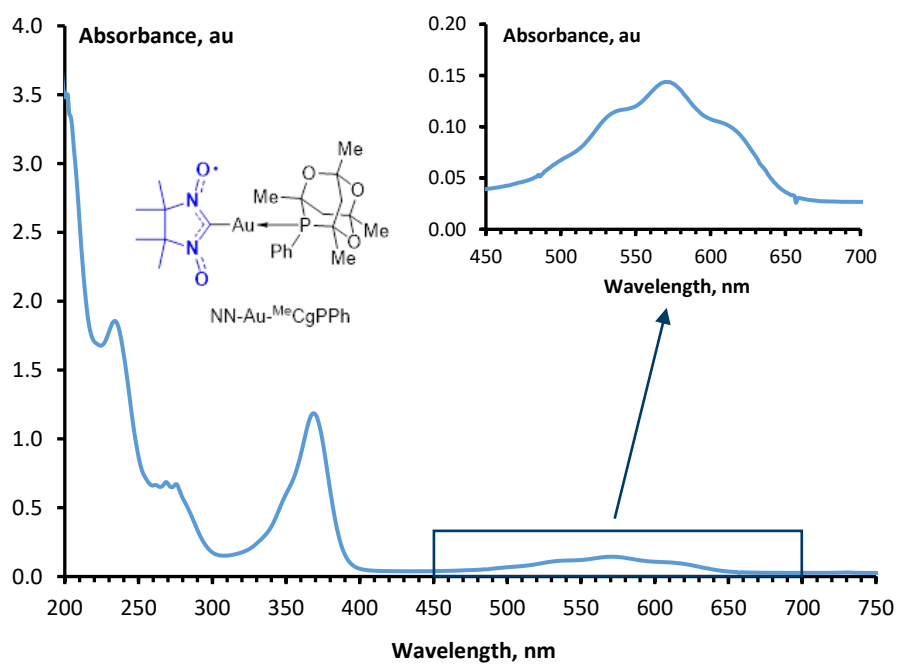


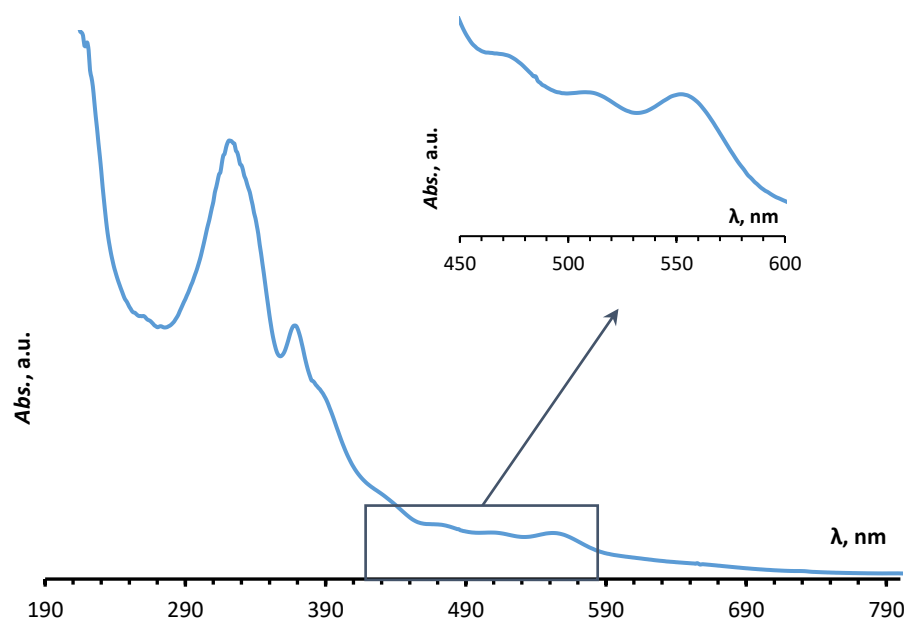
4. УФ-спектроскопия

Приложение 11. УФ-спектр раствора золотоорганического производного **50** в MeCN (10^{-4} M).



Приложение 12. УФ-спектр раствора золотоорганического производного **51** в MeCN (10^{-4} M).



Приложение 15. УФ-спектр раствора тетрарадикала **61** в MeCN (10^{-4} M).

5. PCA

5.1 Кристаллическая структура золотоорганических производных 45 и 46

Анализ кристаллических структур выявил, что упаковка соединений NN–AuPPh₃, **45** и **46** обусловлена межмолекулярными короткими контактами преимущественно с участием атомов нитронилнитроксильного фрагмента. Более того, число таких контактов необыкновенно велико и достигает пяти в трифенилфосфиновом производном NN–AuPPh₃ (Приложение **16**). Для сравнения, в чисто органических нитронилнитроксилах парамагнитный фрагмент участвует в образовании ограниченного числа коротких контактов – один или два, редко три. Стремление золотоорганических производных нитронилнитроксила образовывать в твердой фазе повышенное количество контактов обусловлено анионной природой парамагнитного фрагмента, который эффективно взаимодействует с положительно заряженными атомами соседних молекул. Такое явление приводит к построению сложной трехмерной кристаллической структуре из молекул золотоорганических парамагнетиков. Для упрощения анализа разумно выбрать более низкоразмерную подструктуру, а затем связать ее с помощью контактных взаимодействий в объемную 3D сеть кристаллической структуры парамагнетика.

В соединении NN–AuPPh₃ в качестве подходящей подструктуры удобно выбрать centrosymmetric димер в котором молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями типа C_{Ph}–H...O₂ (контакт *i*, Приложение **17a**) приводя к укорочению расстояний C_{Ph}–H...N (*ii*) и C_{Ph}–H...C (*iii*). Связывание молекул в димеры также вызывает формирование контактов *iv* между атомами углерода ароматического цикла. Трансляция димеров через два межмолекулярных C_{Me}–H...O₁ ван-дер-ваальсова взаимодействия (контакты *v* и *vi*) и короткие контакты C–H...C *vii* образует бесконечные слои (Приложение **17b**), связанные друг с другом благодаря дополнительным контактам C_{Ph}–H...O₁ (*viii*) и C_{Ph}–H...O₂ (*x*), которые сформированы при участии атомов кислорода парамагнитных центров (Приложение **17c**).

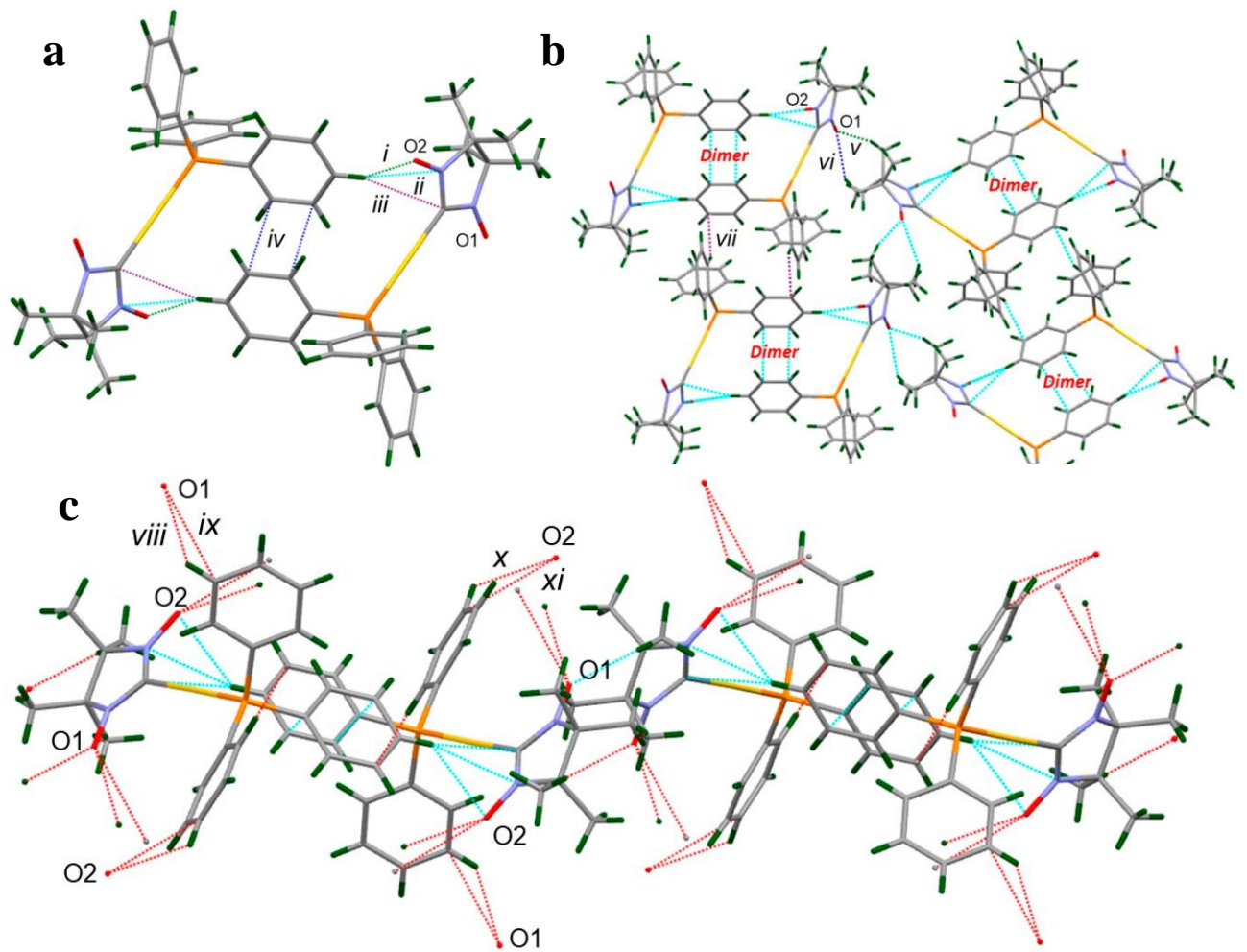
В случае золотоорганического производного **45** димер, показанный в приложении **18a**, может служить подходящей подструктурой. В этом димере молекулы связаны двумя ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями $C_{Ph}-H \cdots O_2$ (контакты *i*, Приложение **18a**); связывание молекул приводит к коротким контактам между атомами водорода (контакт *ii*). Затем связывание димерных структур в 3D структуру происходит как через прямые взаимодействия типа $C_{Ph}-H \cdots O_2$ (*iii*), так и через короткие контакты через мостиковую молекулу растворителя (Приложение **18b**).

Приложение **16**. Параметры коротких контактов и межатомных расстояний для $NN-AuPPh_3$ [55], $NN-AuP^tBuPh_2$ (**45**) и $NN-AuP^tBu_2Ph$ (**46**). Обозначение C' относится к аналогичному атому углерода в другой независимой молекуле соединения **46**.

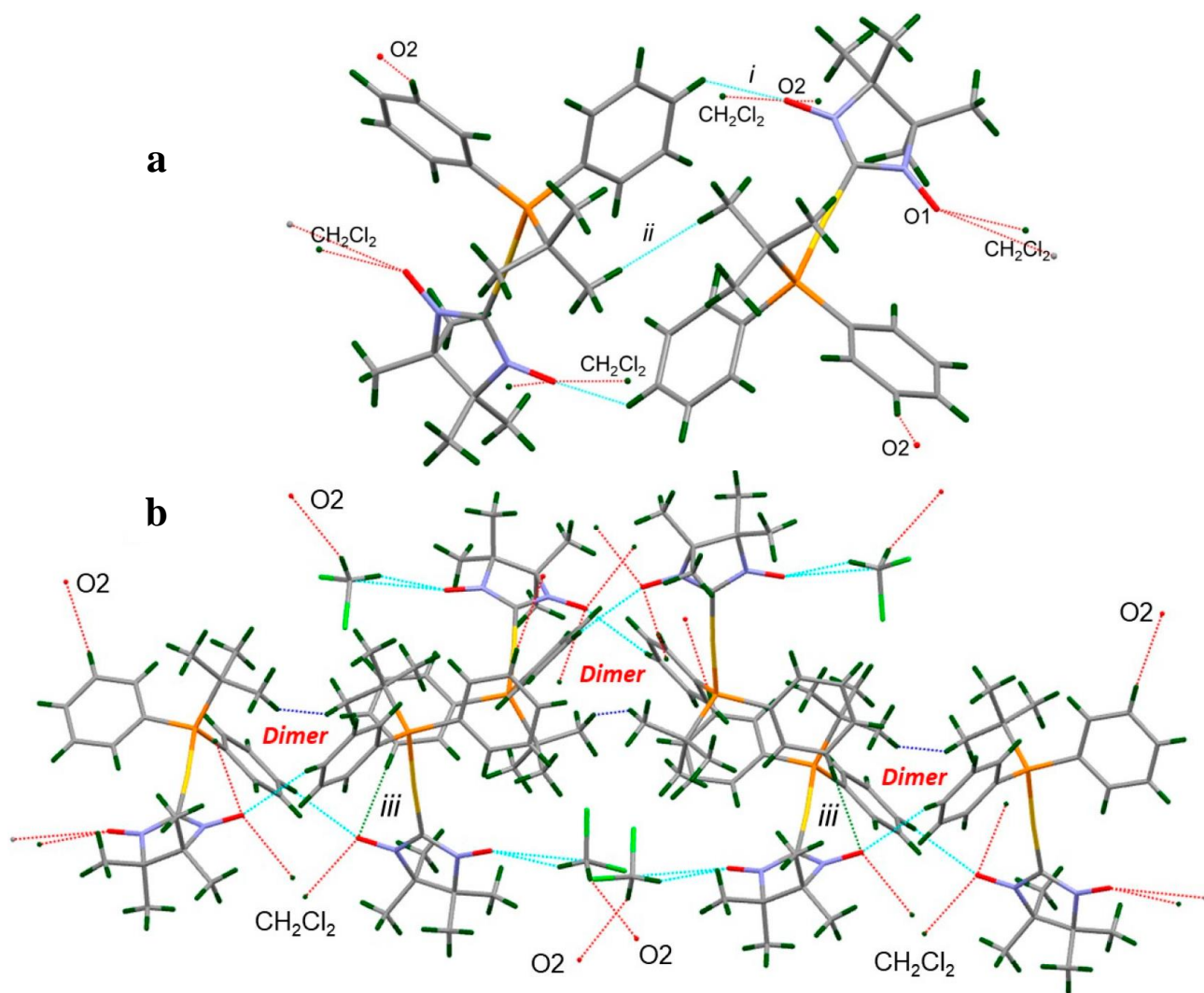
Соединение	Контакты	<i>d</i> , Å
$NN-AuPPh_3$	<i>i</i> (C23–H25...O2)	2.590
	<i>ii</i> (C23–H25...N2)	2.679
	<i>iii</i> (C23–H25...C1)	2.797
	<i>iv</i> (C21...C22)	3.286
	<i>v</i> (C7–H12...O1)	2.416
	<i>vi</i> (C4–H2...O1)	2.622
	<i>vii</i> (C15–H18...C24)	2.878
	<i>viii</i> (C12–H16...O1)	2.322
	<i>ix</i> (C12...O1)	3.031
	<i>x</i> (C17–H20...O2)	2.459
	<i>xi</i> (O2...C17)	3.085
$NN-AuP^tBuPh_2$ (45) *	<i>i</i> (C16–H2...O2)	2.540
	<i>ii</i> (H13... H13')	2.363
	<i>iii</i> (C23–H6...O2)	2.534
$NN-AuP^tBu_2Ph$ (46) **	<i>i</i> (C6'–H39...O1')	2.540
	<i>ii</i> (C8'–H38...O1')	2.593
	<i>iii</i> (C11–H13...O1)	2.705
	<i>iv</i> (C22'–H58...O1)	2.394
	<i>v</i> (C10'–H47...O1)	2.580
	<i>vi</i> (C15–H61)	2.845
	<i>vii</i> (O2–H55...C19')	2.632
	<i>viii</i> (O2...C19')	3.217
	<i>ix</i> (O2...C20')	3.165
	<i>x</i> (O2...H56–C20')	5.528
	<i>xi</i> (O2'...H8–C16)	2.581
	<i>xii</i> (O2'...H23–C22)	2.430

* Короткие контакты с молекулами растворителя не включены.

** Другие короткие контакты типа $H \cdots H$ и $C \cdots H$ не включены.



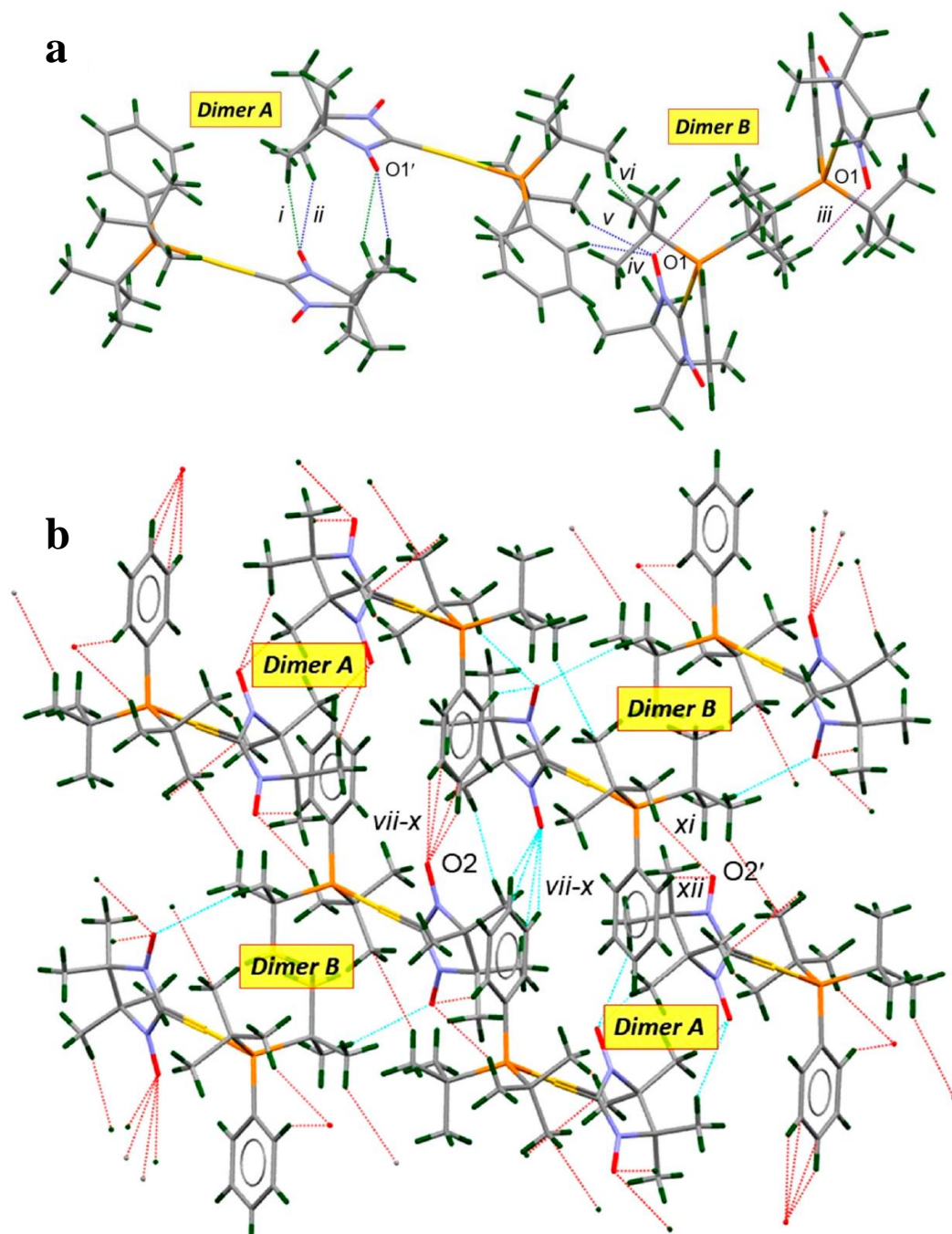
Приложение 17. Короткие межмолекулярные контакты в кристаллах NN–AuPPh₃ [55]: образование димеров (a); связывание димеров в слой (b) и формирование из слоев 3D решетки ((c) красные штриховые линии).



Приложение 18. Короткие межмолекулярные контакты в кристаллах NN–AuP^tBuPh₂ (45): образование димеров (a); связывание димеров в 3D решетку посредством контактов *iii* и мостиковой молекулой растворителя (b).

Присутствие двух независимых молекул в кристаллической структуре парамагнетика 46 и отсутствие молекул растворителя приводит к сложной и запутанной сети межмолекулярных контактов. Для наглядного демонстрация этих взаимодействий разумно выделить в структуре пару димеров А и В состоящую из независимых молекул (Приложение 19а). Один из димеров образован связыванием молекул посредством четырех ван-дер-ваальсовых взаимодействий типа C_{Me}–H···O1 (контакты *iii*) с участием *трет*-бутильной группы. Атом кислорода вступает в еще два межмолекулярных контакта (*iv* и *v*) с атомами водорода фенильного цикла и *трет*-бутильной группы, что приводит к

связыванию димеров в чередующиеся цепочки АВ АВ. В свою очередь, эти цепи димеров связаны в общую 3D решетку через короткие контакты *viii–xii* при участии атомов кислорода нитронилнитроксильных фрагментов (Приложение 19b).

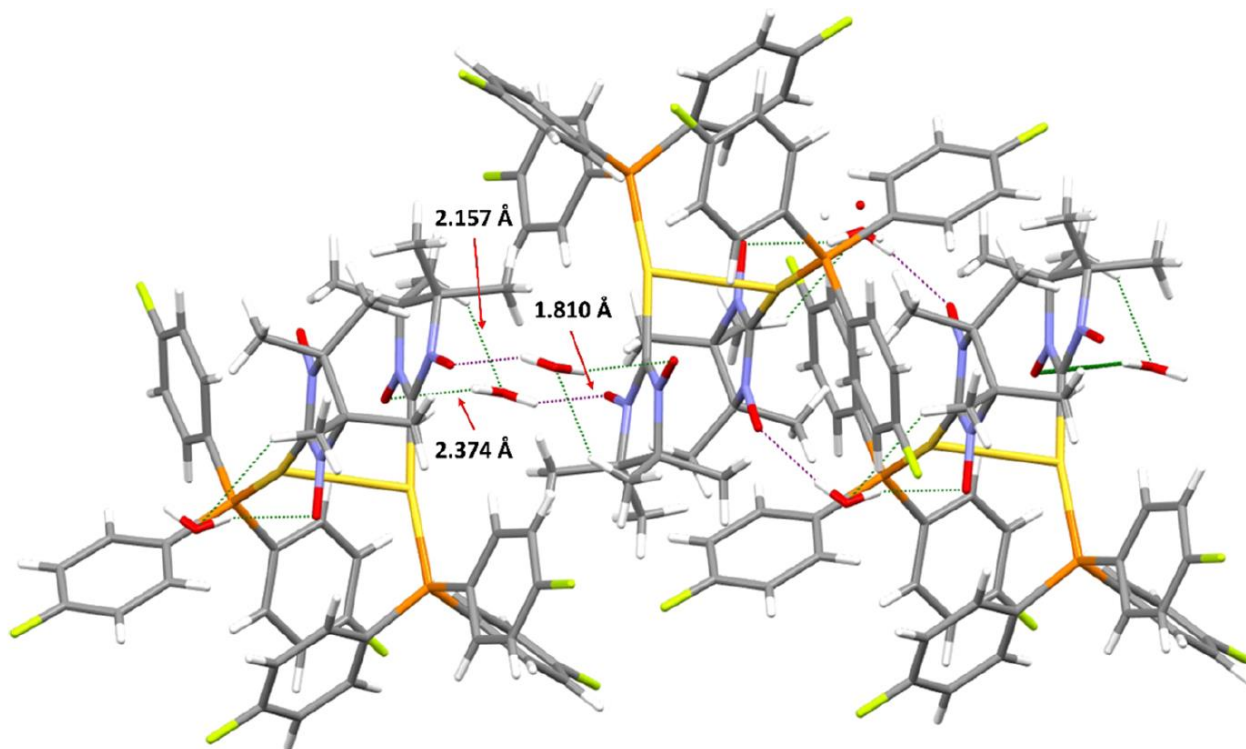


Приложение 19. Короткие межмолекулярные контакты в кристаллах NN–AuP^tBu₂Ph (46): два димера А и В, состоящие их независимых молекул (а); связывание димеров в 3D решетку посредством контактов *viii–xii* (b).

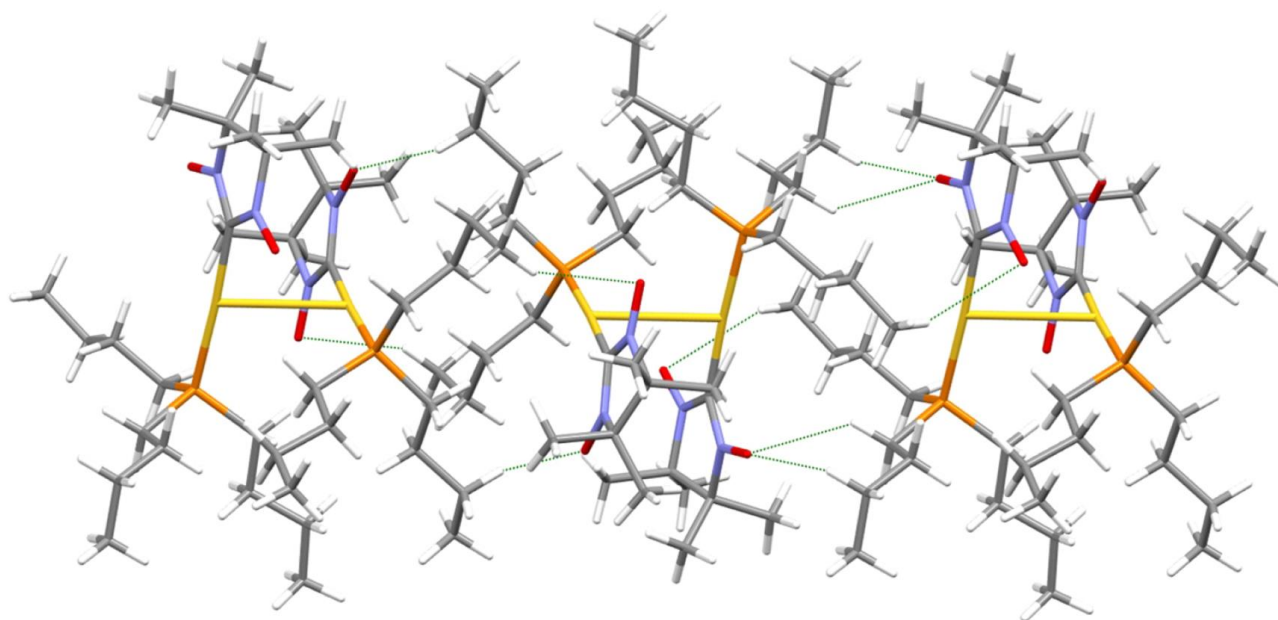
5.2 Кристаллическая структура золотоорганических производных **48** и **49**

Приложение **20** отражает фрагмент кристаллической структуры дигидратного комплекса **49**·2H₂O. В димерах {**49**}₂ угол между плоскостями парамагнитных фрагментов составляет 7°, а кратчайшее расстояние O···O равно 3.376 Å, что значительно больше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.04 Å [75]). Димеры {**49**}₂ и разупорядоченные молекулы H₂O вместе образуют цепочки посредством водородных связей O_{NO}···H–OH ($d(\text{O}\cdots\text{H}) = 1.89 \text{ \AA}$, $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.713(3) \text{ \AA}$, $\angle\text{O}\cdots\text{H}-\text{O} = 167^\circ$, среднее значение) и коротких контактов O_{H₂O}···H'_{CH₃} (2.16 Å) и H_{H₂O}···O'_{NO} (2.37 Å). Такая архитектура обеспечивает кратчайшие междимерные расстояния между атомами кислорода нитроксила (4.964 Å), что лишь немногим больше, чем расстояние между параллельными плоскостями нитронилнитроксильного цикла (4.953 Å). Другими словами, эти фрагменты лежат напротив друг друга, порождая «столбчатую» структуру, вытянутую вдоль оси. Образование такой кристаллической упаковки обусловлено нахождением в ней молекул воды, чему способствовал процесс кристаллизации в системе ацетон/н-гептан. Напротив, когда использовалась для кристаллизации смесь CH₂Cl₂/н-гептан, то производное **49** выпало в осадок в виде маслообразного остатка.

В отличие от парамагнетика **49**, кристаллы правильной формы для соединения **48** были получены при кристаллизации в смеси CH₂Cl₂/н-гептан. По данным рентгеноструктурного анализа, в димерах {**48**}₂ угол между плоскостями нитронилнитроксильных фрагментов составляет 10°, а кратчайшее расстояние O···O равно 3.777 Å, что так же существенно больше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.04 Å). Учитывая, что в структуре комплекса **48** отсутствуют молекулы воды, то его кристаллическая упаковка значительно отличается от таковой для парамагнетика **49** (Приложение **21**).



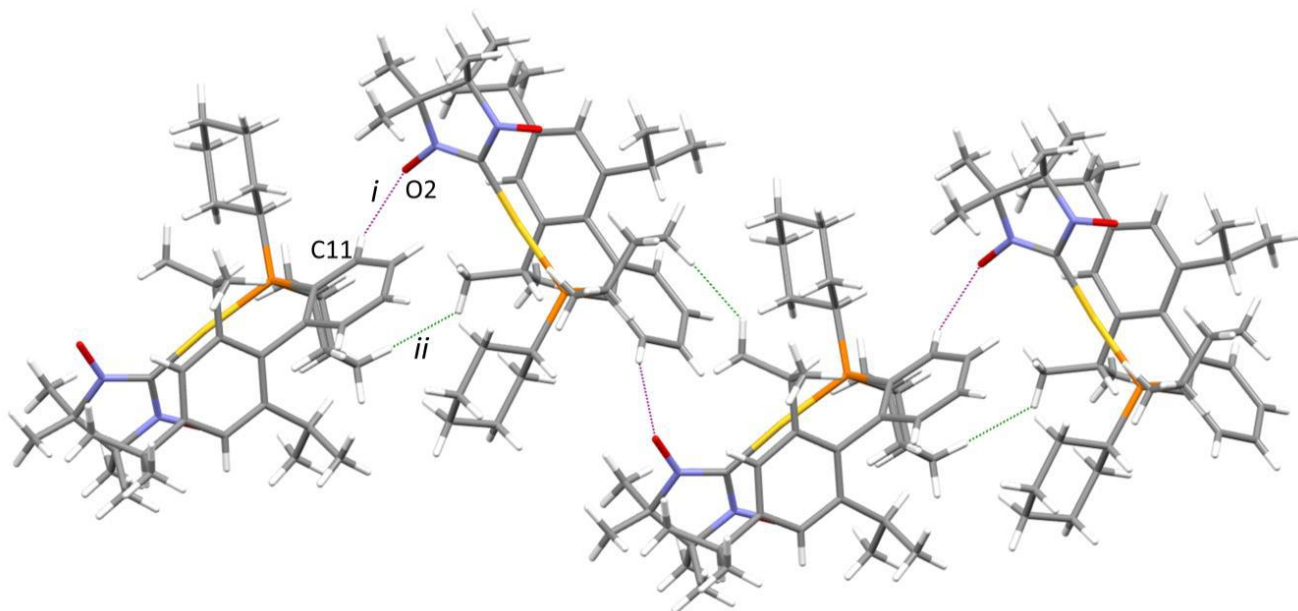
Приложение 20. Фрагмент цепочек в кристаллической структуре $49 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с указанием водородных связей $\text{O}_{\text{NO}} \cdots \text{H}$ (фиолетовые штриховые линии) и коротких контактов $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{H}'_{\text{CH}_3}$ и $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{O}'_{\text{NO}}$ (зеленые штриховые линии).



Приложение 21. Фрагмент кристаллической упаковки производного **48** с указанием коротких межмолекулярных расстояний $\text{H}_{\text{Bu}} \cdots \text{O}_{\text{NO}}$ (2.428–2.718 Å, зеленые штриховые линии).

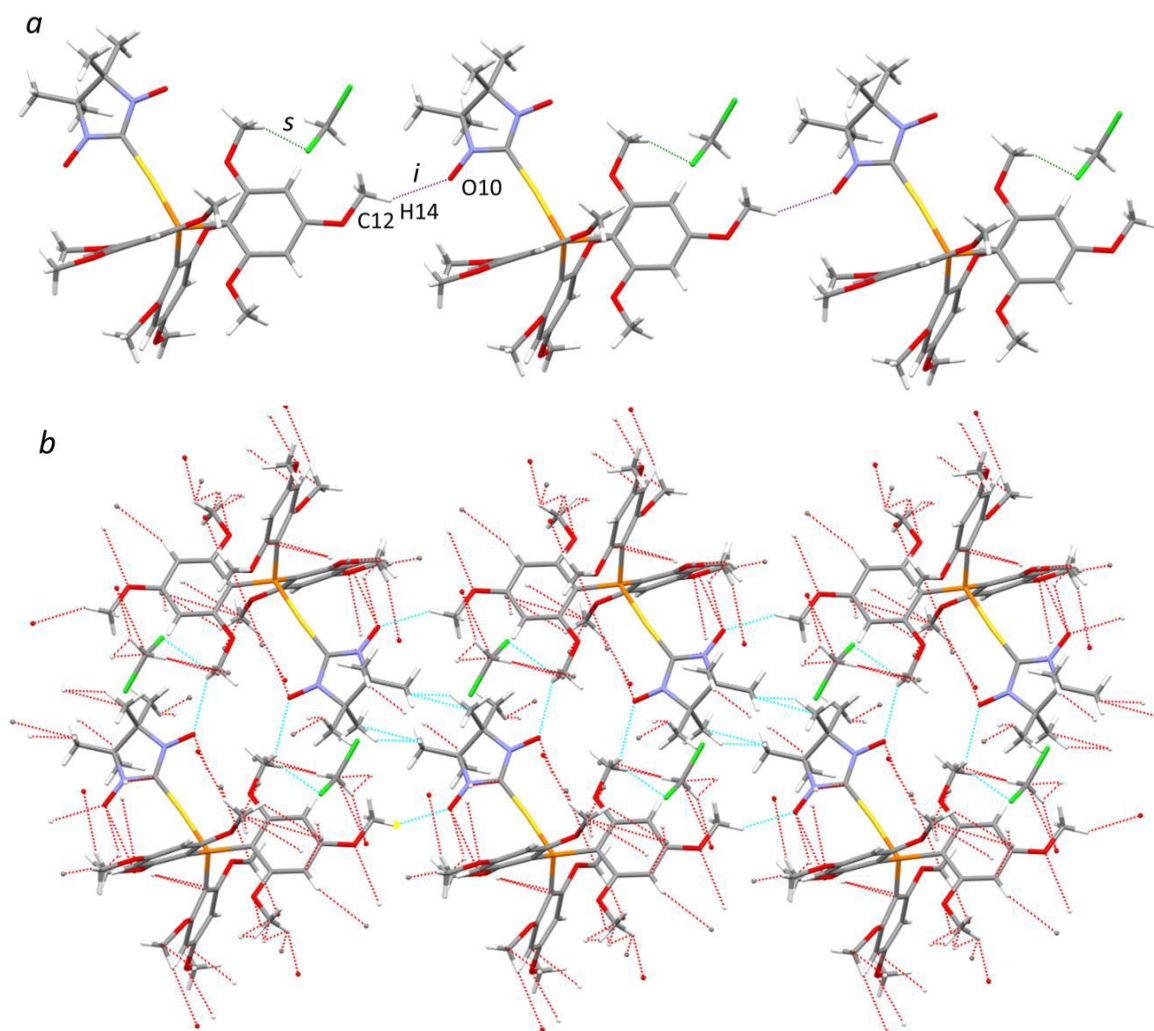
5.3 Кристаллическая структура золотоорганических производных **50** и **52**

В соединениях **50** и **52** длины связей и валентные углы близки к таковым в известных ранее золотоорганических производных [46]. Например, длины связей Au–C [2.025(9) и 2.028(3) Å для **50** и **52** соответственно] и NO [1.31(1) и 1.27(1) Å для **50**; 1.291(5) и 1.287(4) Å для **52**] близки к ранее описанным для NN–AuPPh₃ (Au–C: 2.032(4) Å, NO: 1.286(4) и 1.287(4) Å). Валентные углы C–Au–P для парамагнетиков **50** и **52** равны 168.9(3) и 175.46(9)°, соответственно. Интересно, что такое же отклонение от линейной геометрии, как и в соединении **50**, наблюдалось только в одной из независимых молекул золотоорганического производного нитронилнитроксила, содержащего трифуранилфосфин [46]. У всех остальных золотоорганических производных эти углы лежат в пределах от 174.1(8) до 178.8(3)°. Нитронилнитроксильные циклы принимают типичную гош-конформацию, при этом атомы углерода располагаются по разные стороны плоскости, проходящей через атомы группы ONCNO. В соединении **50** двугранный угол между плоскостями ONCNO и C1C2C3 составляет 14.9°; в парамагнетике **52** этот угол немного больше и равен 18.7°.



Приложение 22. Короткие межмолекулярные контакты с межатомными расстояниями C–H...O (*i*: 2.20 Å) и N30...N48 (*ii*: 2.387 Å) в кристаллах парамагнетика **50** приводящие к образованию цепи.

Рентгеноструктурный анализ парамагнетиков **50** и **52** (сольват с CH_2Cl_2) выявил, что кристаллическая упаковка соединения **50**, образованная из цепей, обеспечивается межмолекулярными короткими контактами преимущественно с участием атомов кислорода нитронилнитроксильных фрагментов (Приложение **22**). В случае сольвата $\mathbf{52} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, молекулы связаны посредством коротких контактов между атомами O нитронилнитроксильных циклов или метоксигрупп и атомами H групп OMe (Приложение **23**). Кроме того, между атомами O парамагнитных фрагментов и атомами H молекул растворителя CH_2Cl_2 образуются короткие контакты типа C–H...O (Приложение **23** и **24**).



Приложение **23**. Короткие межмолекулярные контакты в кристаллах $\mathbf{52} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: образование цепей через контакты C–H...O (i : 2.52 Å) (a), связывание цепей в 3D структуру через множественные контакты C–H...O и C–H...Cl (b).

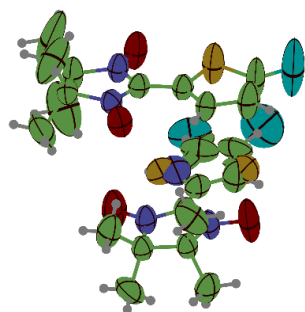
Приложение 24. Параметры коротких контактов для парамагнетиков **50** и **52**·CH₂Cl₂.*

Соединение	Контакты	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
50	<i>i</i> (C11–H...O2)	0.93	2.20	3.36(1)	154
52 ·CH ₂ Cl ₂	<i>i</i> (C12–H...O10)	0.98	2.52	3.340(5)	141
	<i>ii</i> (C9–H...O1)	0.98	2.59	3.426(4)	143
	<i>iii</i> (C15–H...O11)	0.98	2.53	3.263(5)	132
	<i>iv</i> (C27–H...O5)	0.98	2.54	3.289(6)	133
	<i>s</i> (C15–H...Cl)	0.98	2.77	3.712(4)	161
	<i>ss</i> (C1s–H...O10)	0.99	2.18	3.085(6)	151

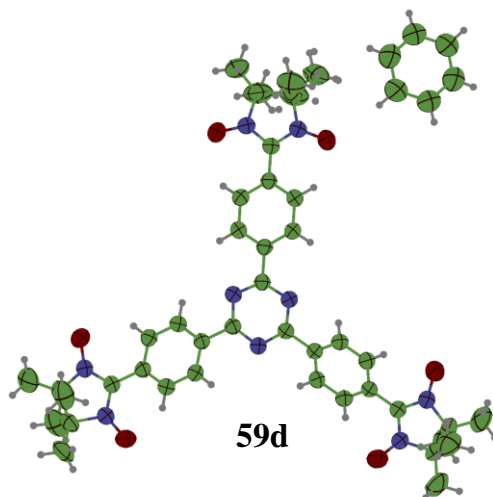
* Другие контакты типа H...H и C...H не включены.

5.4 Кристаллографические данные

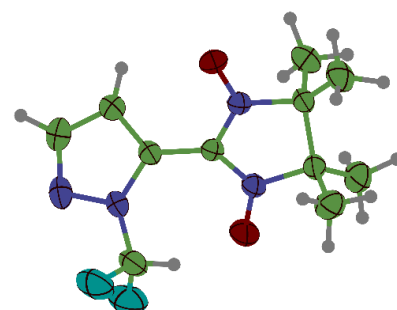
Приложение 25. ORTEP-структуры новых полученных гетероарилзамещенных нитронилнитроксилов.



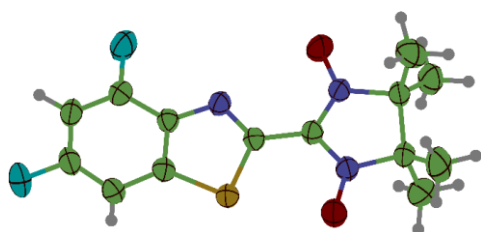
59c



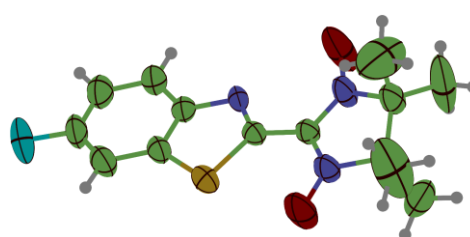
59d



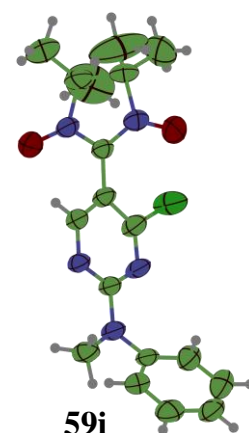
59f



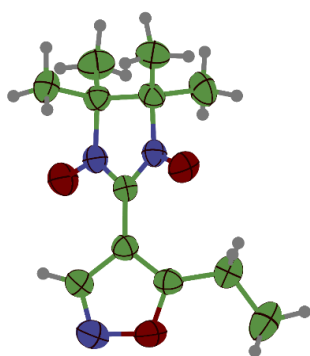
59g



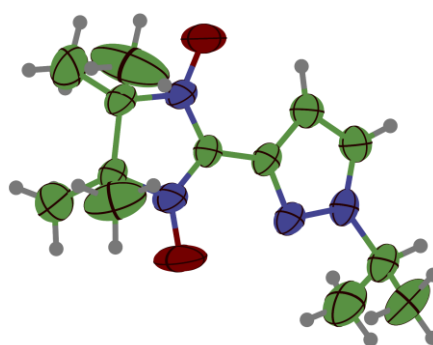
59h



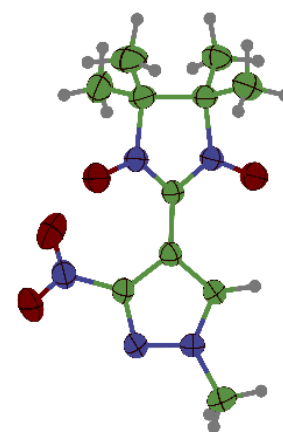
59i



59k



59l



59n

Приложение 26. Кристаллографические данные для соединений **45**, **46**, **48**, **49**, **50**, **52**, **57**, [(Cu(hfac)₂)₂58], **59b**, **59d**, **59e**, **59f**, **59g**, **59i**, **59j**, **59k**, **60**, **61**.

Соединение	45	46
Формула	C ₂₃ H ₃₁ AuN ₂ O ₂ P·CH ₂ Cl ₂	C ₂₁ H ₃₅ AuN ₂ O ₂ P
Молекулярная масса	680.36	575.44
Сингония	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ 2 ₁ 2	P-1
a/Å	12.4455(3)	11.6327(5)
b/Å	18.8187(4)	13.9580(7)
c/Å	11.3588(3)	15.1761(7)
α/°	90	78.038(2)
β/°	90	88.912(2)
γ/°	90	78.333(2)
Объем/Å ³	2660.3(1)	2360.14(19)
Z	4	4
ρ _{рас} г/см ³	1.699	1.619
μ/мм ⁻¹	5.814	6.318
F(000)	1340	1140
Размер кристалла/мм ³	0.20 × 0.40 × 0.55	0.02 × 0.20 × 0.30
Длина волны	MoKα (λ = 0.71073 Å)	MoKα (λ = 0.71073 Å)
2θ интервал/°	4.8–61.4	5.2–52.0
Интервал индексов	-17 ≤ h ≤ 17, -25 ≤ k ≤ 26, -16 ≤ l ≤ 16	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 20
Собрано отражений	38693	50204
Независимые отражения	7279 R(int) = 0.049	12227 R(int) = 0.058
Данные/огр./пар.	7279/0/295	12227/0/506
Добротность F ²	1.06	1.04
R факторы [I ≥ 2σ(I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0571	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0903
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0593	R1 = 0.0711, wR2 = 0.0992
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	0.72/-0.86	1.69/-1.32
CCDC	2019815	2019816

Приложение 26. Продолжение

Соединение	{48} ₂	{49} ₂ ·2H ₂ O
Формула	C ₃₈ H ₇₈ Au ₂ N ₄ O ₄ P ₂	C ₅₀ H ₄₈ Au ₂ F ₆ N ₄ O ₄ P ₂ ·2H ₂ O
Молекулярная масса	1110.95	1374.86
Сингония	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	P-1	Pbcn
a/Å	11.482(3)	17.5827(3)
b/Å	13.910(3)	17.0550(3)
c/Å	16.998(4)	16.6830(3)
α/°	67.676(7)	90
β/°	75.337(6)	90
γ/°	69.146(7)	90
Объем/Å ³	2324.9(9)	5002.78(15)
Z	4	4
ρ _{рас} г/см ³	1.587	1.825
μ/мм ⁻¹	6.410	5.997
F(000)	1108	2680
Размер кристалла/мм ³	0.12 × 0.14 × 0.21	0.14 × 0.25 × 0.29
Длина волны	MoKα (λ = 0.71073 Å)	MoKα (λ = 0.71073 Å)
2θ интервал/°	3.832–61.114	4.126–61.120
Интервал индексов	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24	-25 ≤ h ≤ 24, -23 ≤ k ≤ 24, -23 ≤ l ≤ 23
Собрано отражений	35538	72609
Независимые отражения	13762 R(int) = 0.0554	7661 R(int) = 0.0662
Данные/огр./пар.	13762/0/466	7661/0/324
Добротность F ²	0.985	1.015
R факторы [I ≥ 2σ(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0794	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0477
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0868	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0526
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	1.725/-2.285	1.079/-0.751
CCDC	2165806	2165807

Приложение 26. Продолжение

Соединение	50	52
Формула	$C_{40}H_{61}N_2O_2PAu$	$C_{34}H_{45}N_2O_{11}PAu \cdot CH_2Cl_2$
Молекулярная масса	829.84	970.58
Сингония	Орторомбическая	Триклинная
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$P-1$
$a/\text{Å}$	10.7535(10)	11.0902(4)
$b/\text{Å}$	15.8623(13)	13.4894(4)
$c/\text{Å}$	23.550(2)	14.1024(5)
$\alpha/^\circ$	90	107.6450(10)
$\beta/^\circ$	90	94.6460(10)
$\gamma/^\circ$	90	96.6640(10)
Объем/ Å^3	4017.0(6)	1981.78(12)
Z	4	2
$\rho_{\text{рас}} \text{ г/см}^3$	1.372	1.627
$\mu/\text{мм}^{-1}$	3.735	3.945
$F(000)$	1700	974
Размер кристалла/ мм^3	$0.04 \times 0.30 \times 0.90$	$0.10 \times 0.20 \times 0.90$
Длина волны	$MoK\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ Å})$	$MoK\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ Å})$
2θ интервал/ $^\circ$	4.2–52.0	4.6–58.0
Интервал индексов	$-13 \leq h \leq 13, -19 \leq k \leq 18,$ $-29 \leq l \leq 29$	$-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 18,$ $-19 \leq l \leq 17$
Собрано отражений	51941	33683
Независимые отражения	7905 $R(\text{int}) = 0.068$	9238 $R(\text{int}) = 0.028$
Данные/огр./пар.	7905/0/429	9238/0/478
Добротность F^2	1.08	1.05
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0437, wR2 = 0.1036$	$R1 = 0.0254, wR2 = 0.0585$
R факторы [по всем данным]	$R1 = 0.0485, wR2 = 0.1055$	$R1 = 0.0336, wR2 = 0.0627$
Наибольшие пики/дыры, $e \text{ Å}^{-3}$	1.78/–1.64	1.71/–1.07
CCDC	2193896	2193897

Приложение 26. Продолжение

Соединение	57	[(Cu(hfac)₂)₂58]
Формула	C ₃₄ H ₃₂ BrN ₂ O ₂	C ₆₁ H ₄₈ Cu ₂ F ₂₄ N ₄ O ₁₂
Молекулярная масса	580.52	1612.11
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a/Å	14.9418(2)	11.1314(6)
b/Å	17.5757(2)	16.9708(9)
c/Å	11.9229(2)	18.2290(9)
α /°	90	83.912(2)
β /°	102.140(2)	75.899(2)
γ /°	90	85.602(2)
Объем/Å ³	3061.08(8)	3316.4(3)
Z	4	2
$\rho_{\text{рас}}$ г/см ³	1.260	1.614
μ /мм ⁻¹	2.069	0.772
F(000)	1204	1624
Размер кристалла/мм ³	0.02 × 0.03 × 0.05	0.03 × 0.21 × 0.34
Длина волны	CuK α (λ = 1.54184 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)
2 θ интервал/°	6.050–159.152	7.868–111.512
Интервал индексов	-18 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 22, -15 ≤ l ≤ 15	-14 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 23
Собрано отражений	39679	35230
Независимые отражения	6603 R(int) = 0.0464	15756 R(int) = 0.0623
Данные/огр./пар.	6603/25/394	15756/69/954
Добротность F ²	1.067	1.022
R факторы [I ≥ 2 σ (I)]	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1871	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1112
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1934	R1 = 0.1104, wR2 = 0.1314
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	1.001/-0.852	0.781/-0.628
CCDC	2193671	2194397

Приложение 26. Продолжение

Соединение	59c	59d
Формула	$C_{11}H_{14}FN_2O_2S$	$C_{42}H_{48}N_9O_6 \cdot C_6H_6$
Молекулярная масса	257.30	853.00
Сингония	Триклинная	Тригональная
Пространственная группа	P-1	R-3c
a/Å	10.2925(17)	22.1111(12)
b/Å	11.1336(17)	22.1111(12)
c/Å	13.117(2)	16.8087(14)
$\alpha/^\circ$	73.496(11)	90
$\beta/^\circ$	80.626(12)	90
$\gamma/^\circ$	62.970(10)	120
Объем/Å ³	1282.7(4)	7116.8(10)
Z	2	6
$\rho_{\text{рас}}$ г/см ³	1.332	1.194
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.257	0.081
F(000)	540	2718
Размер кристалла/мм ³	0.22 × 0.24 × 0.32	0.03 × 0.16 × 0.21
Длина волны	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ интервал/ $^\circ$	4.924–57.072	5.294–56.708
Интервал индексов	$-10 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-25 \leq h \leq 29, -29 \leq k \leq 28,$ $-22 \leq l \leq 21$
Собрано отражений	16276	20013
Независимые отражения	6353 R(int) = 0.0436	1944 R(int) = 0.0606
Данные/огр./пар.	6353/6/354	1944/0/108
Добротность F ²	0.918	0.993
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1920	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1722
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.1407, wR2 = 0.2308	R1 = 0.1185, wR2 = 0.2007
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	0.731/–0.409	0.201/–0.177
CCDC	2301490	

Приложение 26. Продолжение

Соединение	59f	59g
Формула	$C_{11}H_{15}F_2N_4O_2$	$C_{14}H_{14}F_2N_3O_2S$
Молекулярная масса	273.27	326.34
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P2_1/c$	$Pbcn$
a/Å	9.9782(9)	19.5360(12)
b/Å	10.2314(9)	9.9325(7)
c/Å	13.1164(13)	14.8554(11)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	110.670(7)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
Объем/Å ³	1252.9(2)	2882.6(3)
Z	4	8
$\rho_{\text{рас}}$ г/см ³	1.449	1.504
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.122	0.258
F(000)	572.0	1352
Размер кристалла/мм ³	0.22 × 0.25 × 0.25	0.02 × 0.05 × 0.33
Длина волны	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
2 θ интервал/ $^\circ$	4.362–56.892	4.600–57.554
Интервал индексов	$-13 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 13,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-26 \leq h \leq 26, -11 \leq k \leq 13,$ $-9 \leq l \leq 19$
Собрано отражений	11864	15111
Независимые отражения	3135 R(int) = 0.0495	3678 R(int) = 0.0405
Данные/огр./пар.	3135/0/233	3678/0/207
Добротность F ²	0.778	1.007
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0678	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1018
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.0971, wR2 = 0.0821	R1 = 0.0976, wR2 = 0.1225
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	0.191/–0.183	0.216/–0.317
CCDC	2301488	2301492

Приложение 26. Продолжение

Соединение	59h	59i
Формула	$C_{14}H_{15}FN_3O_2S$	$C_{18}H_{21}ClN_5O_2$
Молекулярная масса	308.35	374.85
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P-1$
$a/\text{Å}$	19.5596(12)	7.6650(10)
$b/\text{Å}$	11.4392(12)	11.5910(10)
$c/\text{Å}$	13.9099(9)	12.065(2)
$\alpha/^\circ$	90	114.711(7)
$\beta/^\circ$	112.147(3)	96.458(8)
$\gamma/^\circ$	90	100.801(8)
Объем/ Å^3	2882.7(4)	934.4(2)
Z	8	2
$\rho_{\text{рас}} \text{ г/см}^3$	1.421	1.332
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.244	0.227
$F(000)$	1288	394
Размер кристалла/ мм^3	$0.15 \times 0.20 \times 0.38$	$0.06 \times 0.24 \times 0.38$
Длина волны	$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ Å})$	$\text{MoK}\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ Å})$
2θ интервал/ $^\circ$	4.212–52.036	3.804–57.608
Интервал индексов	$-23 \leq h \leq 24, -14 \leq k \leq 14,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 16$
Собрано отражений	20454	4723
Независимые отражения	2820 $R(\text{int}) = 0.0500$	4723
Данные/огр./пар.	2820/0/193	4723/0/247
Добротность F^2	1.063	1.008
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0643, wR2 = 0.1577$	$R1 = 0.1053, wR2 = 0.3016$
R факторы [по всем данным]	$R1 = 0.0912, wR2 = 0.1765$	$R1 = 0.1898, wR2 = 0.3425$
Наибольшие пики/дыры, $e \text{ Å}^{-3}$	0.467/–0.374	0.750/–0.315
CCDC	2300480	2301487

Приложение 26. Продолжение

Соединение	59k	59l
Формула	$C_{12}H_{18}N_3O_3$	$C_{13}H_{21}N_4O_2$
Молекулярная масса	252.29	265.34
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pnma$
$a/\text{Å}$	11.0099(9)	12.401(7)
$b/\text{Å}$	7.2116(6)	9.379(5)
$c/\text{Å}$	16.7968(15)	12.577(7)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	93.143(5)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
Объем/ Å^3	1331.6(2)	1462.9(14)
Z	4	4
$\rho_{\text{рас}} \text{ г/см}^3$	1.258	1.205
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.092	0.084
F(000)	540	572
Размер кристалла/ мм^3	$0.24 \times 0.28 \times 0.31$	$0.03 \times 0.05 \times 0.16$
Длина волны	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
2θ интервал/ $^\circ$	4.318–56.670	4.612–57.266
Интервал индексов	$-13 \leq h \leq 14, -9 \leq k \leq 9,$ $-22 \leq l \leq 17$	$-12 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 11,$ $-10 \leq l \leq 13$
Собрано отражений	12169	8212
Независимые отражения	3321 $R(\text{int}) = 0.0277$	1621 $R(\text{int}) = 0.0940$
Данные/огр./пар.	3321/0/236	1621/0/106
Добротность F^2	1.013	0.786
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0456, wR2 = 0.0959$	$R1 = 0.0638, wR2 = 0.1607$
R факторы [по всем данным]	$R1 = 0.0966, wR2 = 0.1145$	$R1 = 0.2214, wR2 = 0.2297$
Наибольшие пики/дыры, $e \text{ Å}^{-3}$	0.152/–0.132	0.206/–0.385
CCDC	2301489	2301486

Приложение 26. Продолжение

Соединение	59n	60
Формула	$C_{11}H_{16}N_5O_4$	$C_{41}H_{48}N_{10}O_7$
Молекулярная масса	282.29	792.89
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P4_2/n$
a/Å	7.0474(5)	35.801(5)
b/Å	19.8419(12)	35.801(5)
c/Å	10.0584(7)	6.3030(13)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	105.829(4)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
Объем/Å ³	1353.17(16)	8079(3)
Z	4	8
$\rho_{\text{рас}} \text{ г/см}^3$	1.386	1.304
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.108	0.104
F(000)	596	3360
Размер кристалла/мм ³	0.08 × 0.19 × 0.32	0.02 × 0.04 × 0.15
Длина волны	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	Синхротронное излучение ($\lambda = 0.7527 \text{ \AA}$)
2 θ интервал/ $^\circ$	4.106–56.488	5.112–53.696
Интервал индексов	$-8 \leq h \leq 8, -26 \leq k \leq 25,$ $-13 \leq l \leq 13$	$-44 \leq h \leq 44, -44 \leq k \leq 44,$ $-16 \leq l \leq 16$
Собрано отражений	12525	13898
Независимые отражения	3141 R(int) = 0.0658	5681 R(int) = 0.0583
Данные/огр./пар.	3141/0/246	5681/3/354
Добротность F ²	0.889	0.980
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0918	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1951
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.0819, wR2 = 0.1054	R1 = 0.1904, wR2 = 0.2560
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	0.208/–0.179	0.639/–0.290
CCDC	2301491	2302464

Приложение 26. Продолжение

Соединение	61 ·CH ₂ Cl ₂	
Формула	C ₄₀ H ₄₇ N ₉ O ₆ ·CH ₂ Cl ₂	
Молекулярная масса	834.79	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	P2 ₁ /c	
a/Å	25.273(6)	
b/Å	12.106(3)	
c/Å	13.814(4)	
α/°	90	
β/°	93.554(16)	
γ/°	90	
Объем/Å ³	4218.6(18)	
Z	4	
ρ _{рас} г/см ³	1.314	
μ/мм ⁻¹	1.856	
F(000)	1760	
Размер кристалла/мм ³	0.01 × 0.16 × 0.22	
Длина волны	CuKα (λ = 1.54178 Å)	
2θ интервал/°	7.008–136.618	
Интервал индексов	-29 ≤ h ≤ 30, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Собрано отражений	52041	
Независимые отражения	7667 R(int) = 0.1627	
Данные/огр./пар.	7667/0/524	
Добротность F ²	0.933	
R факторы [I ≥ 2σ(I)]	R1 = 0.0747, wR2 = 0.2044	
R факторы [по всем данным]	R1 = 0.1317, wR2 = 0.2391	
Наибольшие пики/дыры, e Å ⁻³	0.271/-0.526	
CCDC	2252621	