

Химия нитроксильных радикалов в молекулярном дизайне магнетиков

Е.В.Третьяков, В.И.Овчаренко

Институт «Международный томографический центр»

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а, факс (383)333–1399

Рассмотрено современное состояние химии нитроксидов, перспективных для молекулярного дизайна магнетиков.
Библиография — 303 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1051
II. Молекулярные магнетики на основе нитроксидов	1052
III. Непредельные нитроксиды	1056
IV. Заключение	1088

I. Введение

Развитие цивилизации немыслимо без широкого использования магнитных материалов. Еще недавно это были в основном металлы (например, Fe, Co, Ni, Gd), сплавы переходных металлов между собой и с РЗЭ, оксиды и другие бинарные или тройные соединения переходных элементов.^{1–3} Однако технический прогресс настоятельно требовал создания новых магнитно-активных материалов с неустойчивым ранее сочетанием физических свойств.⁴ В результате появились новые направления фундаментальных исследований, к числу которых принадлежат исследования в области молекулярного магнетизма и спинтроники.^{5–8}

Одна из интригующих идей молекулярного магнетизма заключается в том, чтобы, основываясь на подходах синтетической химии, создать новые типы магнитно-активных соединений, насыщенных компонентами органической природы. Это позволило бы придать подобным магнетикам свойства, типичные для органических соединений: низкую плотность, эластичность, растворимость в органических растворителях, прозрачность в широком диапазоне электромагнитного спектра, высокое сопротивление электрическому току, биосовместимость.

Е.В.Третьяков. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник МТЦ СО РАН. Телефон: (383)333–3455, e-mail: tev@tomo.nsc.ru
Область научных интересов: направленный синтез нитроксидов, дизайн молекулярных магнетиков.
В.И.Овчаренко. Член-корреспондент РАН, заместитель директора МТЦ. Телефон: (383)333–1945, e-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru
Область научных интересов: дизайн молекулярных магнетиков.

Дата поступления 24 июля 2009 г.

Развитие работ в данном направлении позволило достаточно быстро обнаружить, каким специфическим требованиям должны удовлетворять органические компоненты. Чтобы вводимые органические фрагменты не оказались тривиальными диамагнитными изоляторами между парамагнитными центрами (ПМЦ) металлов, они должны быть магнитно-активными соединениями, а именно, органическими парамагнетиками — кинетически стабильными органическими радикалами,⁹ строение которых способствует «проведению» спиновой плотности неспаренного электрона. Наиболее значимую роль здесь выполняли и продолжают выполнять стабильные нитроксильные радикалы (НР).^{10, 11} К настоящему времени накопился большой объем информации, связанной с целенаправленной разработкой методов синтеза НР, структура которых благоприятна для дизайна магнитно-активных многоспиновых систем. Этот объем стремительно нарастает, причем информация о таких НР появляется в журналах самого разного профиля. Необходимость ее обобщения и систематизации стимулировала написание настоящего обзора.

В области дизайна молекулярных магнетиков возможен так называемый предельный случай, когда в составе твердой фазы полностью отсутствует металл или ионы металла, т.е. фаза целиком образована составляющими органической природы. Это пока еще редкие, но в высшей степени необычные примеры органических магнитов. В первой части настоящей работы обсуждаются данные, касающиеся конструирования таких чисто органических молекулярных магнитов на основе моно- и полинитроксидов.

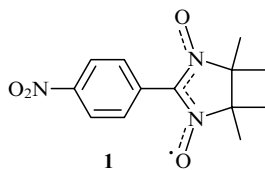
Специально синтезируемые для молекулярного конструирования магнетиков НР представляют собой обширный класс соединений. Им посвящена основная часть обзора. В ней мы стремились подчеркнуть важнейшую структурную особенность молекул обсуждаемых НР — сопряжение группы $\text{>N}\dot{\text{O}}$ с непредельным фрагментом. Именно к этому стремятся исследователи, работающие в данной обла-

сти, поскольку при молекулярном конструировании гетероспиновых магнетиков подобное сопряжение способствует реализации высокоэффективных, т.е. больших по энергии, обменных взаимодействий между неспаренными электронами ПМЦ. Однако с синтетической точки зрения эта ситуация нетривиальна и требует разработки специальных методов и приемов. По этой причине в работе уделено особое внимание существенным деталям химического эксперимента, которые либо выделяют главную методическую особенность синтетической процедуры, либо важны для надежного воспроизведения синтеза.

Отметим, что, несмотря на специфическую идейную направленность настоящего обзора, — развитие методов синтеза НР, перспективных для молекулярного дизайна магнетиков, — он может быть полезен также исследователям, работающим в области классической химии нитроксидов, поскольку со времени выхода последней крупной обобщающей работы¹¹ в данной области прошло уже более 15 лет.

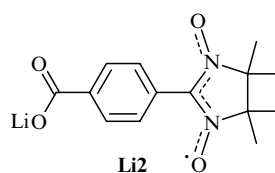
II. Молекулярные магнетики на основе нитроксидов

Первый органический ферромагнетик — орторомбическая модификация (β -фаза) 4,4,5,5-тетраметил-2-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида (**1**) — претерпевал переход в ферромагнитное состояние ниже температуры Кюри (T_C), равной 0.60 К.^{12–14} Его триклинная модификация (γ -фаза) вела себя как квази-1D-система; в ней ниже температуры Нееля (T_N), равной 0.65 К, происходил антиферромагнитный переход.^{15,16} В α - и δ -фазах **1** магнитный фазовый переход вообще не был обнаружен. Под воздействием давления β -фаза **1** трансформировалась из ферромагнетика в 2D-антиферромагнетик. В целом результаты исследования радикала **1** стали ярким примером влияния полиморфизма на межмолекулярные обменные взаимодействия, предопределяющие макроскопические магнитные свойства НР. Они показывают также, что выявление магнитно-структурных корреляций — важная часть исследований, проводимых в области молекулярного магнетизма.

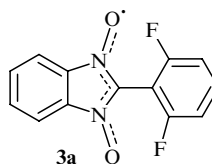


Систематическое исследование магнитно-структурных корреляций, присущих различным полиморфным формам **1**, фактически заложило основы поиска ферромагнетиков среди кинетически устойчивых органических спин-меченых производных. В настоящее время ведутся исследования по созданию основ кристаллического дизайна магнитно-активных соединений такого типа. При этом важнейшим компонентом служит накопление и анализ сведений о тех НР, в твердых фазах которых реализуется ферромагнитный обмен. Систематическое исследование магнитно-структурных корреляций, проведенное Тогаши с соавт.¹⁷ на кристаллах 165 производных 4-арилметилденамино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидов, позволило выявить геометрию контактов группы $>\text{N}\dot{\text{O}}$ с π -системой ароматического цикла, благоприятную для возникновения ферромагнитного межмолекулярного обмена. Однако в 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидах и подобных им нитроксилах с изолиро-

ванной группой $>\text{N}\dot{\text{O}}$ энергия обменного взаимодействия очень мала (~ 0.01 К) вследствие низкой спиновой плотности на атомах периферийных фрагментов. Значительного повышения эффективности обменных каналов удается добиться за счет использования НР, в которых происходит делокализация спиновой плотности. Так, например, кристаллы $\text{Li2} \cdot 0.5 \text{ MeOH}$ построены из димеров, в которых реализуются обменные взаимодействия ферромагнитной природы с величиной $2J/k = 31.8$ К, где J/k — константа обменного взаимодействия. Анализ кристаллической структуры показал, что в димерах $\{\text{Li2}\}_2$ атом кислорода парамагнитного фрагмента одной молекулы сближен с атомом C(2) другой молекулы. Это приводит к взаимодействию положительной спиновой плотности большой амплитуды на одном НР с малой отрицательной спиновой плотностью на атоме C(2) соседнего НР, что и обуславливает ферромагнитное выстраивание магнитных моментов в обменном димере.¹⁸



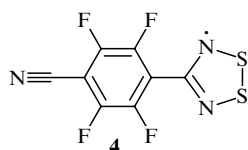
Замена фрагмента $-\text{CMe}_2-\text{CMe}_2-$ в НР типа **1** на 1,2-фениленовый приводит к бензимидазол-3-оксид-1-оксидам **3**. Плоское строение НР этого структурного типа в сочетании с эффективной делокализацией спиновой плотности в них способствует формированию в кристалле каналов, обеспечивающих достаточно сильные как антиферромагнитные (АФ), так и ферромагнитные (Ф) взаимодействия между неспаренными электронами. Рекордное значение энергии ферромагнитного обмена $J/k = 66$ К зарегистрировано в одной из кристаллических модификаций бензимидазол-3-оксид-1-оксида с 2,6-дифторфенильным заместителем в положении 2 (**3a**).¹⁹



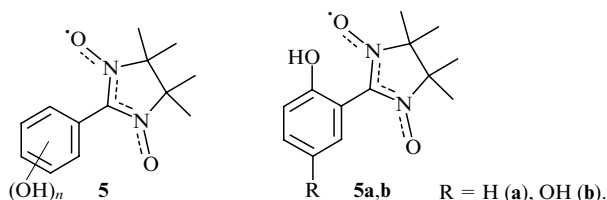
На основе систематических исследований магнитных свойств нитроксидов можно анализировать множественные варианты обменных взаимодействий для небольших групп или отдельных представителей НР.^{20–25} Последовательное накопление информации о способах формирования в твердой фазе каналов, обеспечивающих ферромагнитный обмен, и их квантово-химическое изучение^{26–28} способствуют целенаправленному поиску органических ферромагнетиков. Результаты квантово-химических исследований, направленных на выявление механизмов возникновения ферромагнитного обмена в твердых НР, представляют значительную ценность и для понимания обменных взаимодействий в сложных гетероспиновых системах на основе соединений парамагнитных ионов переходных металлов с органическими радикалами.^{29,30}

Ниже T_N также возможно формирование спонтанного магнитного момента вследствие нарушения коллинеарности между различными подрешетками молекул НР. Поскольку угол между векторами магнитных моментов подрешеток, как правило, не превышает нескольких градусов, в попереч-

ном направлении возникает небольшая спонтанная намагниченность — слабый ферромагнетизм. Последний был обнаружен для ряда производных 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида и 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида и характеризовался малыми величинами T_N .^{31,32} Низкие значения T_N в молекулярных кристаллах обусловлены малой энергией обменных взаимодействий между неспаренными электронами ПМЦ, находящимися на значительных расстояниях друг от друга. Это указывает на один из возможных путей повышения критической температуры: для увеличения энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах органических парамагнетиков желательно избегать объемных заместителей типа $-\text{Bu}^t$ или $>\text{CMe}_2$, т.е. следует переходить к «плоским» молекулам НР. Для таких «плоских» радикалов возможна более плотная упаковка в кристалле, позволяющая достигать большей концентрации неспаренных электронов в единице объема и более эффективного взаимодействия. В рамках данного подхода, действительно, удалось добиться повышения T_N , которая, например, для 1,3,5-трифенил-6-оксовердазола составила 5.0 К. Максимальной величиной T_N в ряду «плоских» органических магнетиков обладает β -фаза 4-(2,3,5,6-тетрафтор-4-цианофенил)-3*H*-1,2,3,5-дигидроимидазола (**4**), претерпевающая при $T < 35.5$ К и нормальном давлении магнитный фазовый переход в состояние слабого ферромагнетика.^{33–35} При увеличении давления до $\sim 16 \cdot 10^8$ Па температура Нееля возрастает до 65 К.



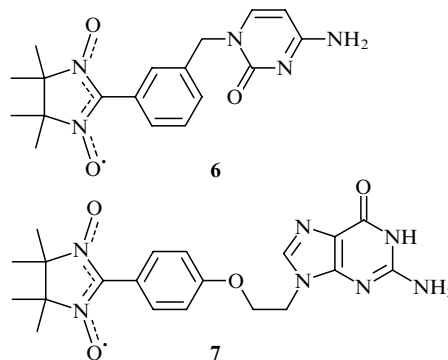
Каналы для обменных взаимодействий между ПМЦ могут возникать и при образовании межмолекулярных водородных связей между атомами кислорода групп $\text{O} \dot{\text{N}} <$ и OH соседних молекул. Например, такие Н-связи формируются в кристаллах нитронилнитроксидов **5**, причем в зависимости от числа и положения OH -групп происходит формирование первичных ноль-, одно-, двух- или трехмерных обменно-связанных кластеров, что предопределяет разнообразие магнитных свойств радикалов семейства **5**,^{36–39} в том числе их способность к магнитному упорядочению. Так, *o*-гидроксибензилзамещенный изомер **5a** ($T_C = 0.45$ К) и 2,5-дигидроксибензилзамещенный нитронилнитроксид **5b** ($T_C = 0.5$ К)^{40,41} стали первыми примерами органических ферромагнетиков, первичную структуру которых задают межмолекулярные Н-связи.



Открытие этих органических ферромагнетиков стимулировало поиск и реализацию разнообразных вариантов прошивки нитроксидов Н-связями.^{42–45} Были исследованы магнитно-структурные корреляции, присущие 2-(1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)-4,4,5,5-тетраметилимидазол-3-оксид-1-оксиду.⁴⁶ Получены молекулярные комплексы

бензилзамещенного по положению 2 нитронилнитроксидов с $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (1:1), в которых реализуется ферромагнитное взаимодействие с $2J/k \approx 1.3$ К вследствие образования цепочек $\text{NO} \cdots \text{HO} - \text{B} - \text{OH} \cdots \text{ON}$.⁴⁷ Надежды на формирование таких цепочек в 4-($\text{OH})_2\text{BC}_6\text{H}_4$ -замещенном нитронилнитроксиде не оправдались; один из атомов кислорода фрагмента $\text{O} \dot{\text{N}} - \text{C} = \text{N} \rightarrow \text{O}$ не участвует в образовании Н-связи.⁴⁸ Также за счет Н-связей образуются ферромагнитные 1D-цепочки с $2J/k \approx 6.7$ К в твердой фазе комплекса 4-гидроксибензилзамещенного нитронилнитроксидов с 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидом.⁴⁹

Были синтезированы разнообразные гетарилзамещенные 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды, способные к образованию Н-связей. Особое внимание привлекли гетероциклические заместители, которые могли обеспечить линейную прошивку парамагнитной молекулы. Например, получен широкий круг спин-меченных имидазолов и их аннелированных производных,^{50–53} триазолов,^{54,55} изомерных азаиндолов,^{56,57} твердые фазы этих соединений демонстрируют разнообразную архитектуру и магнитные свойства. Предпринята попытка использовать принцип формирования двойной спирали ДНК для предорганизации ПМЦ. С этой целью был осуществлен синтез нескольких спин-меченных гетероциклических остатков нуклеиновых кислот и исследованы присущие им магнитно-структурные корреляции. Удалось показать, что при кристаллизации гетероциклическое основание в урацил-,⁵⁸ цитозин- (соединение **6**),⁵⁹ гуанинзамещенных (соединение **7**) (см.⁶⁰) 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидах служит в качестве основного структурообразующего элемента.



Задавать мотив упаковки парамагнитных молекул в кристалле могут и слабые межмолекулярные водородные связи $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ или $\text{C} - \text{H} \cdots \text{N}$. Примерами таких соединений служат спин-меченный карборан **8** (см.⁶¹) и имидазол-1-оксид **9** с терминальным ацетиленовым заместителем в положении 2 (рис. 1).⁶²

Наряду с Н-связыванием, еще одним эффективным инструментом в дизайне спиновых кластеров служит перенос электрона от восстановителя к окислителю. Как было показано Мак-Коннелом,⁶³ в таких соединениях при определенных условиях может реализоваться ферромагнитный обмен между неспаренными электронами ПМЦ. Исторически первым примером подобного ферромагнетика, описанного Миллером и Эпштайном,⁶⁴ был $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ [\text{TCNE}]^-$ (TCNE — тетрацианоэтилен), имевший положительную константу Кюри–Вейса, $\theta = 30$ К, и $T_C = 4.8$ К. Вслед за этим было открыто множество самых разнообразных соединений, способных к магнитному упорядочению. К ним относятся известный тетрацианоэтиленовый комплекс ванадия $\text{V}^{\text{II}}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ с $T_C \approx 400$ К⁶⁵ и различные представители семейства $[\text{M}(\text{порфирина})]^+ [\text{TCNE}]^-$ (см.⁶⁶).

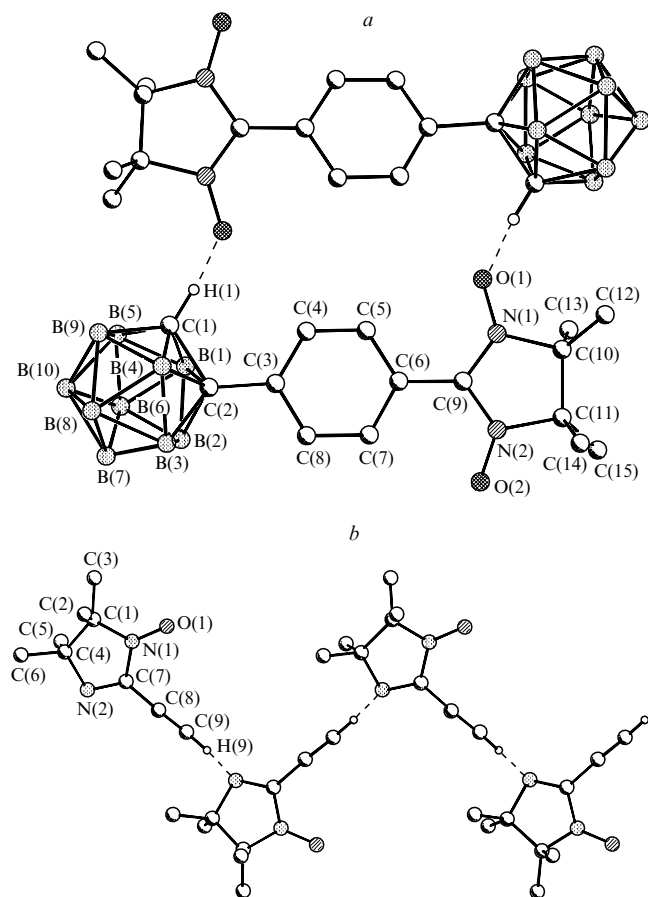
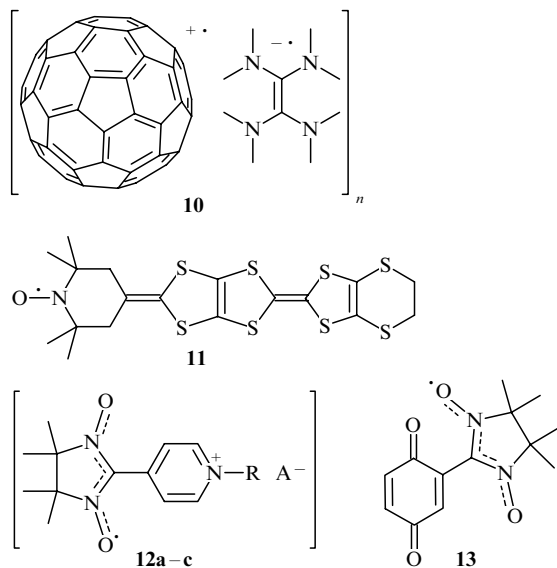


Рис. 1. Фрагменты структур нитроксидов **8** (а) и **9** (b) с Н-связями C—H...O—N.

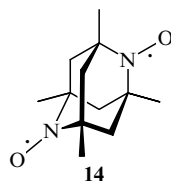
Были получены и ферромагнетики, не содержащие атомов металла, среди которых наибольшей температурой Кюри обладал комплекс тетракис(диметиламино)этилена с



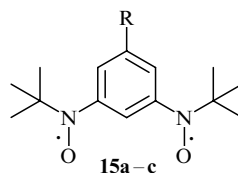
a: R = Me, A = TCNQF;
b: R = Me, A = HCBBD;
c: R = Pr, A = TCNQF.

фуллереном C_{60} (**10**) ($T_C = 16.1$ K).⁶⁷ Известны⁶⁸ попытки более сложной предорганизации спиновых систем за счет использования комплексов с переносом заряда с участием акцепторов в паре со спин-мечеными донорами, такими как, например **11**.⁶⁹ В большинстве случаев данные комплексы вели себя как парамагнетики, за исключением описанных Сугимото с соавт.⁷⁰ ферромагнетиков ($0.4 \leq T_C \leq 0.6$ K) на основе солей с переносом заряда гексацианобутадиена (HCBBD) или перфтортетрацианохинодиметана (TCNQF) со спин-мечеными солями пиридиния **12a–c**. Заслуживает внимания и ферромагнитное взаимодействие спинов в 1,4-диоксоциклогекса-2,5-диенилзамещенном нитронилнитроксиде **13**.⁷¹

Рассмотренные выше способы построения спиновых кластеров, предполагающие оперирование монадиальными молекулами, пока не позволяют управлять упаковкой молекул в кристалле так, чтобы добиваться реализации ферромагнитного обмена между ПМЦ. В то же время для би- и полирадикалов известны способы ортогонального внутримолекулярного выстраивания спинов за счет специально сконструированной структуры молекулы. Замечательным примером служит направленный синтез 1,3,5,7-тетраметил-2,6-диазаадамантан- N,N' -диоксида (**14**), жесткий скелет молекулы которого обеспечивает ортогональность магнитных орбиталей и, следовательно, ферромагнитный внутримолекулярный обмен. В одном из полиморфов **14** межмолекулярный обмен носит ферромагнитный характер, что обуславливает способность фазы претерпевать переход в ферромагнитное состояние при $T_C = 1.48$ K. Эта величина T_C до сих пор остается рекордной для НР.⁷²

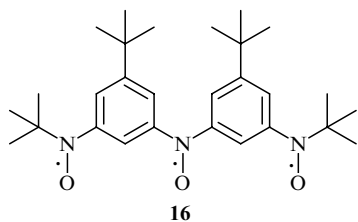


Предорганизация систем с эффективными обменными взаимодействиями ферромагнитного характера может быть достигнута путем использования нитроксильных аналогов альтернантных некекулевских систем, их винилогов или фенилогов. Первым таким примером был бирадикал **15a**, в котором два фрагмента $-N(\dot{O})-Bu^t$ соединены посредством 1,3-фениленового мостика.⁷³ Для него величина $J/k > 300$ K. Бирадикал **15a** обладал низкой кинетической устойчивостью и превращался в 2-амино-4-иминохинон- N -оксид. Более устойчивые бирадикалы **15b,c** (R = Cl, Br) сохранялись при обычных условиях, по крайней мере, в течение нескольких недель.

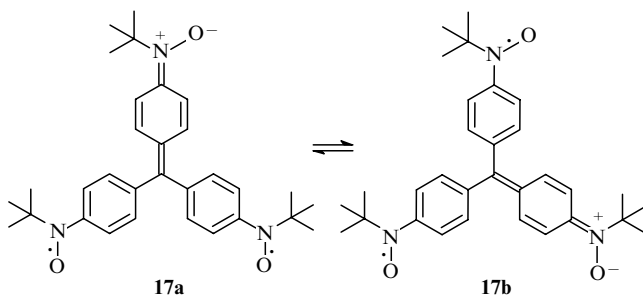


R = H (a), Cl (b), Br (c).

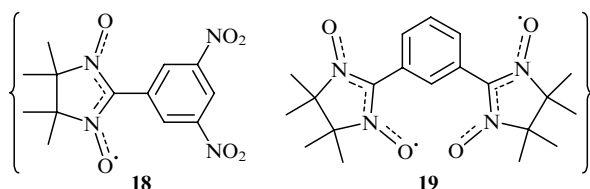
Значительного повышения стабильности фениленсвязанных нитроксидов удалось добиться за счет введения в бензольный цикл Bu^t -группы. Основное состояние устойчивого трирадикала **16** — кватер ($J/k = 240$ K).



Помимо 1,3-фениленового мостика в дизайне высокоспиновых молекул активно используется топологическая модель простейшего бирадикала — триметилметана. В частности, она применялась при планировании структуры и синтезе бирадикала **17**, в молекуле которого реализуется сильный ферромагнитный обмен ($J/k = 205 \pm 5$ К).^{74, 75}

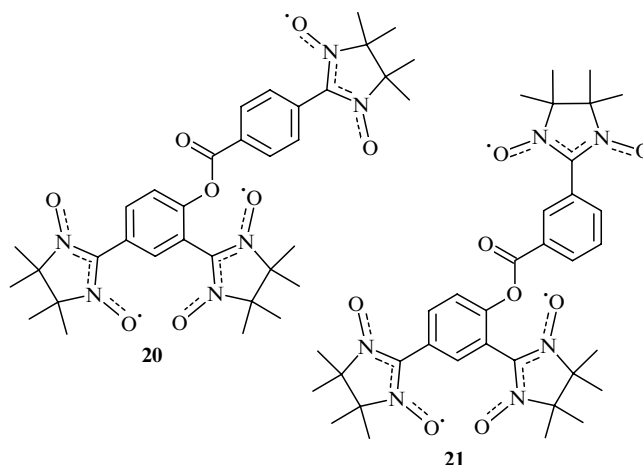


Синтез полинитроксидов с высокоспиновым основным состоянием открыл возможность целенаправленной сборки чисто органических ферромагнетиков. Такая сборка была реализована японскими исследователями,^{76, 77} которым удалось путем сокристаллизации монарадикала **18** ($S = 1/2$) и бирадикала **19** ($S = 1$) приготовить твердую фазу со стопками чередующихся радикалов **18** и **19**, внутри которых, по данным ЭПР, при $T < 10$ К происходит ферромагнитное упорядочение спинов.

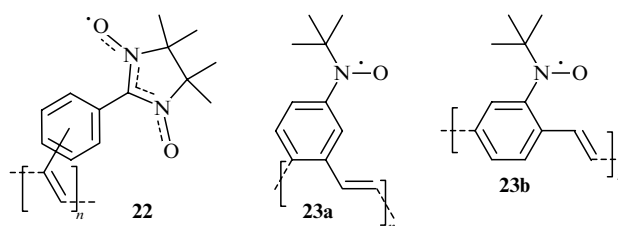


Сокристаллизация разных парамагнитных молекул относится к числу редких событий. Рациональнее «связать» высокоспиновый и низкоспиновый компоненты определенной системой химических связей, т.е. фактически создать ферромагнитный молекулярный блок. Следуя этой идее, была получена серия полирадикалов. В качестве примера можно привести полирадикалы **20** и **21**, в которых бирадикальный фрагмент с триплетным основным состоянием связан системой ковалентных связей с более удаленным монарадикальным фрагментом.^{78, 79} В бирадикальном фрагменте разность между энергией триплетного состояния и возбужденного синглетного состояния составляет $2J/k \approx 20$ К, тогда как энергия взаимодействия неспаренных электронов этого фрагмента с неспаренным электроном удаленной нитронитроксильной группы составляет величину порядка 0.1 К. Такое соотношение внутримолекулярных величин $2J/k$ приводит к тому, что объединенные в одну молекулу бирадикальный и монарадикальный блоки ведут себя независимо как магнитные субъединицы. Так, кристалл **21** формально построен из цепочек чередующихся би- и монарадикальных фрагментов, вдоль которых при низкой темпе-

ратуре происходит ферромагнитное упорядочение спинов $S = 1$ и $1/2$.

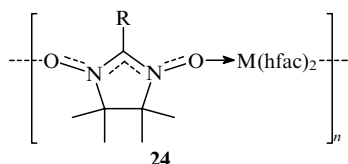


Многokrатно предпринимались попытки предорганизации одномерных π -связанных систем путем полимеризации спин-меченых мономеров. В ходе этих исследований удалось разработать два общих способа синтеза полинитроксидов. Примером первого служит полимеризация этинилфенилзамещенных нитронитроксидов в присутствии комплекса $Rh(COD)(NH_3)Cl$ (COD — циклоокта-1,5-диен), приводящая к полинитроксидам **22** с $M \approx 150\,000$ и концентрацией спинов ~ 0.95 на мономерное звено.⁸⁰ Из проведенных магнетохимических исследований следует, что полимерам в твердом состоянии не присущи обменные взаимодействия ферромагнитного характера. Второй способ предполагает первоначальное получение диамагнитных полифениленвиниленов путем кросс-сочетания *o*- или *n*-бромстирольных мономеров, несущих защищенную гидроксиминогруппу. Приготовленные таким путем полимеры освобождали от защитных групп, окисляли PbO_2 и на их основе получали полимеры **23a** и **23b**. Магнетохимические измерения показали, что в полимере **23a** с концентрацией спинов в расчете на мономер, равной 0.54, реализуются ферромагнитные взаимодействия внутри полимерных цепей.⁸¹



Предорганизация полирадикалов с топологической схемой ковалентных связей, обеспечивающих ортогональность магнитных молекулярных орбиталей, представляет нетривиальную задачу для современной органической химии. Причем даже в случае получения высокоспиновых полимеров (если только они не достигают состояния одномолекулярных магнитов), задача их супрамолекулярной организации с целью обеспечения определенной системы межмолекулярных контактов, служащих обменными каналами (последние необходимы для создания условий реализации кооперативного магнитного эффекта), остается трудновыполнимой. Альтернативой этому подходу к организации многоспиновых систем служит использование в качестве инструмента предорганизации полирадикалов гетероспиновых координационных узлов. В этом случае целенаправленная самосборка эффективно связанных высокоразмерных систем ПМЦ обес-

печивается за счет способности атома кислорода группы $>\text{N}-\text{O}$ координироваться парамагнитными ионами металлов. Образование этих систем непосредственно в ходе кристаллизации задает первичную структуру, дальнейшая самоорганизация которой в трехмерную кристаллическую структуру, определяющую магнитные свойства кристаллической фазы, достигается за счет более слабых нековалентных связей. Эта концепция впервые была реализована путем бидентатно-мостиковой координации нитронилнитроксилов — 2-алкил-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов — гексафторацетилацетонатами Mn^{II} и Ni^{II} (далее $\text{M}(\text{hfac})_2$), что приводило к образованию гетероспиновых комплексов **24**.^{82–85} В кристаллической структуре комплексов можно выделить полимерные цепочки с сильными внутривещными антиферромагнитными обменными взаимодействиями, формирующими разностный магнитный момент. В твердых фазах за счет диполь-дипольных взаимодействий между гетероспиновыми цепями возникал объемный магнитный момент при $T_N \leq 8.6 \text{ K}$.



$\text{R} = \text{Me, Et, Pr}^i; \text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$.

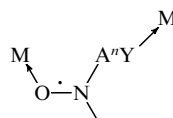
В ходе проведенных исследований был получен широкий круг нитроксилоносодержащих гетероспиновых комплексов, обсуждение магнитно-структурных корреляций которых выходит за рамки настоящей работы. Отметим лишь, что в результате были открыты представительные семейства веществ, претерпевающих переход в антиферромагнитное, метамагнитное или ферри/ферромагнитное состояния.^{8,68} Среди синтезированных гетероспиновых комплексов наибольшие значения T_C (46 и 60 K) имеют $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3\text{16}_2]$ (см.⁸⁶) и комплекс $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ с радикалом **17** (см.^{87,88}) соответственно. Было также обнаружено и детально исследовано явление гигантской обратимой термострикции, которую проявляют гетероспиновые системы на основе комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со спин-мечеными пиразолами.^{89–92}

III. Непределенные нитроксилы

Приведенные выше данные показывают, что в принципе сконструировать нитроксилоносодержащие магнетики на молекулярной основе можно бесконечным числом способов. И каждый коллектив, работающий в данной области, привносит свои особенности и свою оригинальность в структуру синтезируемых соединений, что обусловлено накопленным опытом и спецификой видения конкретной решаемой задачи. В качестве общей тенденции исследований можно указать то, что развитие работ в этой области идет в основном по пути максимально возможной предорганизации первичных спиновых систем. Наибольший прогресс в вопросе построения твердой фазы с желаемой упаковкой молекул, поддерживающей систему обменных каналов, был достигнут за счет использования комплексов парамагнитных ионов металлов с нитроксилами. И хотя проблема обеспечения направленной упаковки первичных спиновых систем в 3D-структуру, благоприятную для возникновения ферромагнитного по характеру эффективного обменного взаимодействия, остается пока нерешенной, достигнутые успехи уже далеко не случайны.

Каждый раз они были обусловлены глубоко продуманной синтетической и структурной концепцией построения гетероспиновой системы, важнейшим элементом которой служил выбор структуры парамагнитного лиганда.

Из всего многообразия типов нитроксилов особый интерес представляют те, которые способны не только провоцировать самосборку необходимых полимерных структур, но и выступать в качестве эффективных «проводников» спиновой плотности. Вместе с тем органический парамагнетик должен обладать кинетической устойчивостью в условиях реакции комплексообразования, достаточной для кристаллизации гетероспинового комплекса. Желательно обеспечивать одновременное соблюдение этих требований за счет введения в молекулу нитроксила определенного функционального фрагмента. В качестве такого эффективно «проводящего» спиновую плотность фрагмента может выступать любая сопряженная π -система с терминальной гетероатомной функцией. Далее подобные системы будем обозначать как A^nY , где A^n — сопряженная система без терминального атома, n — число атомов в системе A^n , Y — терминальный, включенный в сопряженную систему донорный атом, например N или O. Присутствие в сопряженной с нитроксильной группой системе терминального атома Y имеет принципиальное значение, поскольку открывает возможность мостиковой координации НР с парамагнитными ионами металлов.



$\text{Y} = \text{N, O}$.

Фактически система A^nY задает структурный шаблон, используя который, можно выделить из множества всех известных к настоящему времени НР подмножества радикалов, представляющих определенный структурный тип.

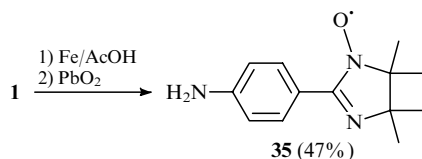
1. Нитроксилы $\text{O}-\dot{\text{N}}-\text{AY}$

а. 4,5-Дигидро-1*H*-имидазол-1-оксиды

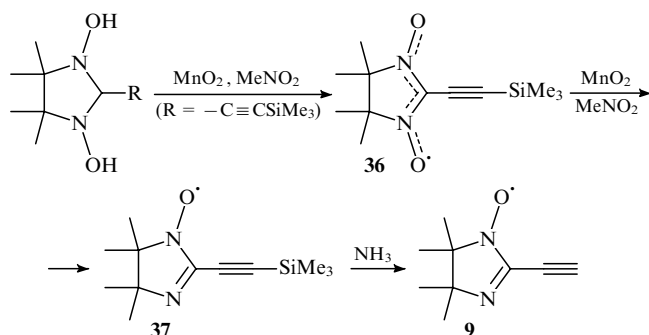
Ряд кинетически инертных НР, содержащих $\text{O}-\dot{\text{N}}-\text{AY}$ фрагмент, где $\text{AY} = -\text{C}\equiv\text{N}$, представлен в Кембриджском банке структурных данных преимущественно замещенными 4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксидами, часто называемыми 2-имидазолин-1-оксидами или иминонитроксилами. Для синтеза стабильных 2-имидазолин-1-оксидов используется несколько способов (схема 1).

Способ 1 предполагает окисление 1,3-дигидроксиимидазолидинов в 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды, которые затем восстанавливают в 2-имидазолин-1-оксиды чаще всего под действием азотистой кислоты, генерируемой в системе $\text{NaNO}_2-\text{AcOH}$ (см. схему 1).⁹³ Этот прием был использован для получения структурно охарактеризованных мононитроксилов, например карбамоил- и циано-,⁹⁴ 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил-,⁹⁵ 2-гидроксибензил-,⁹⁶ пиразолил-,⁹⁷ *N*-метилтетразолил-,⁹⁸ пиренилзамещенных⁹⁹ иминонитроксилов, а также бирадикалов 2-имидазолинового ряда.¹⁰⁰ Кроме того, применялись незначительно модифицированные методики: например, при получении 2-метилтиозамещенного иминонитроксила использовали систему $\text{NaNO}_2-\text{DMFA}$ (см.¹⁰¹), а для синтеза иминонитроксила с $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{Ph}$ (выход 87%) — систему

При синтезе радикала **35** с *n*-аминофенильным заместителем также оказалось необходимо использовать PbO_2 на стадии перевода аминонитрона в иминонитроксил.¹⁰²

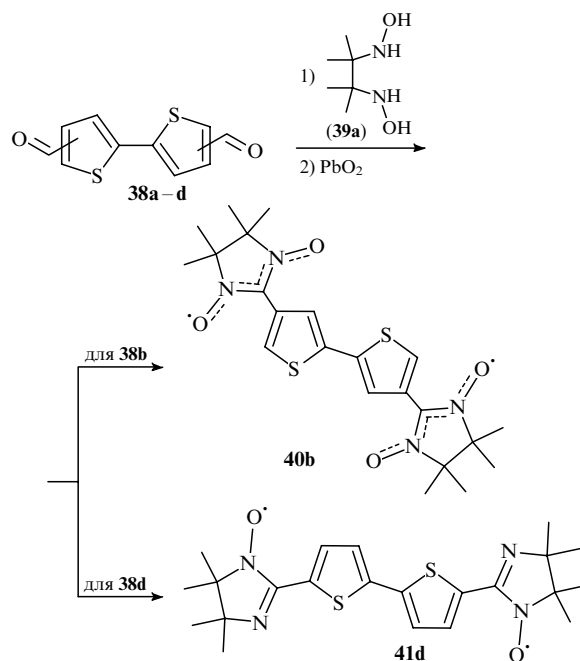


Способ 2. Недостатком метода получения иминонитроксилов восстановлением 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов (способ 1) служит образование соответствующих аминонитронов, всегда сопровождающих при данном методе синтеза иминонитроксилов. Этого недостатка лишен способ 2, предполагающий взаимодействие 1,3-дигидроксиимидазолидинов с MnO_2 в MeNO_2 . При этом самые разные субстраты, несущие во втором положении гетероцикла алкильные, арильные или гетарильные группы, с высокими выходами превращаются в соответствующие иминонитроксилов. По существу, этот метод представляет собой двухстадийный *one pot* синтез. Сначала происходит окисление 1,3-дигидроксиимидазолидинов в нитронилнитроксилов, которые затем дезоксигенируются в 2-имидазолин-1-оксиды. Поскольку процесс дезоксигенирования протекает на фоне избытка окислителя, то в отличие от способа 1 он дает возможность достаточно легко и с высоким выходом получать иминонитроксилов, не загрязненные аминонитроном. Особую ценность превращение 1,3-дигидроксиимидазолидинов в иминонитроксилов в системе MnO_2 – MeNO_2 приобрело при синтезе малоустойчивых спин-меченых производных. Так, с применением данного подхода из нитронилнитроксила **36**, содержащего в положении 2 защищенную ацетиленовую группировку, был синтезирован иминонитроксил **37**, который под действием спиртового раствора NH_3 давал ацетиленовое производное **9**.⁶²

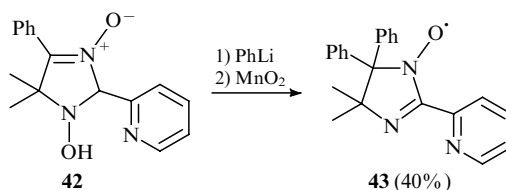


Способ 3. Известен также способ получения иминонитроксилов путем окисления циклических аминонитронов (см. схему 1), например 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксидов. Последние образуются при термической дегидратации 1,3-дигидроксиимидазолидинов (так были получены 2-*R*-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксиды с $\text{R} = \text{Me}$,^{110, 111} *p*(*m*)- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$,¹¹² предшественники спин-меченого урацила⁵⁸ и бирадикалов с бис(пиразолил)пиридиновым,¹¹³ тиофен-2,4- и тиофен-2,5-диальными¹¹⁴ мостиками) или путем катализируемой SeO_2 (см.^{96, 115, 116}) дегидратации 1,3-дигидроксиимидазолидинов. Следует отметить, что склонность 1,3-дигидроксиимидазолидинов к дегидратации существенно зависит от природы заместителя *R*. Так, кипячение 3,3'- (**38a**) или 4,4'-диформилзамещенных (**38b**) 2,2'-бифенилов с 2 эквива-

лентами 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана (**39a**) в бензоле в течение 20 ч и последующее окисление продукта реакции PbO_2 дало в качестве основного продукта нитронил-нитроксильные бирадикалы **40** (например, **40b**); в тех же условиях изомерные 4,5'- (**38c**) или 5,5'-диформил-2,2'-бифенилы (**38d**) давали исключительно иминонитроксильные бирадикалы **41** (например, **41d**).¹¹⁴ Отметим, что способы получения^{117–119} и структура¹²⁰ 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана (**39a**) были предметом специальных исследований.

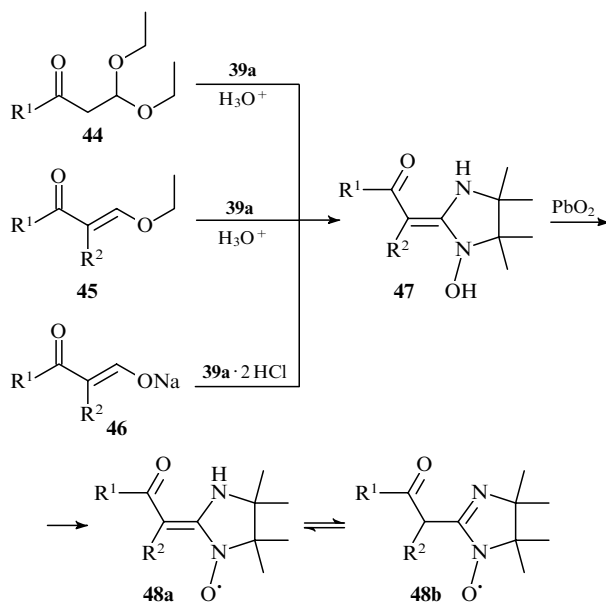


Известны случаи, когда дегидратация протекала уже при обычных условиях в ходе приготовления 1,3-дигидроксиимидазолидинов, вследствие чего последние образовывались в смеси с соответствующими нитроном; примерами служат синтезы 3-тиенил- и 4-(3-тиенил)фенилзамещенных иминонитроксилов.¹²¹ Некоторые 2-гетарилзамещенные 1,3-дигидроксиимидазолидины даже в мягких условиях полностью дегидратируются и дают аминонитроны; так протекает взаимодействие 1,2,3-триазолкарбальдегида¹²² с **39a** в MeOH . Взаимодействие 3-имидазолин-3-оксида **42** с PhLi также завершается дегидратацией с образованием НР **43**.¹²³



Процесс дегидратации, самопроизвольно протекающий при взаимодействии синтетических эквивалентов 1,3-кетальдегидов — 1,3-кетоацеталей **44** и β -алкоксивинилкарбонильных соединений **45** — с 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутаном (**39a**) в кислой среде или при реакции натриевых солей 2-гидроксивинилкетонс **46** с гидрохлоридом **39a**, приводит к гидроксиаминоенонам **47** — предшественникам НР **48**, которые могут принимать как кетовинил-нитроксильную (**48a**, тип $\text{O}=\text{N}-\text{A}^3\text{Y}$), так и иминонитроксильную (**48b**, тип $\text{O}=\text{N}-\text{AY}$) таутомерные формы.¹²⁴

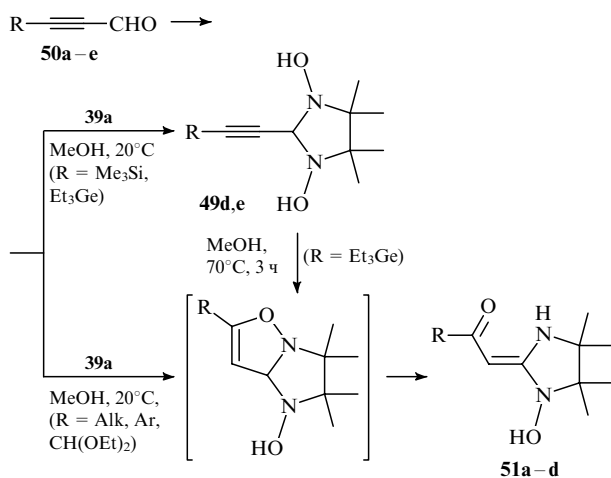
Нитроксиды **48a** и **48b** оказались кинетически неустойчивыми.



44: $R^1 = \text{Me}$; **45:** $R^1 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{H}$;

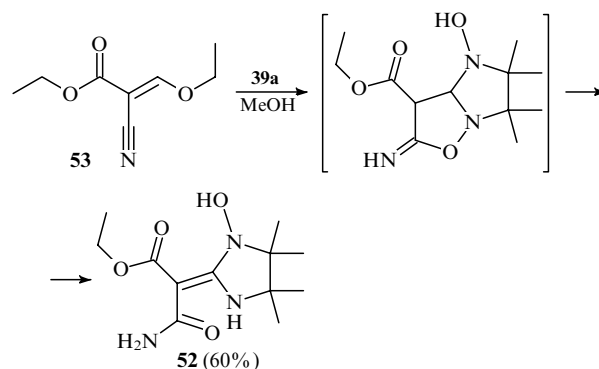
46: $R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{H, Me}$.

Гидроксильная группа в 1,3-дигидроксиимидазолидине **49a–d** может присоединяться к непредельному фрагменту, входящему в состав заместителя в положении 2, что формально можно рассматривать как процесс внутримолекулярной дегидратации. Так, взаимодействие альдегидов **50a–e** с производным **39a** первоначально дает $R-C\equiv C$ -замещенные имидазолидин-1,3-диолы, которые при $R = \text{Alk, Ar}$ быстро изомеризуются в соединения **51a–c**. Перегруппировка производного **49d** ($R = \text{Et}_3\text{Ge}$) в **51d** протекает с заметной скоростью лишь при нагревании в MeOH . В случае соединения **49e** ($R = \text{Me}_3\text{Si}$) реакцию внутримолекулярного присоединения OH -группы по связи $C\equiv C$ осуществить не удастся вплоть до условий, при которых начинается разложение дигидроксиимидазолидина.¹²⁵

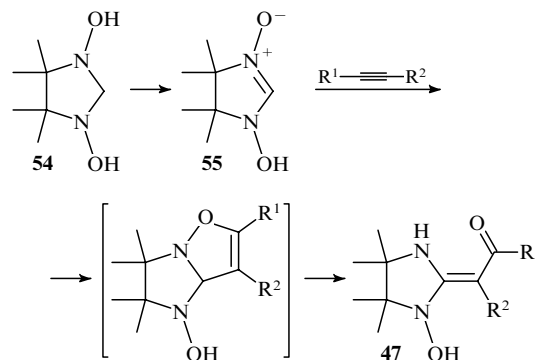


$R = \text{Alk (a), Ar (b), CH(OEt)}_2 \text{ (c), Et}_3\text{Ge (d), Me}_3\text{Si (e)}$.

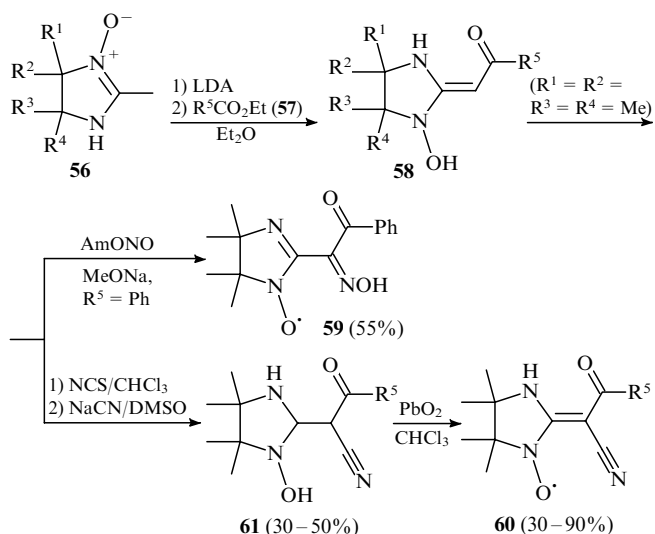
Внутримолекулярным присоединением OH -группы по атому углерода нитрильной группы можно объяснить и образование амида **52** из нитрила **53**.¹²⁴



Формально дегидратация 1,3-дигидроксиимидазолидинового фрагмента в незамещенном по положению 2 производном **54** может быть достигнута и в ходе двухстадийного процесса — окисления **54** в нитрон **55** и последующего взаимодействия нитрона **55** с активированными алкинами с образованием гидроксиаминоенонов **47**.



Дегидратация 2-метилзамещенных 1,3-дигидроксиимидазолидинов и последующая модификация метильного заместителя в положении 2 в образовавшихся циклических аминонитронах **56** — еще один путь к синтезу разнообразных НР. Так, например, разработанный способ конденсации 2,5,5-триметил-4,4-дифенил-2-имидазолин-3-оксида **56** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$; $R^3 = R^4 = \text{Me}$) с этилбензоатом **57** ($R^5 = \text{Ph}$)

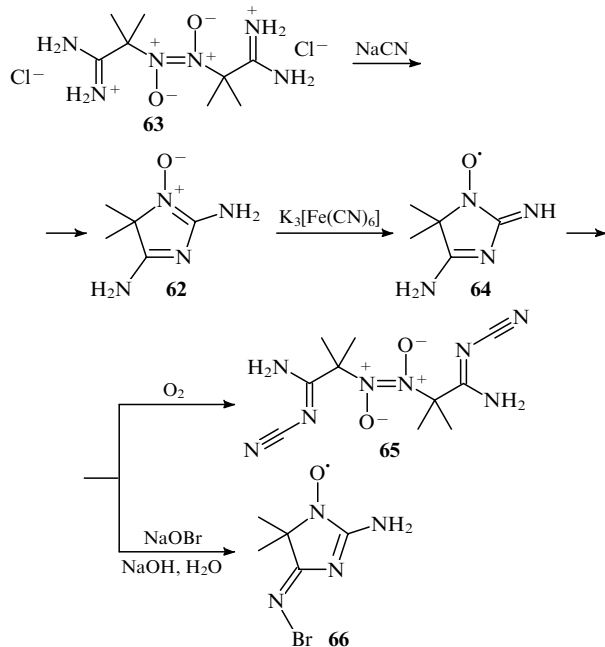


58: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Me}$; $R^5 = \text{Ph}$ (60%), Me (40%), CF_3 (80%), CO_2Et (40%), 2-Py (55%), 4-Py (35%), Bu^t (60%);

LDA — диизопропиламид лития, NCS — *N*-хлорсукцинимид.

(см.¹²⁶) был впоследствии успешно применен для получения большой группы гидроксиминоенов **58** — предшественников стабильных нитроксильных радикалов **59** и **60**.^{110, 124} Ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} образуют с некоторыми из депротонированных винилзамещенных НР **60** стабильные координационные соединения.

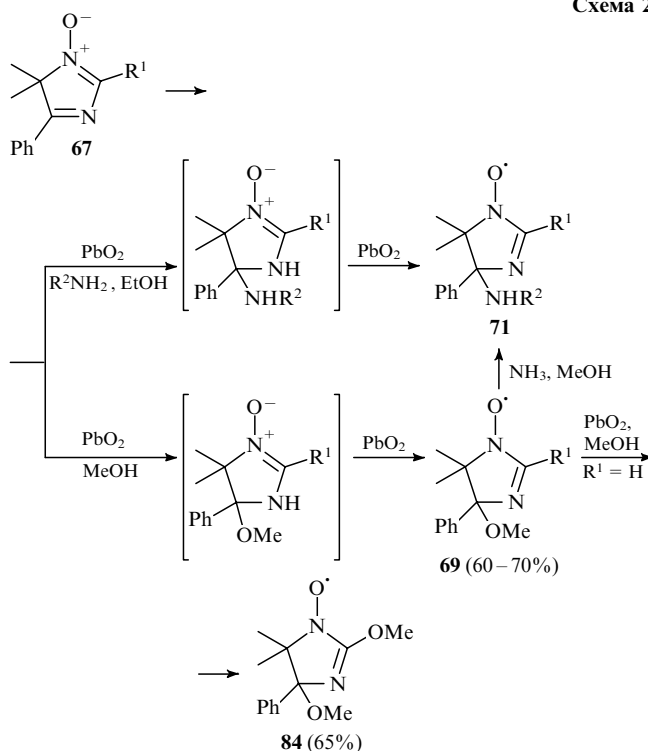
Применение 4*H*-имидазол-1- или -3-оксидов значительно расширяет возможности способа 3, поскольку открывает доступ к 2-имидазолин-1-оксидам с функциональными группами в положениях 4 и 5 гетероцикла. Так, 2,5-диамино-4,4-диметил-4*H*-имидазол-3-оксид (**62**), сборку которого осуществляют взаимодействием нитрозоамида **63** с NaCN, при окислении дает радикал Пилоти – Шверина **64**, также относящийся к системам $\text{O} \cdot - \text{N} = \text{C} = \text{N}$.¹²⁷ На воздухе водный раствор **64** неустойчив вследствие легкого окисления последнего в ациклическое производное **65**. При взаимодействии радикала **64** с NaOBr в первую очередь происходит галогенирование amino(имино)группы в положении 4 с образованием (Z)-2-амино-4-бромимино-5,5-диметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксида (**66**).¹²⁸



4*H*-Имидазол-3- (67) и -1-оксиды (68) при перемешивании с PbO_2 в MeOH дают 4- (69) и 5-метоксизамещенные 2-имидазолин-1-оксиды (70) соответственно. (Следует иметь в виду, что при взаимодействии 4*H*-имидазолоксидов **67** и **68** с нуклеофилами с последующим окислением наряду с 2-имидазолин-1-оксидами образуются также замещенные 3-имидазолин-1-оксиды, которые на схемах не приведены).¹²⁹ Не исключено, что на первой стадии *one pot* процесса происходит постепенное восстановление части PbO_2 до $\text{Pb}(\text{OH})_2$, который способен депротонировать MeOH, способствуя, тем самым, нуклеофильному присоединению молекулы спирта к сопряженным системам в оксидах **67** или **68** (подробности см. в работе¹²²) с образованием соответствующих нитронов, окисляемых на второй стадии под действием PbO_2 в иминонитроксиды. При проведении этой реакции в этанольном растворе NH_3 или первичного амина возможен сходный процесс, включающий нуклеофильное присоеди-

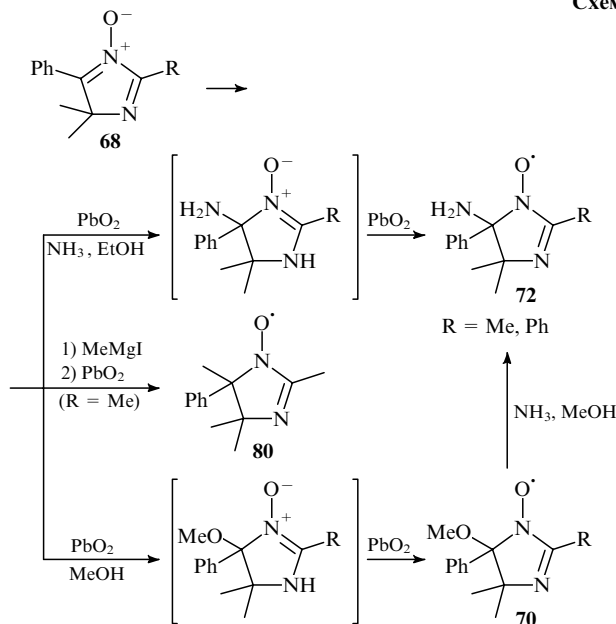
ние R^2NH_2 и последующее окисление аминонитрона, в результате чего 4*H*-имидазол-*N*-оксиды **67** и **68** дают соответственно 4- и 5-аминозамещенные 2-имидазолин-1-оксиды **71** и **72** (схемы 2 и 3).

Схема 2



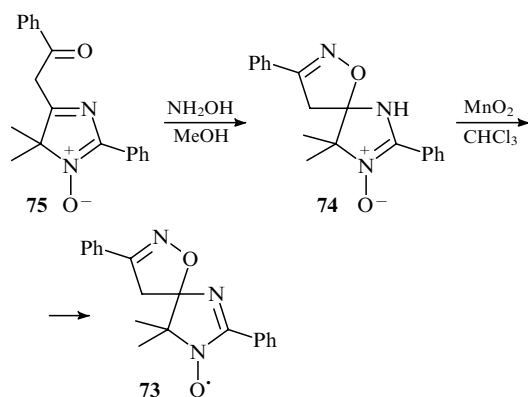
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}.$

Схема 3

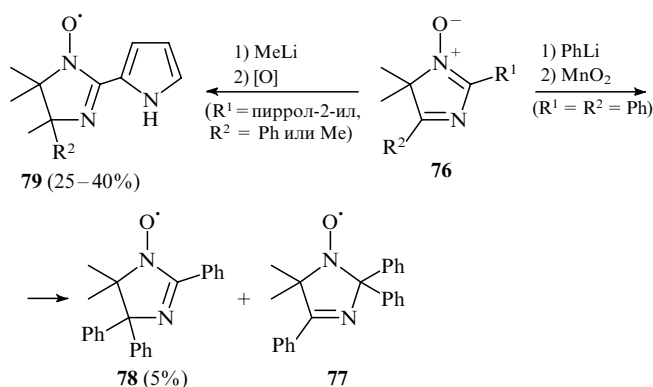


70: $\text{R} = \text{Me}$ (70%), Ph (90%), $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (90%), $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (30%).

Парамагнитное спиросоединение **73** с выходом ~50% образуется при окислении циклического аминонитрона **74**, полученного по реакции 4*H*-имидазол-3-оксида **75** с NH_2OH в метаноле.¹²⁶



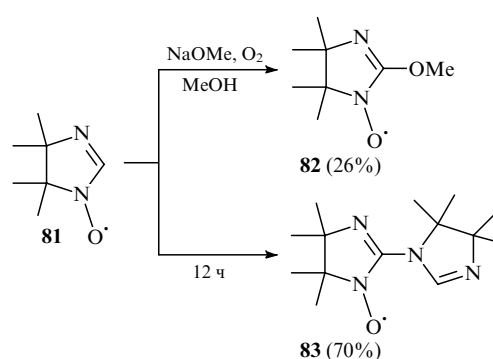
Синтез 2-имидазолин-1-оксидов может быть реализован через присоединение литийорганических соединений к 4*H*-имидазол-3-оксидам **76**. При планировании синтеза следует учитывать известные данные о регионаправленности реакции. Так, взаимодействие соединения **76** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) с PhLi осуществляется преимущественно по нитронному фрагменту с образованием 3-имидазолин-1-оксида **77**; выход 2-имидазолин-1-оксида **78** в этом случае не превышает 5%. Реакция же **76** ($R^1 = \text{пиррол-2-ил}$; $R^2 = \text{Me}$ или Ph) с MeLi протекает исключительно по иминному фрагменту, обеспечивая тем самым получение полифункциональных иминонитроксидов **79**.¹²³



Аналогичный прием использовали и для введения алкильного заместителя в 4*H*-имидазол-1-оксид **68** ($R = \text{Me}$). Для этого соединение **68** вводили в реакцию с MeMgI , после чего продукт присоединения окисляли до НР **80** (см. схему 3)¹⁰, или присоединяли к оксиду **68** ($R = \text{Ph}$ или 2-Py) PhLi , а затем циклический гидроксиамин окисляли MnO_2 в соответствующий НР.¹²³

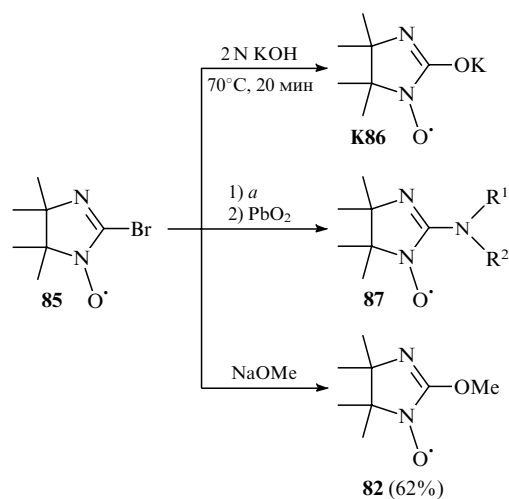
Способ 4 приготовления иминонитроксидов непосредственно из имидазолидинов реализован на единственном примере окисления 4,4,5,5-тетраметил-2-фенилимидазолидина действием H_2O_2 в присутствии Na_2WO_4 ($\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$, 20°C , 12 ч; выход 41%).¹¹⁹

Способы 5а и 5б базируются соответственно на реакциях замещения и модификации заместителей, находящихся в различных положениях 2-имидазолин-1-оксидов. Обратим внимание на процессы замещения атома Н на функциональную группу, т.е. на процессы, которые формально следует отнести к $\text{S}_\text{N}\text{H}$ -реакциям. Так, нагревание нитроксильного радикала **81** в MeOH в присутствии NaOMe и кислорода воздуха дает радикал **82**. Примером $\text{S}_\text{N}\text{H}$ -реакции служит также самопроизвольное превращение твердого **81** при стоянии в течение ночи преимущественно в продукт **83**.



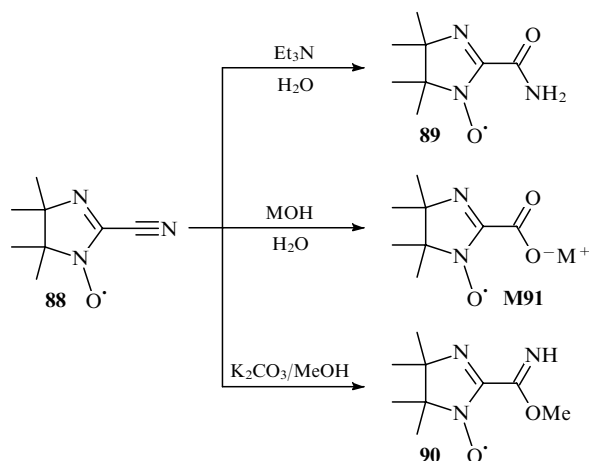
Еще одним примером замещения атома Н на ОМе-группу служит превращение НР **69** в диметоксипроизводное **84** (см. схему 2).

Замещению могут быть подвергнуты группировки, находящиеся у любого из атомов углерода гетероцикла. Так, 4- или 5-метоксизамещенные 2-имидазолин-1-оксиды **69** и **70** в водно-спиртовом растворе NH_3 в течение 60 ч превращаются в соответствующие аминопроизводные **71** и **72** (см. схемы 2 и 3). Атом брома в 2-бром-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксиде (**85**) легко подвергается замещению под действием нуклеофилов: перемешивание суспензии **85** в 2*N* KOH при 70°C дает раствор парамагнитного аниона **86**; взаимодействие бромпроизводного **85** с NaOMe в метаноле при $\sim 25^\circ\text{C}$ завершается через 1 ч образованием НР **82**. В условиях реакции замещения атома брома на аминогруппу HNR^1R^2 с образованием радикала **87** ($60 - 100^\circ\text{C}$, 1.5–5 ч) нитроксильная группа превращается в группу $>\text{N}-\text{OH}$, для окисления которой на завершающем этапе в реакционную смесь вводят PbO_2 .¹⁰¹



$R^1 = R^2 = \text{H}$: $a - \text{NH}_3$ (конц.), $\sim 100^\circ\text{C}$, 5 ч, 70%;
 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Pr}^i$: $a - \text{H}_2\text{NPr}^i$, H_2O , $55 - 60^\circ\text{C}$, 4 ч, 44%;
 $R^1 = R^2 = \text{Me}$: $a - 50\%$ -ный HNMe_2 , кипячение 90 мин, 52%.

Среди примеров синтеза 2-имидазолин-1-оксидов, основанных на модификации заместителей, стоит выделить те, которые обеспечивают получение недоступных другими способами НР. Так, тройная связь в радикале **88** достаточно реакционноспособна, что позволило в мягких условиях ($\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$, 6 ч, 20°C) превратить его в иминонитроксил **89** (55%)⁹⁴ и иминоэфир **90** (MeOH , K_2CO_3 , 2 ч, выход 36%).



M = Li⁺ (**Li91**), K⁺ (**K91**), Bu₄N⁺ (**Bu₄N91**).

Гидролиз НР **88** в присутствии эквимольного количества МОН (M⁺ = Li⁺, K⁺, NBu₄⁺) дает с выходами (86–97%) радикальные соли **M91**. Структура твердой фазы подобных солей была изучена методом РСА на примере калиевой соли **K91**.¹³⁰ Анион **91** способен замещать ацетат-ион в солях M(OAc)₂, что было использовано для синтеза серии гетероспиновых комплексов Cu(**91**)₂(MeOH)₂, Cu(**91**)₂(H₂O)₂, Cu(**91**)₂, Co(**91**)₂(MeOH)₂, Ni(**91**)₂(H₂O)₂, Ni(**91**)₂(Py)₂ и Ni(**91**)₂(4,4'-бипиридил)(H₂O) с большими по величине внутримолекулярными обменными взаимодействиями ферромагнитного характера. Для комплексов Cu(**91**)₂ и Ni(**91**)₂(4,4'-бипиридил) зарегистрированы эффекты кооперативного магнитного упорядочения при 16.6 и 4.6 К соответственно.

Свойства и корреляции. По данным Кембриджского банка структурных данных,¹³¹ содержащего сведения о 53 2-имидазолин-1-оксилах, статистически наиболее вероятные значения длин связей O–N, N(1)–C(2) и C(2)=N(3) находятся в интервалах 1.26–1.28, 1.35–1.42 и 1.27–1.30 Å соответ-

ственно. В табл.1 приведены геометрические параметры некоторых 2-R-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксидов. Имидазолиновый цикл в 2-имидазолин-1-оксидах неплоский; связь C(4)–C(5) развернута относительно фрагмента ONCN на угол от 10 до 18°. Двугранный угол α, как правило, не превышает нескольких градусов, что обеспечивает эффективное перекрывание граничных орбиталей π-систем заместителя и парамагнитного фрагмента. Для твердых фаз известных 2-имидазолин-1-оксидов характерна слабая температурная зависимость величины эффективного магнитного момента (μ_{эфф}(T)). Исключением служат N-азолилзамещенные иминонитроксиды, в которых реализуются достаточно сильные обменные взаимодействия антиферромагнитного характера (см. табл. 1).

6. 1,4,5,6-Тетрагидропиримидин-1-оксиды

Нитроксид **92a** — единственный представитель 1,4,5,6-тетрагидропиримидин-1-оксидов, структура которого определена методом РСА, — получен при барботировании NO через раствор нитронилнитроксила **93a** в CH₂Cl₂. В радикале **92a** значения длин связей O–N, N(1)–C(2) и C(2)=N(3) равны 1.278, 1.416 и 1.275 Å соответственно. Распределение спиновой плотности в иминонитроксиде **92a** отражают значения констант a_N 0.982 и 0.401 мТл (H₂O), которые отличаются от таковых для соединения **1** (0.90 и 0.435 мТл), зарегистрированных в аналогичных условиях.¹³³

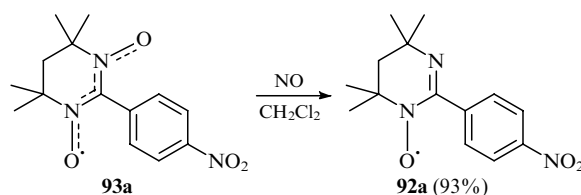


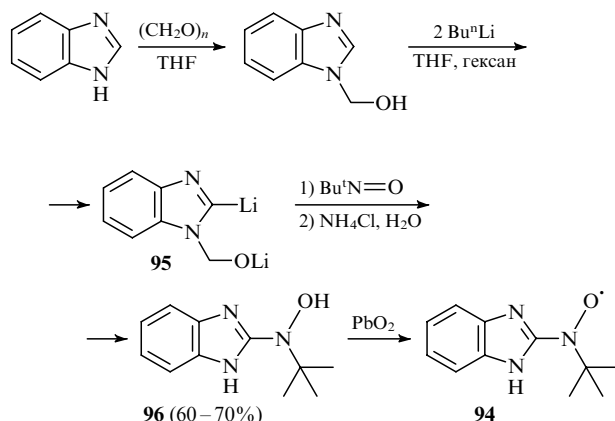
Таблица 1. Геометрические параметры, особенности упаковки и величины обменных параметров некоторых 2-R-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-1-оксидов.

R	d_{N-O} , Å	$d_{C(2)-N(1)}$, Å	$d_{C(2)=N(3)}$, Å	α, град ^a	β, град ^b	Особенности упаковки; обменные параметры, К	Ссылки
	1.265	1.368	1.257	36.7	17.7	Димеры; 2J/k = –95.8 ^c	108
	1.276	1.383	1.264	22.0	15.7	Димеры; 2J/k = –51.7 ^c	108
	1.267	1.318	см. ^d		0.0	Слои; 2J/k = –24.0 ^c	94
	1.272	1.403	1.282	1.6	10.7	Димеры; 2J/k = –9.2 ^c	132
	1.268	1.402(8)	1.276(7)	4.7	13.4	Димеры; 2J/k = –3.2	96
	(см. ^f) 1.273	1.401(8)	1.252(9)	6.5	14.6		
	1.266	1.391	1.287		15.0	Цепочки ≡C–H...N; слабые АФ	62
	1.292	1.393	1.275	3.2	10.8	Слои; слабые АФ	130

^a Двугранный угол между плоскостью фрагмента ONCN и плоскостью заместителя R. ^b Угол между прямой, проходящей через атомы C(4)–C(5) в имидазолиновом цикле, и плоскостью ONCN. ^c Модель димера. ^d Разупорядочение атома О по двум позициям с весом 0.5. ^e Модель циклического тримера. ^f Две независимые молекулы.

в. 2-Гетарил-*трет*-бутилнитроксилы

К числу стабильных парамагнетиков, удовлетворяющих условию $O \dot{N} - A^1N$, относятся 2-гетарил-*трет*-бутилнитроксилы. Ниже на примере синтеза 2-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксил-амино)бензимидазола (**94**) показано, что типичный способ получения этого класса соединений включает взаимодействие литийорганического соединения **95** с 2-метил-2-нитропропаном и последующее окисление *N,N*-дизамещенного гидроксиламина **96**, под действием таких реагентов как PbO_2 или Ag_2O .¹³⁴



Известные 2-гетарил-*трет*-бутилнитроксилы представляют собой вещества красного цвета, кинетическая стабильность которых возрастает с увеличением протяженности π -системы в гетарильном заместителе, что позволяет выделять их в свободном виде (табл. 2).

Дополнительным стабилизирующим фактором может служить и координация этих НР ионами металлов. Так, 2-пиридил-*трет*-бутилнитроксил (**97**), взаимодействуя с перхлоратами Ni^{II} или Cu^{II} , дает стабильные бисхелатные

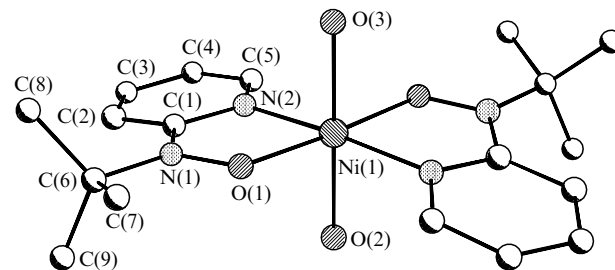


Рис. 2. Строение бисхелата в структуре $[Ni(97)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$.

комплексы $[Ni(97)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (рис. 2) и $[Cu(97)_2(ClO_4)_2]$ с сильным внутримолекулярным ферро- ($J/k = 126$ К для комплекса Ni) или антиферромагнитным ($J/k = -137$ К для комплекса Cu) обменным взаимодействием между неспаренными электронами.¹³⁹

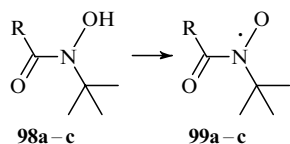
г. Карбонилнитроксилы

Опираясь на данные Кембриджского банка структурных данных, можно заключить, что некоторые нециклические ацилнитроксилы и амидоилнитроксилы стабильны при отсутствии атомов водорода у α -углеродного атома нитроксильной группы и могут быть выделены в индивидуальном виде. Так, одноэлектронное окисление *N*-*трет*-бутилзамещенных гидроксамовых кислот **98a,b** дает соответствующие *N*-*трет*-бутил-3,5-динитробензоил- (**99a**) и *N*-бензоил-*N*-*трет*-бутилнитроксилы (**99b**), темно-зеленый цвет которых обусловлен длинноволновой полосой поглощения с максимумом около 645 нм. Аналогично были синтезированы *N*-*трет*-бутилдиакиламинокарбонилнитроксилы, например НР **99c**.¹⁴⁰

Таблица 2. Выход на стадии окисления, геометрические параметры, константы СТВ, особенности упаковки и обменные параметры 2-гетарил-*трет*-бутилнитроксидов.

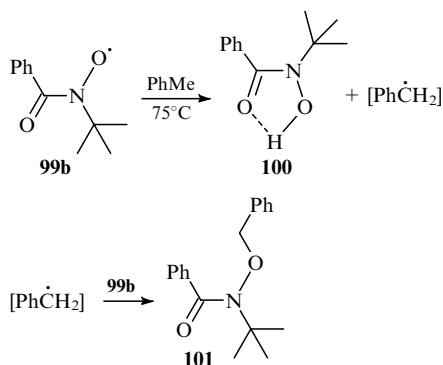
Гетарильный заместитель	Выход, %	КСТВ, мТл	Длины связей (d , Å) и двугранные углы (α , град)	Особенности упаковки; обменные параметры	Ссылки
	10	$a_{NO} 1.025, a_{C=N} 0.218, a_{NH} 0.039, a_H 0.019-0.131^a$	$d_{N-O} = 1.280$ $d_{N-C(BIm)} = 1.389$ $\alpha_{ONCN(H)} = -3.4$	Димеры; $2J/k = -48.0$ К	135
	37	$a_{NO} 1.0, a_{C=N} 0.212, a_{NH} 0.044, a_H 0.045-0.085^a$	$d_{N-O} = 1.278$ $d_{N-C(BIm)} = 1.386$ $\alpha_{ONCN(H)} = -9.2$	Димеры; $2J/k = -44$ К	136
	92	$a_{NO} 1.016, a_{C=N} 0.213, a_{NH} 0.079, a_H 0.022-0.086^a$	$d_{N-O} = 1.283$ $d_{N-C(BIm)} = 1.392$ $\alpha_{ONCN(H)} = -8.7$	Слои; $2J/k = -3$ К	134
	85	$a_{NO} 0.916, a_{C=N} 0.267, a_H 0.033-0.131^b$	Масло ^c	—	137
	85	$a_{NO} 1.050^d$	Масло ^c	—	138

BIm — бензимидазол. ^a В бензоле. ^b В CH_2Cl_2 . ^c UV/vis (MeOH) λ_{max} (ϵ) = 482 (3180), 512 (3540), 557 нм (3090). ^d В толуоле. ^e UV/vis ($CHCl_3$) λ_{max} (ϵ) = 474 (702), 513 нм (450).

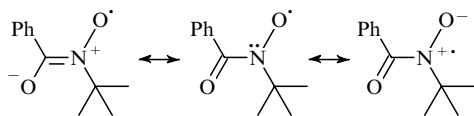


R = 3,5-(O₂N)₂C₆H₃ (a), Ph (b), —N— (c).

Присутствие в ацил- и амидоилнитроксилах карбонильной группы, сопряженной с нитроксильным фрагментом, придает этим соединениям выраженные окислительные свойства.¹⁴¹ Так, например, в отличие от Bu^t—N($\dot{\text{O}}$)—Bu^t, *N*-бензоил-*N*-трет-бутилнитроксил (**99b**) при нагревании в толуоле при 75°C взаимодействует с растворителем ($\tau_{1/2} \approx 30$ мин) с образованием соответствующей гидроксамовой кислоты **100** и ее бензильного эфира **101** по схеме, включающей генерирование бензильного радикала. Одним из факторов, способствующих протеканию процесса, служит образование в продукте восстановления — гидроксамовой кислоте — прочной внутримолекулярной Н-связи.



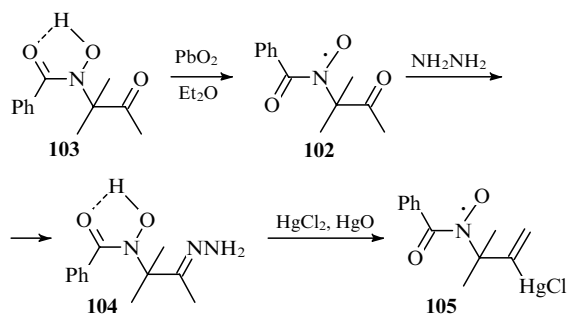
Кроме того, высокая реакционная способность ацилнитроксилов связана со значительной степенью локализации неспаренного электрона на атоме О группы $\text{>N—}\dot{\text{O}}$ вследствие ее эффективного сопряжения с карбонильной группой, о чем свидетельствует присущее соединениям **99a–c** существенно меньшее значение константы a_N (~ 0.8 и 1.17 мТл для **99a,b** и **99c** соответственно) по сравнению с ди-трет-бутилнитроксилом (~ 1.55 мТл).



π -Сопряжение карбонильной и нитроксильной групп в карбонилнитроксилах **99a–c** не сказалось на длине связи N—O, значение которой ($1.275(6)$ Å) типично для НР.¹³¹ Длины связей C=O в НР **99a** и **99c** равны в пределах ошибки эксперимента ($1.206(6)$ Å), тогда как значения длин связей C(=O)—N, составляющие $1.384(7)$ и $1.452(4)$ Å соответственно, существенно различаются. Последнее связано не только с конкурентным сопряжением карбонильной группы с атомом N пиперидинового цикла в соединении **99c**, но и с существенно меньшим значением двугранного угла O—N—C—O в твердом **99a** (116.9°) по сравнению с таковым в твердой фазе **99c** (166.3°).

Высокая склонность карбонилнитроксилов к восстановлению, по-видимому, не позволяет надеяться на их успешное вовлечение в химические реакции, протекающие без затрагивания нитроксильной группы. Возможность же модификации функциональной группы в карбонилнитроксилах посред-

ством реакций, протекающих так, что в конечном продукте радикальный центр может быть легко регенерирован, до сих пор практически не исследована. В литературе имеется единственное указание на успешное использование подобного подхода для получения ацилнитроксилов. Первая стадия процесса включает собственно получение стабильного ацилнитроксила **102** путем окисления кетогидроксамовой кислоты **103** диоксидом свинца. Взаимодействие соединения **102** с NH₂NH₂ приводит к диамагнитному гидразону **104**, который под действием HgCl₂ и HgO в эфире превращается в рутуторганический радикал **105** (см.¹⁰).



2. Нитроксилы O—N—A²Y

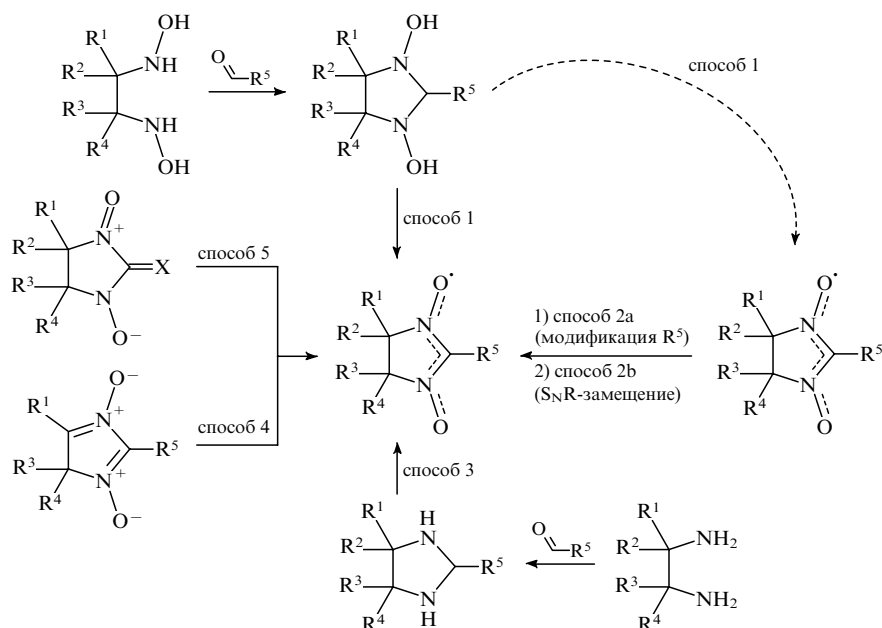
а. 4,5-Дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксиды

4,5-Дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксиды, которые в литературе часто называют 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды, α -нитронилнитроксилами или нитронилнитроксилами, давно проявили себя в качестве ценных парамагнитных органических блоков в области дизайна молекулярных магнетиков. Этим обусловлен значительный прогресс в развитии химии этих соединений и их ключевых предшественников (схема 4).

Способ 1. Наиболее часто используемый способ 1 заключается во взаимодействии вицинального бис(гидроксиамина) с альдегидом или его синтетическим эквивалентом с последующим окислением образующегося 1,3-дигидроксиимидазолидина.^{142,143} Использование этого способа требует поиска препаративных методов синтеза ключевых вицинальных бис(гидроксиаминов). В литературе можно найти описание методов получения 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана (**39a**), а также рацемических смесей 2,3-бис(гидроксиамино)-2-*R*-3-метилбутанов (**39**) (R = C₈H₁₇, MeOCH₂, THPOCH₂ (THP — тетрагидропиранил), AcOCH₂ и др.).¹⁴⁴

Условия проведения конденсации альдегидов с вицинальным бис(гидроксиамином) **39a** варьируются в зависимости от природы карбонильного соединения (табл. 3). Реакцию проводят в воде, если альдегиды или ацетали обладают достаточной растворимостью в ней. При этом к раствору или суспензии альдегида в H₂O прибавляют **39a**·H₂SO₄·H₂O, после завершения конденсации раствор нейтрализуют NaHCO₃ и отфильтровывают выделяющийся аддукт (табл. 3, примеры 1 и 2). Хорошие результаты дает проведение конденсации растворимых альдегидов с 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутаном (**39a**) в метаноле; образующиеся при этом 1,3-дигидроксиимидазолидины нередко выделяются в твердую фазу в виде аналитически чистых образцов (табл. 3, примеры 3 и 4). При использовании системы **39a**·H₂SO₄—K₂CO₃—MeOH выходы аддуктов, как правило, значительно снижаются (пример 5). Конденсация низкорекционноспособных альдегидов с **39a**

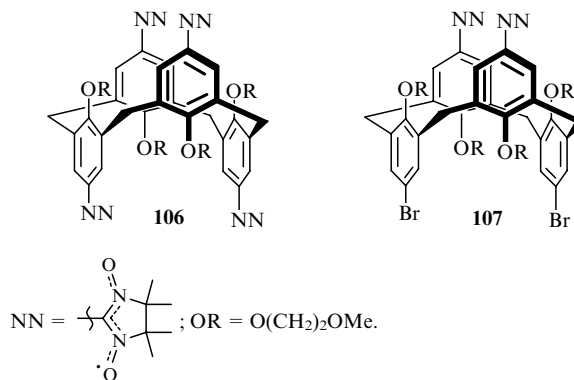
Схема 4



требует применения специальных условий (пример 6). Не вступают в реакцию с **39a** такие соединения, как азулен-1-карбальдегид, азулен-1,3-дикарбальдегид и ДМФА.

При низкой растворимости альдегида в MeOH или EtOH скорость его взаимодействия с **39a** резко снижается. Вследствие этого процесс конденсации начинают затруднять побочные процессы с участием соединения **39a** и растворителя, количество продуктов которых становится сопоставимым или превосходящим количество продуктов конденсации.¹¹⁸ В этом случае увеличения действующей концентрации альдегида приходится добиваться за счет подбора растворителя и повышения температуры реакционной смеси (примеры 7 и 8). Можно поступить иначе — применить условия, в которых соединение **39a** устойчиво в течение длительного времени (многих суток), например перемешивать суспензию реагентов в C₆H₆ в инертной атмосфере (пример 9).

Перечисленные приемы применимы и для конденсации 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутана (**39a**) с диальдегидами (примеры 10–14) и полиальдегидами. Однако следует учитывать, что в ходе реакции происходит резкое снижение растворимости субстрата после образования моноаддукта, что может практически полностью вывести его из сферы дальнейших превращений. Авторы работы¹⁵⁶ намеренно воспользовались этим обстоятельством для превращения изофталевого альдегида в 2-(3-формилфенил)-замещенный нитронилнитроксил. Для введения в реакцию всех альдегидных групп необходим компромиссный вариант синтеза, обеспечивающий растворимость всех промежуточных субстратов и сводящий к минимуму разложение **39a**. Например, при синтезе 1,3-альтернантных калекс[4]аренов **106** и **107**, функционализированных по верхнему ободу двумя и четырьмя нитронилнитроксилами, ди- и тетраальдегид конденсировали в инертной атмосфере с 5 и 10 эквивалентами **39a** соответственно в присутствии 0.2 мольных эквивалента TsOH в MeOH при 55–65°C в течение 2–3 дней.¹⁵⁷ Иногда оказывается достаточным медленное пропускание тока газообразного аргона над реакционной смесью полиальдегида и **39a**.¹⁵⁸



Завершая рассмотрение особенностей получения 1,3-дигидроксиимидазолидинов — исходных соединений в синтезе нитронилнитроксилов по способу 1, — отметим, что при необходимости OH-группы дигидроксиимидазолидина можно защитить путем взаимодействия с Bu^tMe₂SiCl (TBDMSCl) в присутствии имидазола (ДМФА, 50°C). Например, этот прием позволяет проводить замещение атома галогена в производном **108** на пуриновое основание (K₂CO₃, KI, ДМФА, 60°C, 25 ч) и последующее превращение соединения **109** в замещенный гуанин **110**. Удаление в **110** защитной группы под действием 1.0 M TBAF (TBAF — фторид тетрабутиламмония) в смеси ТГФ с ДМФА (14 ч, 25°C) дает целевой нитронилнитроксил **7**.⁶⁰

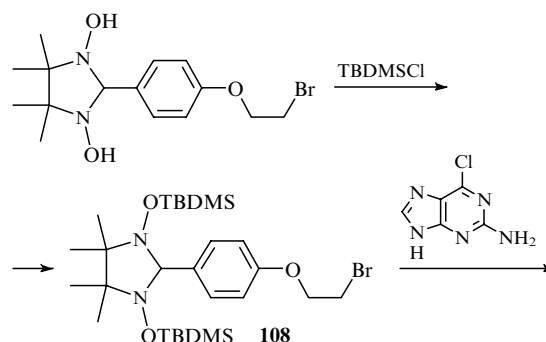
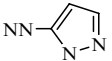
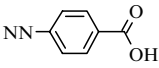
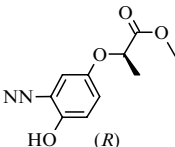
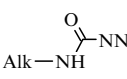
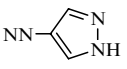
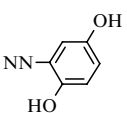
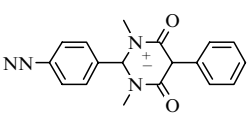
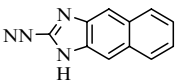
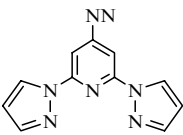
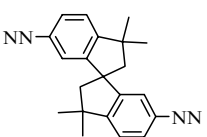
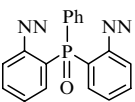
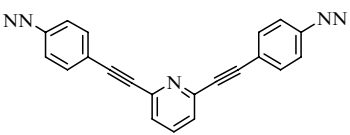
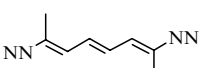
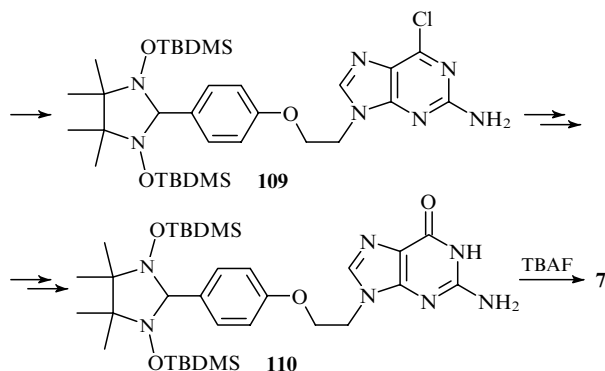


Таблица 3. Условия получения и выходы 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов.

Пример	Структурная формула ^a	Условия конденсации; выход	Условия окисления; выход	Ссылки
1		39a · H ₂ SO ₄ · H ₂ O, Na ₂ CO ₃ , H ₂ O, 50°C, 2 ч; 72%	NaIO ₄ (2.0 экв.), CHCl ₃ , H ₂ O, 0°C, 50 мин; 39%	145
2		39a · H ₂ SO ₄ · H ₂ O, NaHCO ₃ , H ₂ O, 96 ч; 85%	NaIO ₄ (1.5 экв.), H ₂ O, 10 мин; 65%	146
3		39a (1.2 экв.), MeOH, 25°C, ~ 12 ч	NaIO ₄ (1.0 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 0°C, 30 мин; общий выход 10%	147
4		39a (1.0 экв.), MeOH, 25°C, ~ 12 ч	NaIO ₄ (2.0 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 0°C, 10 мин; общий выход ~ 70%	148
5		39a · H ₂ SO ₄ · H ₂ O, MeOH, K ₂ CO ₃ , 24 ч; 20% (см. ^b)	NaIO ₄ (1.5 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 0°C → 25°C, 12 мин; 50 – 75%	149
6		39a (0.85 экв.), 39a · H ₂ SO ₄ · H ₂ O (0.02 экв.), измельченные молекулярные сита 3 Å, инертная атм., 5%-ный MeOH в C ₆ H ₆ , 4 дня; 88%	PbO ₂ , измельченные молекулярные сита 3 Å, инертная атм., ТГФ, 10 мин; 88%	41
7		39a (1.5 экв.), MeOH – CHCl ₃ (1 : 2), 60°C, 18 ч; 52%	PbO ₂ (9 экв.), ДМФА, 3 дня; 54%	150
8		39a (1.5 экв.), <i>N</i> -метилпирролидон, нагревание при 130°C в течение 10 мин., затем при 25°C в течение 48 ч	NaIO ₄ (6 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 0°C; 25%	51
9		39a (1 экв.), C ₆ H ₆ , 25°C, 2 недели; продукт не выделяли	NaIO ₄ (1 экв.), CHCl ₃ , H ₂ O; 42%	151
10		39a · H ₂ SO ₄ · H ₂ O, MeOH, H ₂ O, 20 ч (см. ^c)	NaIO ₄ (3.0 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 1 ч	152
11		39a (2.0 экв.), EtOH, 30°C, 64 ч; 77% (не очищ.)	NaIO ₄ (0.1 экв.), MeOH, 5 мин; 26%	153
12		39a (2.0 экв.), MeOH, инертная атм., кипячение, 6 ч; 60% (не очищ.)	NaIO ₄ (3.0 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 20 мин	154
13		39a (2.5 экв.), смесь PhMe – MeOH (объемное соотношение 2 : 1), инертная атм., кипячение 48 ч; 61% (не очищ.)	NaIO ₄ (2.8 экв.), CHCl ₃ , H ₂ O, 10 мин; 34%	155
14		39a (2.0 экв.), C ₆ H ₆ , азеотропная отгонка, 30 мин	NaIO ₄ (3.0 экв.), CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O, 1 ч	152

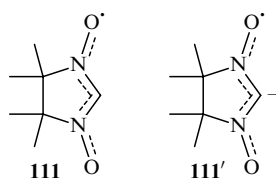
^a NN — 4,4,5,5-тетраметил-3-оксид-1-оксилимидазолин-2-ил. ^b Проведение реакции в условиях примера 1 дало соответствующий аддукт с выходом 68%. ^c Исходным веществом служил (*E*)-1,1,4,4-тетразоксид-2-ен.



В подавляющем большинстве работ окисление 1,3-дигидроксиимидазолидинов проводили под действием NaIO_4 в двухфазной системе $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ или $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--H}_2\text{O}$ (см. табл. 3). Относительно количества NaIO_4 , необходимого для получения оптимальных выходов нитроксидов, существуют разные точки зрения. Достаточно сказать, что Ульманн¹⁴² для окисления 1 моля моноаддукта применил 1.5 моля NaIO_4 , а в работе¹⁵³ указано, что для аналогичных целей авторы брали 0.05 моля NaIO_4 ; многие применяют от 0.5 до 1 моля окислителя. Мы придерживаемся следующей позиции. При окислении 1,3-дигидроксиимидазолидинов всегда следует стремиться к использованию минимального количества NaIO_4 . Во избежание локальных повышений концентрации окислителя вводить его в реакционную смесь следует порционно и при энергичном перемешивании на воздухе в течение 1–2 ч при $\sim 5\text{--}10^\circ\text{C}$. В таком режиме, как правило, обычно бывает достаточно 0.8 моль NaIO_4 на 1 моль 1,3-дигидроксиимидазолидина. Несоблюдение перечисленных условий может привести к загрязнению продукта трудно отделяемыми примесями, что неоднократно наблюдалось одним из нас при получении пиразолилзамещенных нитронилнитроксидов.

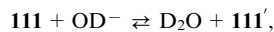
Для окисления 1,3-дигидроксиимидазолидинов достаточно часто применяют PbO_2 (см. табл. 3, примеры 6 и 7) и MnO_2 . Эти реагенты имеют важную особенность, заключающуюся в том, что при проведении реакции в широко используемых MeOH и EtOH образующиеся в активной форме гидроксиды $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{MnO}(\text{OH})$ способны вызывать ионизацию растворителя. Как будет показано далее, это может инициировать дальнейшие превращения нитронилнитроксила, такие как образование координационных соединений, нуклеофильное присоединение молекулы растворителя к неперделному фрагменту и др.

Способ 2 (реакции C(2)-функционализации). 2-Имидазолин-3-оксид-1-оксиды способны вступать в реакции, протекающие с сохранением фрагмента $\text{O}=\text{N--A}^2\text{O}$, что значительно расширяет круг доступных полифункциональных парамагнетиков этого типа. Представительную группу таких превращений образуют реакции C(2)-функционализации незамещенного по положению 2 нитронилнитроксила **111**, проведению которых благоприятствует высокая CH -кислотность нитронилнитроксильного фрагмента.

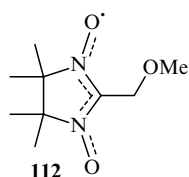


Так, если при $pD < 7$ значение константы скорости реакции обмена атома H(2) на атом D в D_2O не зависит от

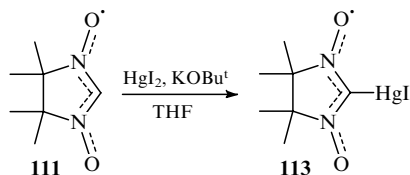
концентрации OD^- ($k_{296\text{K}} \approx 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), то в интервале $7 < pD < 8$ константа $k_{296\text{K}}$ линейно возрастает с ростом $[\text{OD}^-]$ по уравнению $k_{296\text{K}} \approx 3.6 \cdot 10^4 [\text{OD}^-] \text{ c}^{-1}$, становясь при $pD > 8$ слишком большой величиной, лежащей за пределами возможностей эксперимента. Приравняв скорости прямой (v^+) и обратной (v^-) реакций процесса



реализующегося в области $7 < pD < 8$, и полагая, что v^- определяется скоростью диффузии $5 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{c})^{-1}$, можно рассчитать значение $pK_a(\mathbf{111})$, которое оказалось равным 21.9. Это значение находится в полном соответствии с данными спектроскопии ЭПР, согласно которым нитроксил **111** ($a_N = 0.726 \text{ мТл}$, $a_H = 0.344 \text{ мТл}$) при взаимодействии с KO^tBu в ДМСО нацело превращается в калийорганическое соединение **K111'** ($a_N = 0.849 \text{ мТл}$). Последнее при действии на него ClCH_2OMe дает метоксиметилзамещенное производное **112** с выходом 24%.



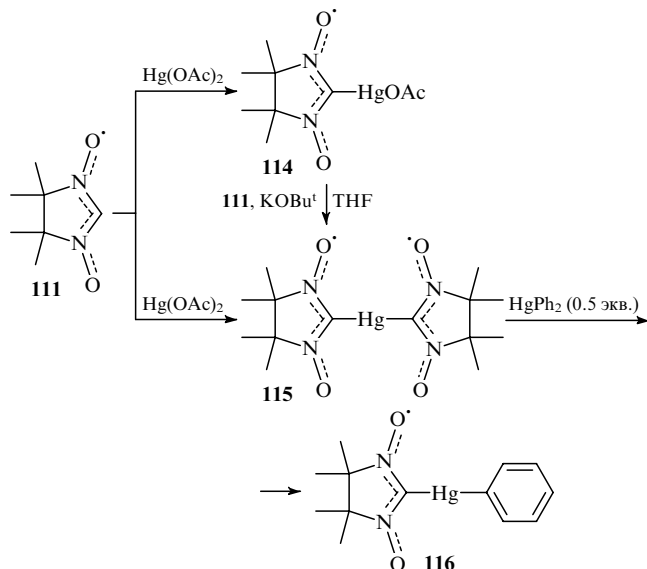
Низкий выход продукта **112**, связанный с разложением соединения **K111'** в ДМСО (при комнатной температуре полное разложение достигается за 30 мин),¹⁵⁹ инициировал исследования по поиску эффективных условий C(2)-функционализации нитронилнитроксила **111**. Решающий шаг в этом направлении был сделан Лойте и Ульманом,¹⁶⁰ взявшими патент на получение большой серии ртутьорганических нитроксидов. Среди них соединение **113**, которое синтезировано путем перемешивания нитронилнитроксила **111** с избыточным количеством HgI_2 и KO^tBu в ТГФ.



Данная реакция, как указано в патенте, имеет общее значение, и в нее могут быть вовлечены другие соли ртути, например HgCl_2 , HgF_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgSO_4 . Монозамещенные карбоксилаты ртути $\text{RCO}_2\text{Hg111}'$ образуются при непосредственном взаимодействии **111** с эквивалентным количеством $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CR})_2$. Так, например, НР **114** был получен с выходом 62% при нагревании **111** с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в CH_2Cl_2 в присутствии AcOH и Ac_2O в течение 10 мин, причем, как отмечают авторы, реакция малочувствительна к природе растворителя. Этот вывод подтвердили впоследствии немецкие химики, проводившие реакцию в MeCN в течение 24 ч и получившие соединение **114** с выходом 77%.¹⁶¹

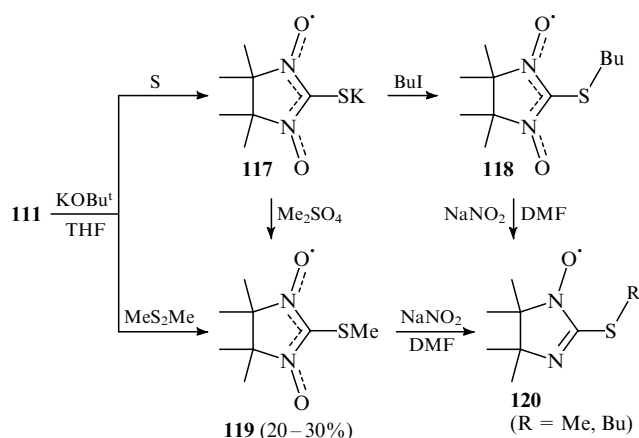
Еще одной заслугой Лойте и Ульмана¹⁶⁰ служит то, что они открыли способность НР **114** легко обменивать ацетат-анион при действии самых разнообразных реагентов. Связанный с ртутью AcO^- может быть заменен на ионы OH^- , I^- , NO_3^- , N_3^- , ClO_4^- , AgO^- и др. Так, НР **114** при взаимодействии с LiCl в ТГФ в течение 15 мин дает $\text{ClHg111}'$ с выходом 72%. Кроме того, НР **114** вступает в реакцию обмена AcO^- на соответствующие группы при взаимодействии с аминами, спиртами или карбанионами. Интересным примером служит синтез бис(4,4,5,5-тетраметил-

3-оксид-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)ртути (**115**) (выход ~65%) из нитронилнитроксилов **114** и **111** в присутствии KOBu^t (ТГФ, 25°C, инертная атмосфера, 1 ч). Позже способ получения бирадикала **115** был значительно упрощен: он сводился к перемешиванию **111** с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в H_2O или в MeOH . При этом на выход продукта (60%) не оказывало влияния присутствие в растворе Et_3N .¹⁶²



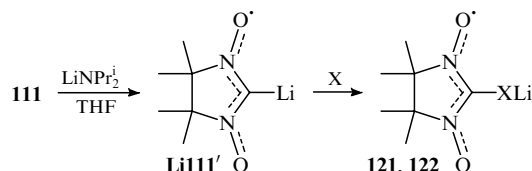
Бирадикал **115** проявляет химические свойства, типичные для ртутьорганических соединений, например вступает в реакцию обмена органическими остатками с другими соединениями ртути. Так, при кипячении **115** с HgPh_2 в CH_2Cl_2 в течение 1 ч с выходом ~70% образуется радикал **116**. Бирадикал **115** легко образует комплексы с хелатирующими лигандами — *o*-фенантролином, TMEDA, 2,2'-бипиридилом¹⁶⁰ — и координируется $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с образованием различных многоядерных комплексов — $[\text{115}]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4$ и $[\text{115}]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$.¹⁶²

Система KOBu^t —THF использовалась и при синтезе серии меркаптозамещенных 2-имидазолин-1-оксидов **117–120**.¹⁰¹

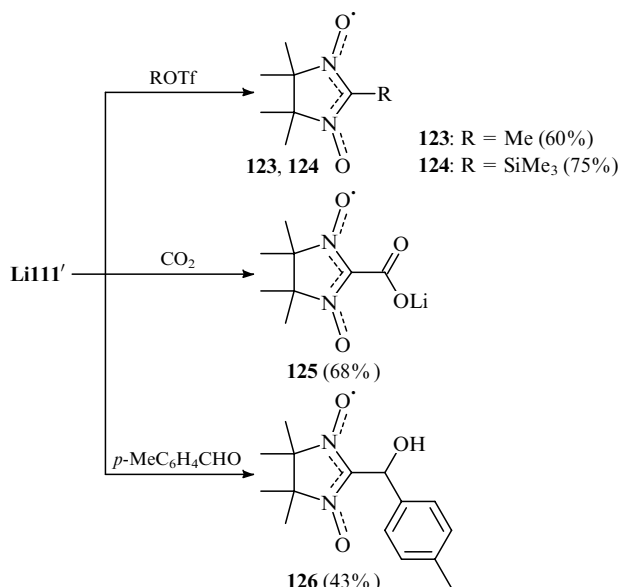


Вайс¹⁶¹ описал некоторые реакции C(2)-функционализации, предполагающие предварительное получение $\text{Li111}'$ в ТГФ при -78°C действием LiNPr_2^i на **111**. При этом проис-

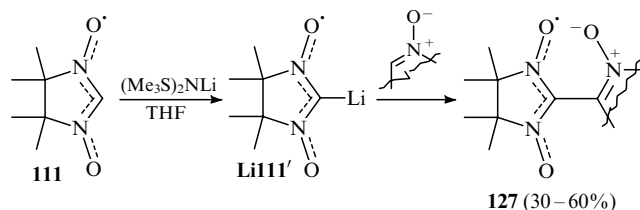
ходит изменение цвета раствора с фиолетового на красный. Полезно отметить, что замена LiNPr_2^i на LiBu в этих условиях невозможна, поскольку вызывает разрушение **111** с образованием диамагнитных продуктов неустановленного строения. Последующее прибавление электрофилов к раствору $\text{Li111}'$ привело к **HP 121–126**, содержащим в качестве заместителей SLi , SeLi , Me , SiMe_3 , CO_2Li или $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$.¹⁶¹

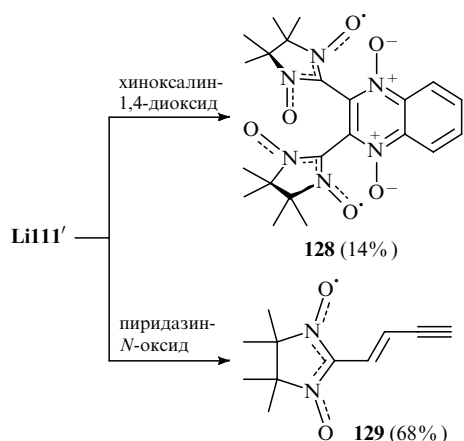


$\text{X} = \text{S}$ (**121**, 80%), Se (**122**, 55%).

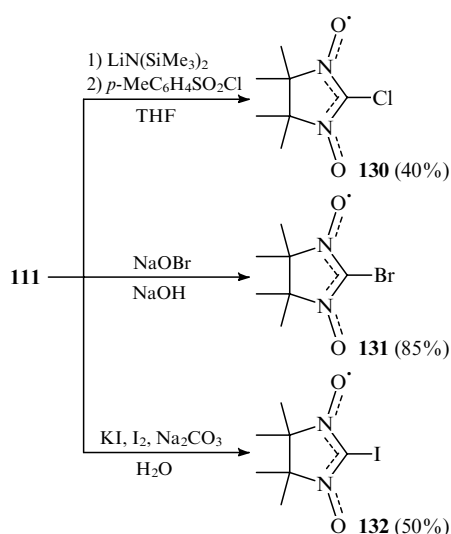


С использованием радикала $\text{Li111}'$ удалось также реализовать конвергентные схемы синтеза полифункциональных нитронилнитроксилов. С применением $\text{S}_\text{N}\text{H}$ -методологии,^{163, 164} был разработан общий способ получения гетарилзамещенных нитронилнитроксилов, базирующийся на взаимодействии $\text{Li111}'$ с азин-*N*-оксидами.¹⁶⁵ К раствору **111** в сухом ТГФ при температуре около -90°C и перемешивании прибавляли раствор $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ в ТГФ, затем через 0.5 ч — раствор азин-*N*-оксида в ТГФ. Продуктами $\text{S}_\text{N}\text{H}$ -реакций пиридин-, пиримидин-, пиазин-, изохинолин-, фталазин-, хиноксалин-, 1,2,4-триазин-*N*-оксидов с $\text{Li111}'$ служили соответствующие нитронилнитроксилы **127**. Хиноксалин-1,4-диоксид дает бирадикал **128**, а пиазин-*N*-оксид — енинзамещенный нитронилнитроксил **129**.¹⁶⁶



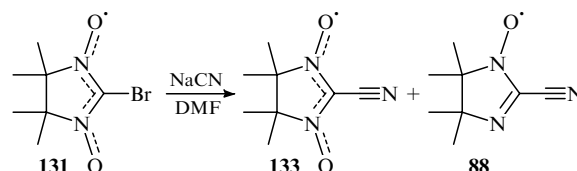


Известно несколько способов галогенирования нитро- нилнитроксила **111**. Для получения хлорзамещенного про- изводного **130** к раствору **Li111'** в ТГФ прибавляли при -80°C раствор $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$. Выдерживали реакционную смесь, пока она не нагреется до комнатной температуры, затем разбавляли ее вдвое *n*-гептаном, фильтровали, приба- вляли к фильтрату несколько капель Et_3N , концентрировали при пониженном давлении и в результате получали сырой **130**. Синтез бромзамещенного производного **131** проводят, как правило, по несколько измененной методике Букока и Ульмана.¹⁶⁷ в делительной воронке встряхивают холодный раствор **111** в CH_2Cl_2 со щелочным раствором NaOBr при -0°C в течение 30–40 с,¹⁶⁸ органический слой отделяют, вводят в него несколько капель Et_3N , фильтруют через Al_2O_3 , фильтрат разбавляют гептаном и концентрируют при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ до начала выпадения кристаллов продукта; для завершения кристаллизации колбу выдерживают при -10°C в течение 14 ч. Кристаллизацию как **130**, так и **131** проводят в смеси CH_2Cl_2 с гептаном, но, так же как и при выделении, обязательно вводят в раствор несколько капель Et_3N , что предотвращает разложение галогенпроизводных до цвиттер-иона. Иодзамещенное производное **132** получают с выходами $\sim 50\%$ взаимодействием **111** с KI и I_2 в присут- ствии Na_2CO_3 или с ICN в воде в присутствии NaHCO_3 .¹⁶⁷

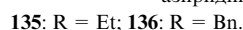
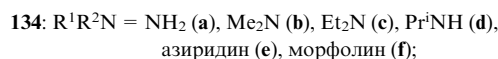
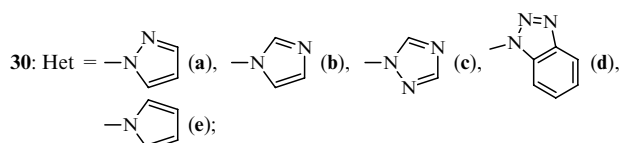
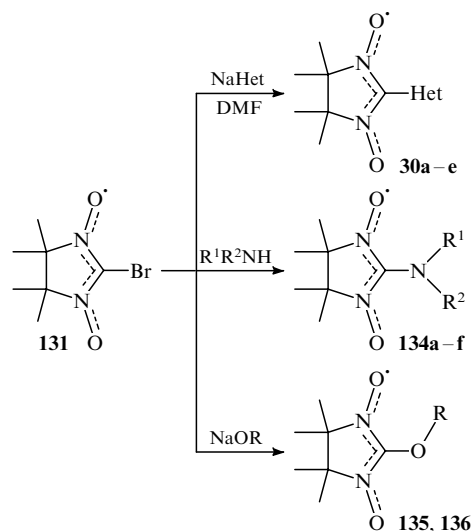


Способ 2 (реакции замещения). Атомы галогена в галоген- производных **130** и **131** способны замещаться под действием нуклеофилов. При использовании этой реакции для препара- тивного синтеза нитронилнитроксилов следует тщательно

соблюдать детали проведения эксперимента. Это является следствием недостаточной устойчивости как исходных гало- генпроизводных, так и образующихся нитронилнитрокси- лов. Например, для синтеза нитрила **133**^{169–171} с целью получения максимально возможного выхода реакцию бром- производного **131** с NaCN ведут в ДМФА при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ (температура внутри сосуда) в присутствии Et_3N . Процесс останавливают, когда концентрация **133** достигает макси- мума (~ 40 мин), и выделяют нитрил **133** (60%) и продукт его дезоксигенирования **88** (15%).⁹⁴ Отметим, что повышение температуры на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ приводит к полному превращению нитронилнитроксила **133** в иминоксил **88** за 15 мин.⁹³

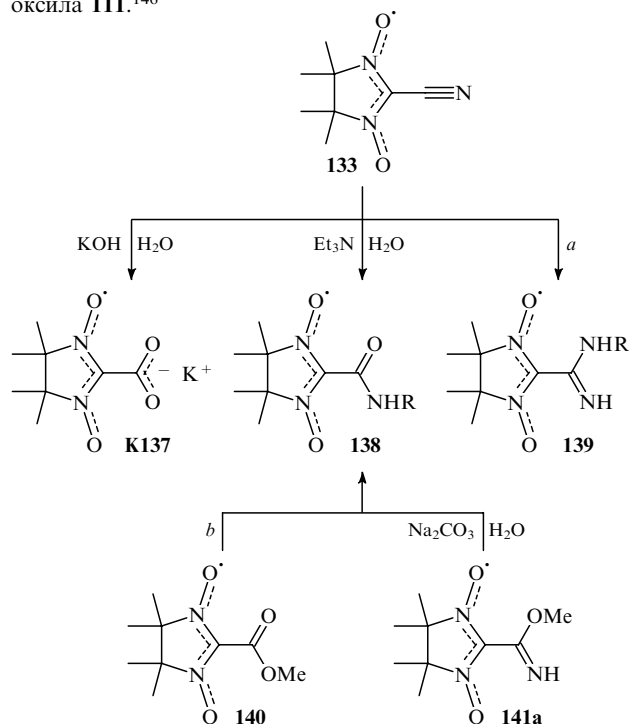


Каждая реакция бромпроизводного **131** с конкретным N-нуклеофилом требует подбора оптимальных условий про- ведения, которые могут существенно различаться. Так, обра- зование аминзамещенного производного **134a** было заре- гистрировано при барботировании NH_3 в течение 2-х часов через нагретый до $65\text{--}70^\circ\text{C}$ раствор **131** в концентри- рованном водном аммиаке. Взаимодействие **131** с Me_2NH в воде протекает активнее и завершается образованием **134b** за то же время уже при $\sim 25^\circ\text{C}$ (проведение реакции при $\sim 0^\circ\text{C}$ в течение 4 ч дает **134b** с выходом 55%). Реакцию **131** с азири- дином проводят в присутствии Et_3N в кипящем абсолютном эфире в течение 3 ч и получают соответствующее соединение **134e** с выходом 13%, тогда как для замещения атома брома на морфолиновый остаток смесь **131** с морфолином пере- мешивают 1 ч при 0°C , а затем 12 ч при $\sim 25^\circ\text{C}$ и выделяют **134f** с выходом 46%.^{101, 168} Для синтеза N-азолилзамещенных



нитронилнитроксидов **30a–d** на бромпроизводное **131** действуют натриевой солью гетероциклического соединения (пиррола, пиразола, имидазола, 1,2,4-триазола, бензотриазола); процесс ведут в ДМФА при 40–45°C в течение 6 ч.^{108,172} Соответствующие алкоксипроизводные **135** и **136** получают по реакции **131** с NaOEt в EtOH и с NaOBn в MeOCH₂CH₂OMe (20 мин, ~25°C).¹⁶⁷

Способ 2 (реакции модификации заместителя). Среди данных реакций наибольший интерес вызывает возможность получения 2-замещенных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов, синтез которых нереализуем в рамках способа 1. Рассмотрение таких реакций целесообразно начать с процессов присоединения к кратным связям нуклеофилов и диполей, изменяющих окружение α -атома углерода заместителя. В качестве примера можно привести разнообразные превращения производных карбоновой кислоты — 2-карбокси-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-2-имидазол-3-оксид-1-оксида. Так, парамагнитную соль **K137**, амиды **138** и иминоэфиры **139** получают из нитрила **133**, эфира **140** или иминоэфира **141a** как показано ниже.^{94,169,173} Карбоксилат **137** устойчив в виде соли в твердом состоянии, в растворе же самопроизвольно декарбоксилируется с образованием нитронилнитроксила **111**.¹⁴⁶

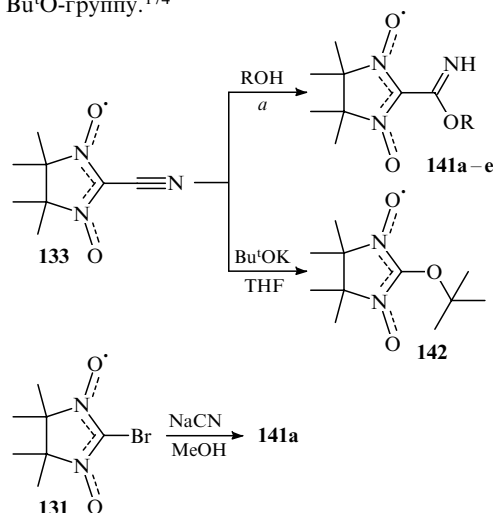


a — NH₂CH₂CH(OEt)₂, PhMe, 80–90°C, 30 мин
или BnNH₂, MeCN, 15 мин;

b — NH₃, H₂O, ~100°C, 3 мин или BnNH₂, MeCN, 15 мин.

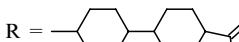
Иминоэфиры **141a–e** легко образуются в результате присоединения спирта по тройной связи нитрила **133**. Аминоалкиловые эфиры **141a,b** (R = Me, Et) образуются при перемешивании **133** в соответствующем спирте в присутствии Na₂CO₃. При получении иминоэфиров¹⁶⁹ **141c,d** (R = Prⁱ, Buⁿ) в реакционную смесь дополнительно вводят ТГФ, поскольку нитрил **133** нерастворим в PrⁱOH и BuOH.¹⁷⁴ Реакцию присоединения тяжелых спиртов, например 3- β -гидрокси-17-кетоандрост-5-ена, к тройной связи в **133** проводят в пиридине в присутствии NaNH. Метил-имидаат **141a** можно получать непосредственно из бромида **131**, если его реакцию с NaCN проводить в MeOH (60°C,

30 мин, выход 45%).¹⁶⁹ Полезно отметить, что нитрил **133** в системе THF–Na₂CO₃ не реагирует с Bu^tOH, но при использовании KOBu^t, происходит замещение нитрильной группы на Bu^tO-группу.¹⁷⁴

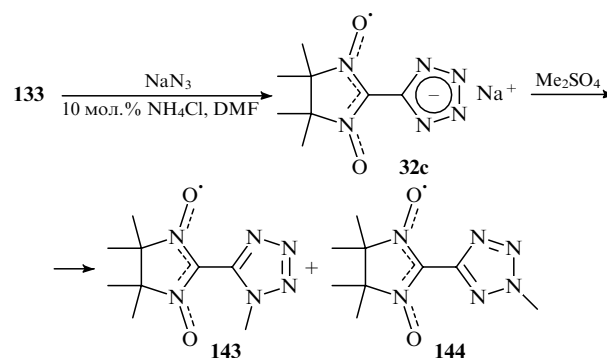


141: R = Me (**a**), Et (**b**): *a* — Na₂CO₃;

R = Pr (**c**), Buⁿ (**d**): *a* — Na₂CO₃, THF;

R =  (**e**): *a* — NaNH, Py.

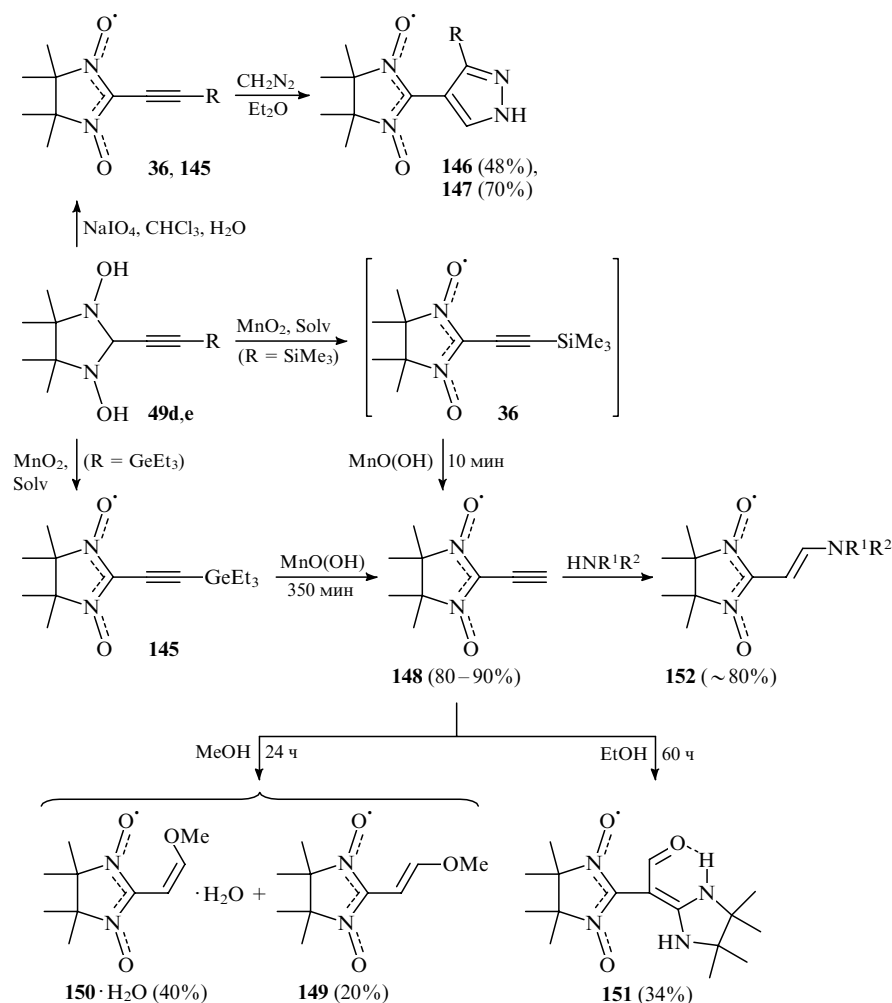
Реакция нитрила **133** с NaN₃ в ДМФА в присутствии 10 мол.% NH₄Cl при 60°C приводит к спин-меченому тетразолу натрия **32c** (77%).¹⁷⁵ Понизив температуру реакционной смеси до 50°C, продукт можно прометиловать действием Me₂SO₄ и выделить оба изомера — **143** (66%) и **144** (20%).⁹⁸



Заместители Et₃Ge–C $\equiv$ C– и Me₃Si–C $\equiv$ C– в положении 2 дигидроксиимидазолидина затрудняют внутримолекулярное присоединение OH-группы по тройной связи, что позволяет использовать соединения **49d,e** в синтезе ацетиленовых производных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **36** и **145** (схема 5). Последние медленно присоединяют CH₂N₂ (особенно это касается силзамещенного ацетилена **36**); реакция протекает региоселективно и дает соответствующие спин-меченые пиразолы **146** и **147**.

При взаимодействии соединения **49e** с PbO₂ (или с MnO₂, Co₂O₃, NiO(OH)) в MeOH (или EtOH) реализуется каскад из двух реакций, который включает в себя окисление **49e** в парамагнитный интермедиат **36** и последующее быстрое удаление Me₃Si-группы.^{122,176} В случае германийорганического соединения **145** расщепление связи Ge–C происходит гораздо медленнее, поэтому взаимодействие **49d** с PbO₂ (или

Схема 5



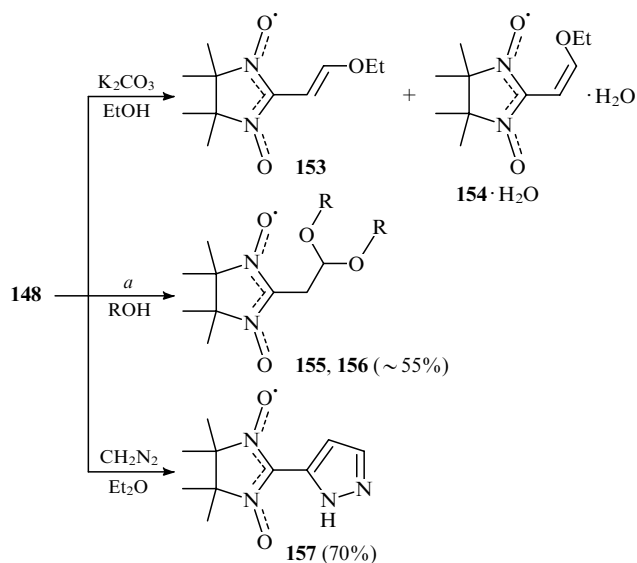
$\text{R} = \text{SiMe}_3$ (**36**, **49e**, **146**), GeEt_3 (**49d**, **145**, **147**).

MnO_2) в MeOH в течение 0.5 ч дает нитронилнитроксил **145** (~75%), который только после увеличения продолжительности окисления до 6 ч полностью превращается в производное **148** (~75%).¹²²

В этилзамещенном нитронилнитроксили **148** электронная плотность тройной связи снижена за счет сильного электроноакцепторного характера парамагнитного фрагмента, что активирует ее в реакциях нуклеофильного присоединения. Условия для протекания таких реакций могут быть обеспечены уже при получении **148**, что позволяет вводить его в дальнейшие превращения без выделения. Так, например увеличение времени реакции SiMe_3 -производного **49e** с MnO_2 в MeOH до 24 ч дает смесь (*E*)-изомера **149** и гидрата (*Z*)-изомера **150**· H_2O . Если же эту реакцию проводить в EtOH в течение 60 ч, то образуется в основном спин-меченый аминональ **151**. Использование в качестве растворителя аминов (BuNH_2 , Et_2NH , Pr_2NH) или смеси EtOH – пирролидин дает с высокими выходами (*E*)-аминовинилзамещенные нитронилнитроксили **152** (см. схему 5).

Если после завершения каскадной реакции Me_3Si -производного **49e** с MnO_2 в EtOH или MeOH в реакционную смесь ввести K_2CO_3 , то образуется смесь (*E*)-изомера **153** и гидрата (*Z*)-изомера **154**· H_2O или ацеталь **155**. В отличие от метоксипроизводного **150**· H_2O , прочно удерживающего молекулу воды, соединение **154**· H_2O при выделении дегидратируется и изомеризуется в (*E*)-изомер **153**. Это позво-

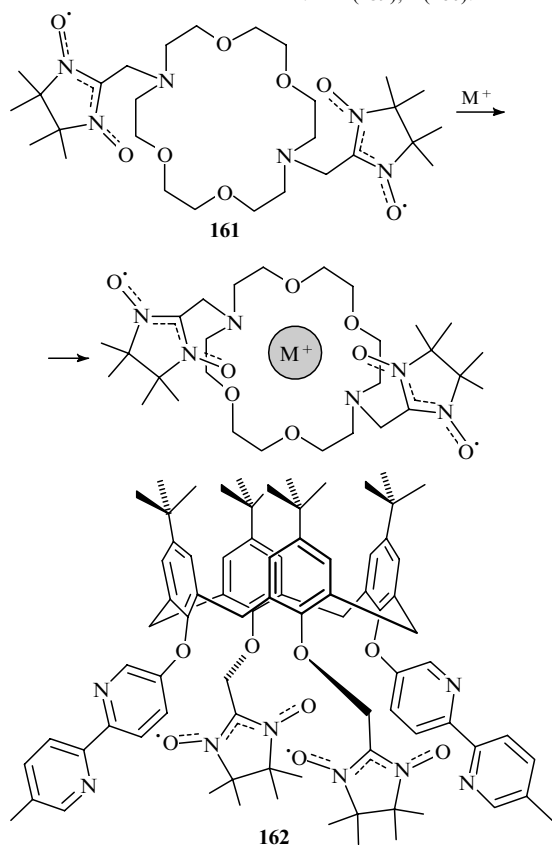
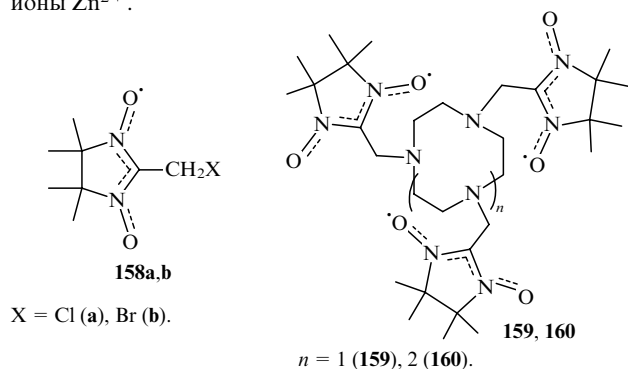
ляет получать **153** с общим выходом 42%. При добавлении KOH к раствору **148** в EtOH также образуется смесь изомеров **153** и **154**· H_2O , однако в этих условиях они с разной скоростью ((*E*)-изомер значительно быстрее) присоединяют



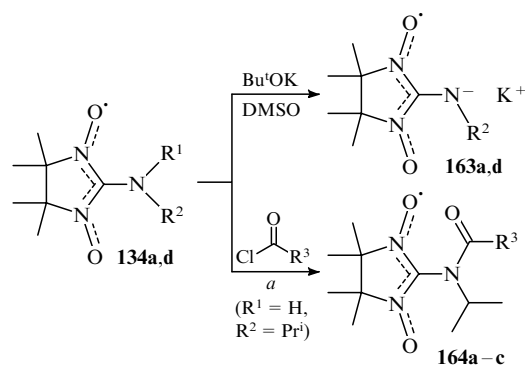
155: $\text{R} = \text{Me}$, $a - \text{K}_2\text{CO}_3$; **156**: $\text{R} = \text{Et}$, $a - \text{KOH}$.

еще одну молекулу EtOH с образованием диэтилацетала **156**. Соединение **148** в отличие от элементоорганических производных **36** и **145** быстро реагирует с CH_2N_2 с образованием исключительно 3-пиразолилзамещенного нитронилнитроксила **157**.

Атом галогена ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в XCH_2 -замещенных нитронилнитроксилах **158a,b** легко замещается под действием нуклеофилов, что было использовано при получении разнообразных полинитроксилов. Так, при взаимодействии **158a,b** с азотсодержащими краун-соединениями образуются сложные хелатирующие полирадикалы **159–161**.^{177,178} Реакцией **158a** с каликс[4]ареном в присутствии каталитических количеств NaI был получен ряд каликсареновых подандов и криптанов.¹⁷⁹ Взаимодействие таких спин-меченых циклических полидентатных соединений с ионами металлов может приводить к изменению расстояния между парамагнитными фрагментами, а значит, и к определенному изменению параметров внутримолекулярного обменного взаимодействия. Так, бирадикал **161** оказался способным выполнять функцию активного сенсора на катионы щелочных металлов с использованием ЭПР-детектирования, а каликс[4]арен **162** — а ионы Zn^{2+} .



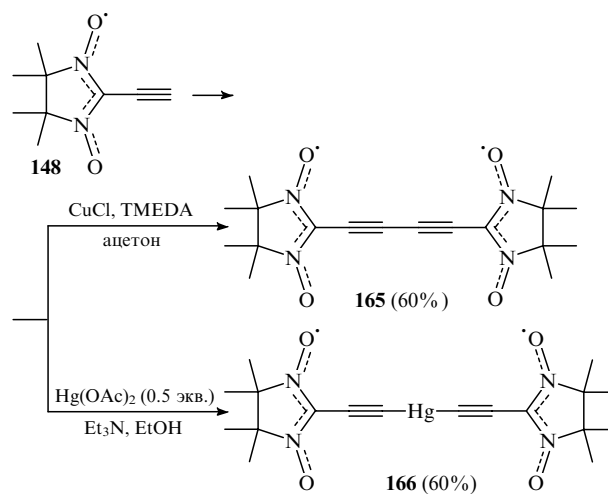
На фоне развитых приемов, позволяющих изменять окружение α -атома углерода заместителя в нитронилнитроксилах, примеры аналогичных реакций, затрагивающих азотсодержащие заместители, достаточно редки. Известно, что взаимодействие аминзамещенных 2-имидазолидин-3-оксид-1-оксидов **134a,d** с KOBu^t в ДМСО[†] дает растворы соответствующих солей **163a,d**, причем исходный темносиний раствор амина **134a** становится бледно-зеленым, а раствор амина **134d** вообще обесцвечивается. По мнению авторов работы¹⁰¹, это связано с тем, что, по данным электронной спектроскопии, ионизация солей **163a,d** вызывает сдвиг полосы поглощения, обусловленной $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, из видимой области спектра в ближнюю ИК-область. В электронном спектре соли **163a** присутствует полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 880 \text{ нм}$ ($\epsilon = 3010$), а в спектре соли **163d** — полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 995 \text{ нм}$ ($\epsilon = 2520$). На примере соли **163d** показано, что алкиламинозамещенные 2-имидазолидин-3-оксид-1-оксиды способны в присутствии оснований вступать в реакцию ацилирования с образованием *N*-ацил-*N*-алкилпроизводных **164a–c**.



163: $\text{R}^2 = \text{H (a)}, \text{Pr}^i \text{ (d)}$

164: $\text{R}^3 = \text{Me (a)}, \text{Ph (b)}$; a — CH_2Cl_2 , Et_3N , -20°C , $\sim 45\%$;
 $\text{R}^3 = \text{EtO (c)}$; a — 2 N NaOH , 60 мин , $\sim 20^\circ\text{C}$, 19% .

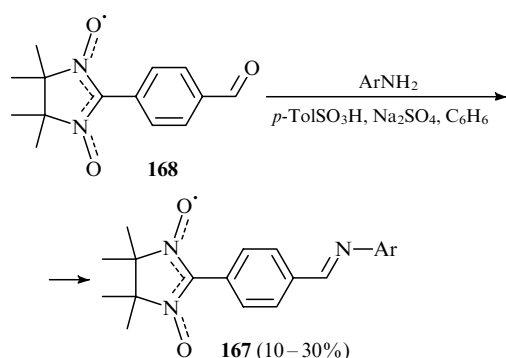
Первым примером реакции, изменяющей окружение β -атома (или более удаленных атомов) заместителя, служит приведенная ниже окислительная димеризация этинилзамещенного нитронилнитроксила **148**. Димер **165** удалось получить с хорошим выходом, потому что он крайне ограничено



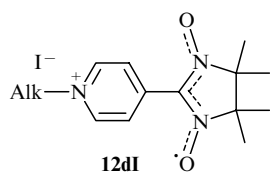
[†] Авторы работы¹⁶¹ предлагают избегать применения ДМСО в качестве растворителя при изучении химии 2-имидазолидин-3-оксид-1-оксидов и заменять его, например, ТГФ.

растворим в ацетоне и после образования быстро выделяется в твердую фазу. При взаимодействии $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ с этинил-производным **148**, так же как при взаимодействии с незамещенным нитронилнитроксидом **111**, образуется ртуть-органический бирадикал **166**. Отметим, что бирадикал **166**, как бирадикал **115**,¹⁶² может быть интересен в качестве лиганда. Описан также синтез нитронилнитроксильных бирадикалов, в молекулах которых диацетиленовый и парамагнитный нитронилнитроксильный фрагменты разделяют дополнительные группировки.¹⁸⁰

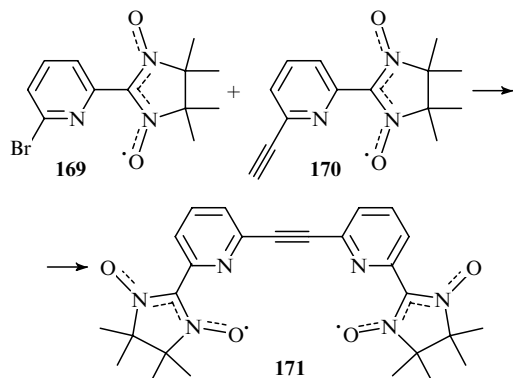
Еще одной иллюстрацией возможностей синтеза различных нитронилнитроксидов с использованием способа 2 служит конвергентный синтез уже упоминавшихся соединений **20** и **21**. Этот способ оказался единственно возможным, как специально отмечалось в работе¹⁸¹, для получения оснований Шиффа **167** путем конденсации спин-меченого бензальдегида **168** с ариламинами (80°C , 4–6 ч).



Заслуживает упоминания и реакция пиридилзамещенных нитронилнитроксидов с AlkI , в результате которой образуются парамагнитные соли пиридиния **12dI**. Эти соединения вступают в реакции обмена с солями, содержащими в качестве анионов комплексы переходных металлов. В результате такого обмена образуются вещества сложного состава с разнообразными магнитными свойствами.^{182, 183} Выдающимся среди них является магнетик $(\text{12d})_2[\text{Mn}_2\text{Cu} \cdot (\text{opba})_3(\text{DMSO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (opba — *o*-фениленбис(оксамат)) с $T_C = 22.5 \text{ K}$.¹⁸⁴

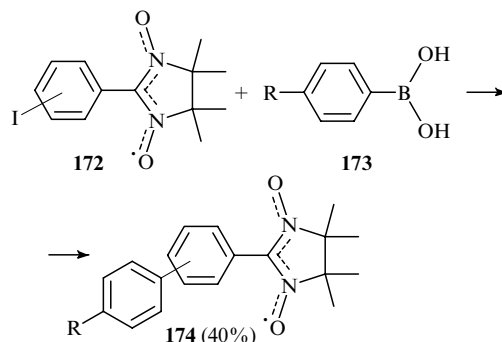


Реакции кросс-сочетания пока еще мало используются в химии 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов, хотя Ромеро и Зиссель¹⁸⁵ продемонстрировали их высокую эффективность.

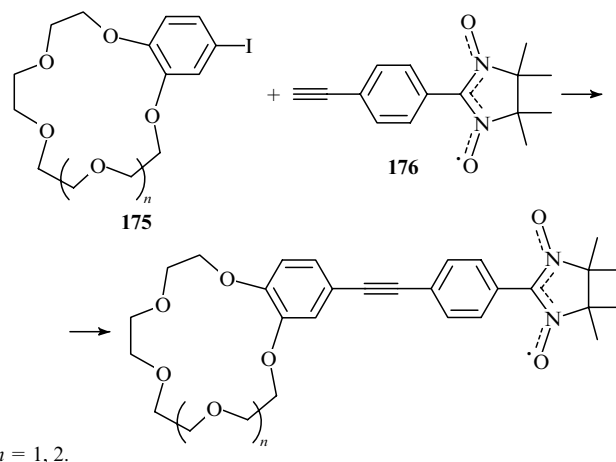


Они показали, что активированный нитронилнитроксид **169**, содержащий в положении 2 бромпиридилную группировку, вступает в реакцию Хека ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Pr}_2\text{NH}$) с различными терминальными алкинами. Например, со спин-меченым алкином **170** он образует бирадикал **171** (84%).

Единственным примером реакции Сузуки, ведущей к продуктам кросс-сочетания, служит взаимодействие иодпроизводных **172** с арилбороновыми кислотами **173** в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и Na_2CO_3 (водн.) ($\text{PhMe}-\text{MeOH}$, 1 : 1, 80°C , 2–2.5 ч) с образованием радикала **174**.¹⁸⁶



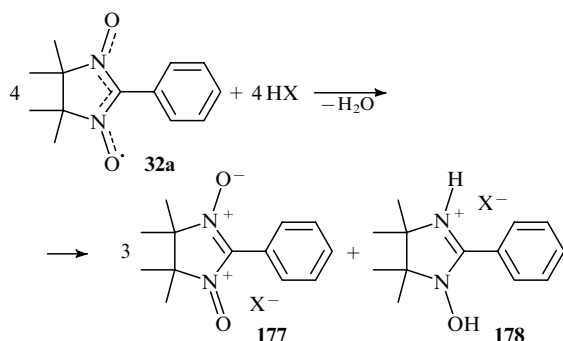
Одна из причин редкого применения для кросс-сочетания реакции Соногаширы состоит в том, что участвующие в ней нитронилнитроксиды в условиях реакции подвергаются дезоксигенированию, а предшествующие им дигидроксиимидазолидины — дегидратации.^{187, 188} Для успешного осуществления реакции Соногаширы следует подбирать каталитическую систему, обеспечивающую ее протекание при обычной температуре, так как при повышении температуры значительно ускоряется побочный процесс. Например, кросс-сочетание *m*-дидиодбензола с 2-(3,5-диэтинилфенил)-2-имидазолин-3-оксид-1-оксидом или 4-этинилбензонитрилом с 3-иодфенил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксидом удалось осуществить при комнатной температуре в смеси NEt_3 с Ru в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и CuI .^{189, 190} При кросс-сочетании 4-иодтолуола, 4-иодбифенила, 4-иодтерфенила и иодпроизводных бензокраун-эфиров **175** со спин-меченым ацетиленом **176** эффективным приемом оказалось проведение реакции в пиперидине в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и CuI и постепенное прибавление алкина **176** к реакционной смеси (1 ч).^{191, 192} Выходы продуктов составляли 20–60%.



$n = 1, 2$.

Реакции с участием 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов проводят, как правило, в нейтральных или основных средах, поскольку в кислых средах они неустойчивы. Например, при действии кислоты на раствор нитронилнитроксидов **32a** про-

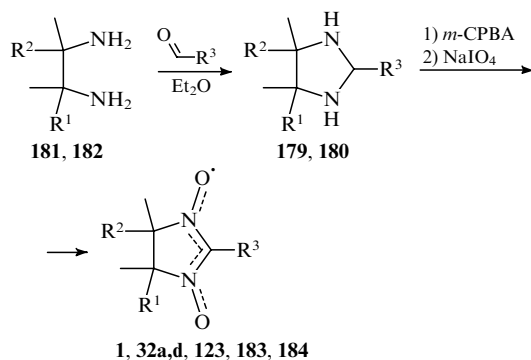
текает реакция диспропорционирования с образованием солей **177** и **178**. Оксоаммониевая соль **177** устойчива в кислой среде, но при добавлении основания вновь превращается в НР **32a**, но уже в меньшем количестве.^{193–195}



В принципе подобное превращение нитронилнитроксилов в оксоаммониевые соли (теоретический выход составляет 75%) может быть использовано как метод их защиты в реакциях, протекающих в кислой среде, поскольку после модификации заместителя в положении 2 оксоаммониевой соли ее можно добавлением основания превратить в нитронилнитроксила. По-видимому, этот способ защиты реализуется в процессе нитрования соединения **32a** или его 4'-фторзамещенного аналога (65% $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 15 мин, $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$) и последующего подщелачивания реакционной смеси, завершающегося в обоих случаях образованием соответствующих 3-нитропроизводных с выходами $\sim 60\%$.¹⁰²

Способ 3 предполагает окисление имидазолидинов **179** и **180**, получаемых путем взаимодействия альдегидов или ацеталей с вицинальными диаминами **181** и **182**. Циклоконденсацию диаминов с альдегидами осуществляют в эфире при $\sim 0^\circ\text{C}$, процесс завершается полностью в течение нескольких минут (выход продуктов $\sim 78–99\%$), а реакцию с ацетальми проводят в MeOH в течение часа при комнатной температуре и $\text{pH } 3–4$ (выходы продуктов $67–78\%$).

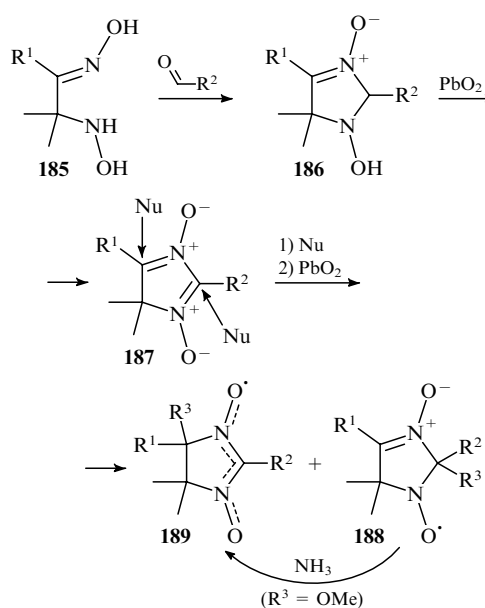
Эффективный способ окисления имидазолидинов **179** и **180** включает в себя два последовательных процесса, проводимых в одном реакционном сосуде. В начале к раствору имидазолидинов **179** или **180** в CH_2Cl_2 при $0–6^\circ\text{C}$ в присутствии водного NaHCO_3 прибавляют раствор *m*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA) в CH_2Cl_2 , взятый в 2.5-кратном избытке. Реакция окисления имидазолидинов в соответствующие 1,3-дигидроксиимидазолидины, как правило, заканчивается через 1 ч. Затем образовавшиеся 1,3-дигидроксиимидазолидины окисляют в 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды, для чего в реакционную смесь вводят другой окислитель — водный раствор NaIO_4 . Выход 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов составляет $65–80\%$.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^3 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**1**), Ph (**32a**), 3-Py (**32d**), Me (**123**), Bu^t (**183**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (**184**).

Синтез соединения **32d** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = 3\text{-Py}$) сопровождается побочным образованием пиридил-*N*-оксидзамещенного 2-имидазолин-3-оксид-1-оксила (8%).¹¹⁹

Способ 4. В рассмотренных выше способах получения 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов все заместители R вводились на стадии сборки пятичленного гетероцикла. При реализации способа 4 вначале осуществляют сборку 3-имидазолин-3-оксидного кольца путем взаимодействия альдегидов с замещенными α -гидроксиаминоксимами **185**. Затем окисляют соединения **186** избытком PbO_2 в 4*H*-имидазол-1,3-диоксидах **187**, которые в присутствии активного $\text{Pb}(\text{OH})_2$ способны вступать в конкурирующие реакции присоединения MeOH или аминов (NH_3 , MeNH_2) по одному из входящих в состав цикла нитронных фрагментов с образованием гидроксимидазолидин-*N*-оксидов, окисляемых в условиях реакции до 3-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **188** и соответствующих 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **189**.



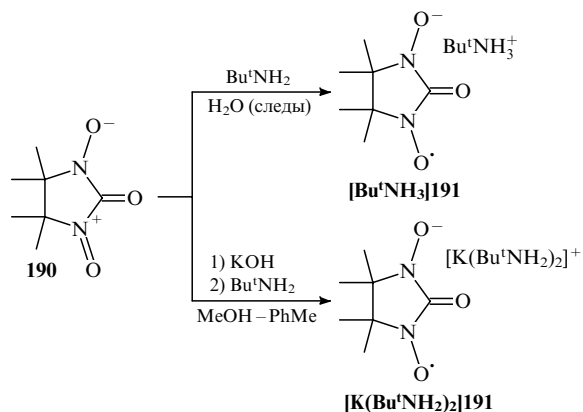
$\text{R}^1 = \text{Ph}$, 2-Py; $\text{R}^2 = \text{Ph}$, 4- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OC}_6\text{H}_4$, 3-Py; $\text{R}^3 = \text{OMe}$, NH_2 , NHMe ; $\text{Nu} = \text{MeOH}$, NH_3 , MeNH_2 .

Выход нитроксилов **188** и **189** определяется соотношением скоростей реакций присоединения, зависящих, в свою очередь, от характера заместителей R^1 и R^2 в диоксиде **187**. Присутствие акцепторного заместителя R^1 и донорного R^2 или одинаковых R^1 и R^2 благоприятствует образованию 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **189** (см.^{106,196}). Введение заместителей R на разных стадиях позволяет проводить направленный синтез сложных полифункциональных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов **189**. Так, например, перемешивание диоксида **187** ($\text{R}^1 = 2\text{-Py}$, $\text{R}^2 = 3\text{-Py}$) с PbO_2 в спиртовом растворе NH_3 в течение 3–4 ч дает нитроксила **189** ($\text{R}^1 = 2\text{-Py}$, $\text{R}^2 = 3\text{-Py}$, $\text{R}^3 = \text{NH}_2$) с выходом 56%. Если же реакцию диоксида **187** ($\text{R}^1 = 2\text{-Py}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$, 4- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OC}_6\text{H}_4$, 3-Py) с PbO_2 проводить в MeOH , то с выходами $60–75\%$ образуются соответствующие 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды **189** ($\text{R}^1 = 2\text{-Py}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$, 4- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OC}_6\text{H}_4$, 3-Py; $\text{R}^3 = \text{OMe}$).¹⁹⁷ 3-Имидазолин-3-оксид-1-оксиды **188**, содержащие в положении 2 имидазолинового цикла группу OMe , при действии нуклеофилов (OH^- , NH_3 , NH_2Me) превращались в 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды **189** ($\text{R}^3 = \text{OH}$, NH_2 , NHMe).^{196,198}

Региоселективность наблюдается и при взаимодействии замещенных 4*H*-имидазол-1,3-диоксидов **187** с литийорганическими соединениями. Реакция диоксида **187** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$,

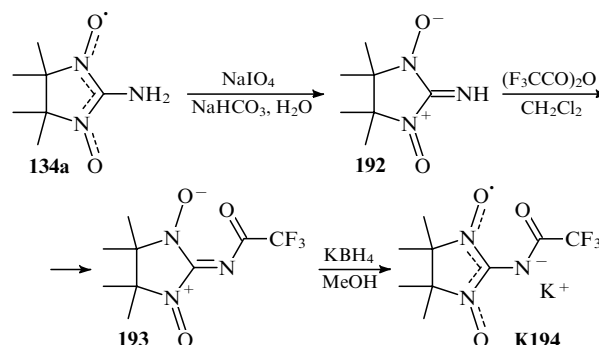
$R^2 = \text{Me}$) с избытком PhLi дает преимущественно продукт присоединения по фенилнитронной группе — изомер **189** ($R^1 = R^3 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$). Реакция присоединения PhLi к диоксиду **187** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) и последующее окисление дает оба изомерных иминонитроксила, служащих продуктами дезоксигенирования нитронилнитроксила **189** ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$).¹²³

Способ 5. Источником 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов может служить реакция восстановления оксоаммониевых солей. В качестве примера рассмотрим цвиттер-ион — имидазолин-2-он-1,3-диоксид **190**, получаемый с умеренными выходами при прибавлении брома к суспензии незамещенного по положению 2 нитронилнитроксила **111** в CCl_4 (см.¹⁹⁹) или действием 4 N H_2SO_4 на 2-нодзамещенное производное **132**.¹⁶⁷ Сродство к электрону диоксида **190** достаточно высоко,²⁰⁰ и в щелочных средах он быстро восстанавливается с образованием стабильных в отсутствие кислорода растворов солей нитроксилазамещенной гидроксамовой кислоты **M191** ($M = \text{Na}^+$, K^+). Если же суспензию диоксида **190** выдерживать в Bu^tNH_2 при $\sim 5^\circ\text{C}$, то процесс восстановления завершается только через неделю с образованием очень тонких игольчатых кристаллов аммонийной соли **[Bu^tNH₃]**191****. На воздухе она легко окисляется в **190**, поскольку анион **191** имеет низкий²⁰⁰ потенциал окисления. В отличие от **[Bu^tNH₃]**191****, соль **[K(Bu^tNH₂)₂]**191**** выделяется в твердую фазу в виде крупных монокристаллов, вследствие чего процесс ее окисления на воздухе кинетически затруднен. Это дало возможность провести рентгеноструктурное исследование соли **[K(Bu^tNH₂)₂]**191**** и установить геометрию аниона **191**.¹⁹⁹ Выяснилось, что парамагнитный анион неплоский; угол между прямой, проходящей через связь $\text{C}(4) - \text{C}(5)$, и плоскостью NCN составляет 16.3° . Атом кислорода нитроксильной группы лежит в плоскости фрагмента NCN , а атом кислорода депротонированной гидроксильной группы отклоняется от нее на $0.150 \text{ \AA}$. Расстояние $\text{N} - \text{O}$ в нитроксильной группе типично для 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов и равно $1.276 \text{ \AA}$; длины связей $\text{N} - \text{O}^-$ и $\text{C} = \text{O}$ составляют 1.345 и $1.241(3) \text{ \AA}$ соответственно.



Гидроксамовая кислота **H191**, в отличие от ее солей, нестабильна вследствие диспропорционирования на цвиттер-ион **190** и соответствующий 1,3-дигидроксиимидазолин-2-он. Спектр ЭПР кислоты **H191** удалось зарегистрировать при электрохимическом восстановлении цвиттер-иона **190** в условиях высокого разбавления (параметры спектра: $a_{\text{N}1} = 0.994 \text{ мТл}$, $a_{\text{N}2} = 0.320 \text{ мТл}$, $a_{\text{H}} = 0.156 \text{ мТл}$).²⁰⁰ Окисление изoeлектронного по отношению к кислоте **H191** 2-аминозамещенного нитронилнитроксила **134a** в системе NaIO_4 , $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ или

$\text{PbO}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ дает соответствующий цвиттер-ион **192** (98%). Последний реагирует с трифторуксусным ангидридом с образованием цвиттер-иона **193** (61%), который при действии KBH_4 в присутствии KOH превращается в спин-меченый трифторацетиламид калия **K194** (см.¹⁰¹).

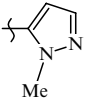
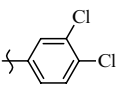
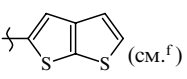
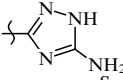
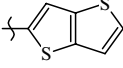
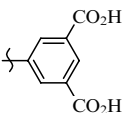
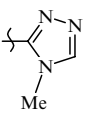
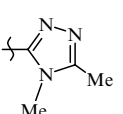
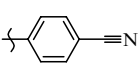


Свойства и корреляции. Высокая стабильность[‡] и разнообразие способов получения 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов позволило синтезировать широкий круг соединений этого класса и исследовать присущие им магнитно-структурные корреляции. В настоящее время имеются данные о молекулярных и кристаллических структурах более 300 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов.¹³¹ Статистический анализ этих данных показывает, что в твердых арил- и гетарилзамещенных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидах наиболее вероятные значения длин связей $\text{O} - \text{N}$ и $\text{C}(2) - \text{N}$ попадают в интервалы $1.265 - 1.295$ и $1.335 - 1.355 \text{ \AA}$ соответственно. Параметр α , характеризующий степень разворота плоскостей фрагмента $\text{O} - \text{N} - \text{C} = \text{N} \rightarrow \text{O}$ и циклического заместителя, может принимать значения от 0 до 90° (табл. 4). При больших значениях α происходит нарушение π -сопряжения между циклами, что вызывает в УФ-спектрах гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения. Так, если в УФ-спектрах арилзамещенных нитроксилов с $\alpha \leq 50^\circ$ максимум длинноволновой полосы поглощения попадает в интервал $630 - 680 \text{ нм}$, то, например, в спектре 4,8-диметокси-5-формилнафтил-1-замещенного НР, в котором значение α равно 81° , эта полоса наблюдается уже при 566.5 нм , а само соединение окрашено в темно-красный цвет и в растворе, и в твердой фазе.²⁰¹

Весяня с соавт.²¹¹ обратил внимание на нетривиальный эффект, заключающийся в том, что кристаллы арилзамещенных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов значительно чаще построены из энантиомерных пар с псевдозаслоненной (b, b^*), чем с псевдо-анти-конформацией (a, a^* ; рис. 3).²¹¹ Это позволяет за счет введения хиральной группы в парамагнитную молекулу 2-арилзамещенного 2-имидазолин-3-оксид-1-оксида закристаллизовать один из четырех возможных конформеров.^{147, 212, 213} Были получены кристаллы парамагнетика с R -лактатной группой в положении 4 фенильного заместителя, образованные молекулами в псевдозаслоненной b -конформации. В кристаллах рацемической смеси моле-

[‡] Под термином «стабильность» подразумевается кинетическая инертность соединения, достаточная для того, чтобы оно могло быть выделено в индивидуальном виде. При этом следует иметь в виду, что даже при хранении в темноте и при пониженной температуре ($\sim 5^\circ\text{C}$) все 2-имидазолин-3-оксид-1-оксиды, теряя кислород, постепенно превращаются с той или иной скоростью в соответствующие 2-имидазолин-1-оксиды.

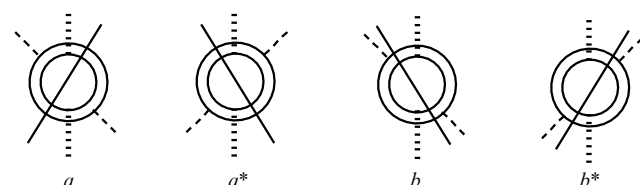
Таблица 4. Геометрические параметры, особенности упаковки и величины обменных параметров некоторых 2-R-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов.

R	$d_{N-O}, \text{\AA}$	$d_{C(2)-N}, \text{\AA}$	α , град ^a	β , град ^b	Особенности упаковки; обменные параметры (J/k , K)	Ссылки
	1.279, 1.278	1.340, 1.344	49.0	18.1	Димеры; $J/k = -39^c$	145
H, α -фаза	1.272, 1.276	1.327		16.9	Димеры $NO \cdots HC(2)$; $2J/k = -30^c$	202
H, β -фаза	1.276–1.294 ^d	1.316–1.333		4.8–13.1	Димеры $NO \cdots HC(2)$; $2J/k = -22^c$	203
	1.271, 1.261	1.351, 1.341	24.2	8.4	Цепочки; $J/k = -8^c$	204
	1.281, 1.276 1.275, 1.282	1.355, 1.337 1.365, 1.353	8.7 10.0	0.2 3.3	Димеры; $2J/k = -5.2^c$	132
	1.283, 1.295 1.276, 1.279	1.356, 1.351 1.350, 1.362	3.7 –10.7	19.0 10.1	Ленты на H-связях; $J/k = -3.6^g$	205
	1.279, 1.280	1.352, 1.336	6.3	6.9	Цепочки $NO \cdots S$; $2J/k = 0.22$	132
	1.286	1.339	47.9	17.8	—	206
	1.276, 1.280	1.336, 1.343	59.4	15.3	1D-Цепочки $NO \cdots N_{Het}$; $2J/k = 0.6$; слабый ферромагнетик при $T < 0.6$ K	32
	1.279, 1.273	1.335, 1.342	80.4	11.3	$\theta = 0.45^h$; ферримгнетик $T_N = 0.33$ K	207
	1.274, 1.275	1.340, 1.340	89.2	0.4	Квази-3D-решетка; $\theta = 0.48$ K; ^h ферромагнетик $T_C = 0.3$ K	208
	1.257 1.270	1.354 1.343	16.2 33.0	7.8 17.7	Квази-квадратная решетка; $J/k = 0.75^i$	209
	1.284, 1.283	1.336, 1.338	28.7	11.5	1D-Стопки; $J/k = 18.2^j$	210
	1.267	1.318		0.0	Слои; $J/k = -14^k$	171
	1.266, 1.269	1.338, 1.331		14.7	Цепочки $C \equiv CH \cdots ON$; слабые АФ	См. ¹
	1.271, 1.280	1.335, 1.331	90.6	11.0	Молекулярная	166

^a Двугранный угол между плоскостью фрагмента ONCNO и плоскостью ароматического кольца заместителя R. ^b Угол между прямой, проходящей через связь C(4)–C(5) в имидазолиновом цикле, и плоскостью ONCNO. ^c Модель димера. ^d Три различных димера. ^e Модель антиферромагнитной цепи. ^f Две независимые молекулы. ^g Модель чередующейся цепи. ^h Закон Кюри – Вейса. ⁱ Модель 2D-ферромагнетика. ^j Модель ферромагнитной цепочки спинов с $S = 1/2$. ^k Модель антиферромагнитной квадратной 2D-решетки спинов с $S = 1/2$. ¹ Данные авторов.

кулы с R-лактатной группой имеют псевдозаслоненную b-конформацию, а с S-лактатной группой — псевдозаслоненную b*-конформацию. Это важная информация, поскольку твердые фазы энантимерно чистого парамагнетика и его рацемической смеси обладают различными магнитными свойствами.²¹²

Ценная информация была получена при изучении методом дифракции поляризованных нейтронов монокристалла НР **32a**, показавшего, что спиновая плотность в пределах молекулы НР локализуется в основном на р-орбиталях атомов азота и кислорода NO-групп. В пределах NO-группы спиновая плотность поровну распределена между атомами О



— связь C(4)—C(5), фрагмент ONCNO,
 --- ароматический цикл.

Рис. 3. Схематическое изображение диастереомов арилзамещенных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов с псевдозаслоненной (*b, b**) и псевдо-анти-конформацией (*a, a**).

(0.27) и N (0.27). Отрицательная спиновая заселенность атома C(2), равная -0.121 , предопределяет характер альтернирования (+/-/-/+) спиновой плотности по фенильному циклу.²¹⁴ Полученные величины и знаки спиновой плотности в фенильном цикле находятся в хорошем согласии с таковыми для НР **32a**, найденными с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C (см.^{215, 216}).

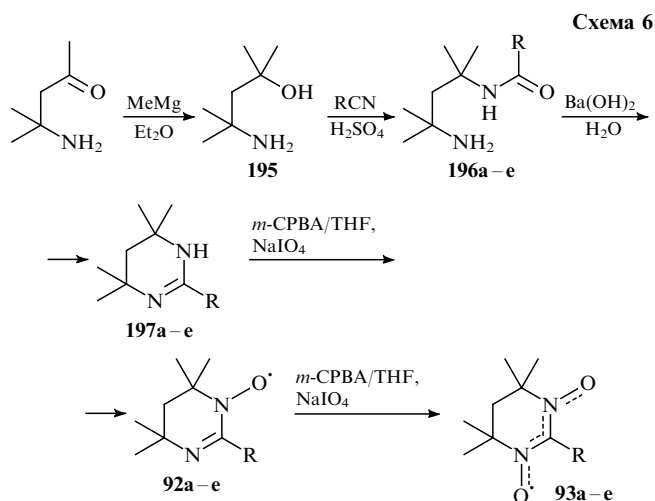
В целом магнитные свойства твердых фаз нитронилнитроксидов (см. табл. 4) определяются системой множественных межмолекулярных контактов с участием фрагмента ONCNO, формирующих сложную сеть обменных каналов.^{26, 27}

6. 1,4,5,6-Тетрагидропиримидин-3-оксид-1-оксиды

Разработано несколько общих способов синтеза 1,4,5,6-тетрагидропиримидин-3-оксид-1-оксидов **93**. В способе 1 ключевой стадией служит реакция Риттера аминспирта **195** с избытком нитрила, завершающаяся образованием аминоксидов **196**, которые затем в присутствии основания циклизуются в 1,4,5,6-тетрагидропиримидины **197** (схема 6).²¹⁷ Окисление **197** дает нитроксиды **93**. Эту реакцию, так же как окисление имидазолинов **179** и **180** (см. схему 4, способ 3), можно остановить на стадии образования иминонитроксидов — 1,4,5,6-тетрагидропиримидин-1-оксидов **92**.

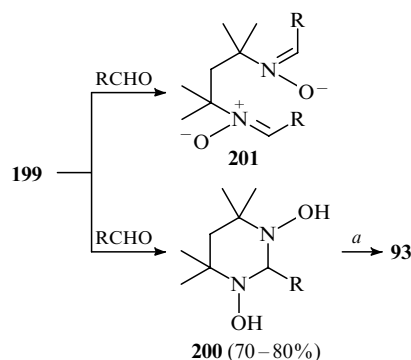
Способ 2 требует предварительного превращения соединения **196f** ($\text{R} = \text{CCl}_3$) в динитропроизводное **198**, которое затем восстанавливают до 2,4-бис(гидроксиамино)-2,4-диметилпентана (**199**) (схема 7).

Конденсацию соединения **199** с формальдегидом или ацетальдегидом проводят в CHCl_3 при 25°C , в случае же ароматических альдегидов реакцию осуществляют при 60°C в присутствии каталитических количеств $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ или n -толуолсульфоната пиридиния. Реакция с образованием 1,3-



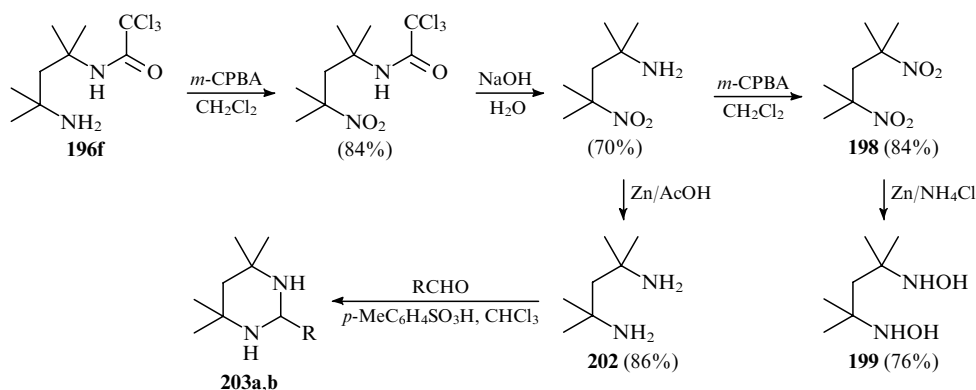
$\text{R} = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**93a**, 60%), Ph (**93b**, 40%), $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (**93c**, 40%), 3-Py (**93d**, 30%), Me (**93e**, 10%).

дигидроксипиримидинов **200** гладко протекает при постепенном (в течение 5 ч) введении в реакционную смесь карбонильного соединения. Последующее окисление **200** при условии выбора подходящего реагента дает нитронилнитроксиды **93** с хорошими выходами. Если же альдегид, как при синтезе 1,3-дигидроксиимидазолидина, прибавить одной порцией, то основным продуктом оказывается биснитрон **201**. Получению соединений **93** через диамин **202** препятствует низкий выход **93** на стадии окисления гексагидропиримидинов **203** (см. схему 7).¹³³



$\text{R} = \text{H}$, Alk: *a* — $\text{NaIO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, NaHCO_3 (водн.) (50–60%);
 $\text{R} = \text{Ar}$, Het: *a* — $m\text{-CPBA}$ (60–70%).

Схема 7



$\text{R} = \text{Me}$ (**203a**, 76%), $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**203b**, 65%).

Свойства и корреляции. 2-Арилзамещенные НР **93**, как и родственные им 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилы, представляют собой кристаллы темно-фиолетового цвета. В пользу близости окраски этих соединений можно привести данные электронных спектров поглощения в видимой области для **93b** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 626$ нм (935)) и **32a** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 587$ (407), 637 нм (450)), записанных в одинаковых условиях. Значения констант a_N лежат в интервале 0.710–0.712 мТл (толуол) для 2-арилзамещенных производных **93** и в интервале 0.720–0.724 мТл для алкилзамещенных, т.е. они примерно на 0.03 мТл меньше, чем в 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилах с аналогичными заместителями в положении 2. Рентгеноструктурное исследование твердых НР **93** показало, что парамагнитный фрагмент ONCNO практически плоский. Средние значения длин связей O–N и N–C(2) в этом фрагменте близки к таковым в 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилах и составляют 1.287 и 1.350 Å. Рацемические кристаллы **93**, так же как кристаллы 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов, построены из пар оптически активных конформеров, образующихся за счет противоположного разворота фрагмента ONCNO относительно остальной части гетероцикла. При этом молекулы арилзамещенных производных **93** предпочитают принимать псевдозаслоненную конформацию (*b, b**, см. рис. 3), характеризующуюся значительно большими углами между плоскостью фрагмента ONCNO и плоскостью ароматического цикла по сравнению с 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилами.¹³³

в. Бензимидазол-3-оксид-1-оксилы

Фрагмент $O \div N - A^2Y$ содержится и в составе бензимидазол-3-оксид-1-оксидов **3**, которые долгое время относили к короткоживущим радикалам. Считалось, что их вряд ли можно выделить в индивидуальном состоянии.²¹⁸ Однако развитие синтетических методов позволило получить некоторые из них. Их даже удалось вырастить в виде монокристаллов и изучить присущие им магнитно-структурные корреляции.

Получение кристаллов **3e** требует особой техники окисления производного **204e**: взвесь **204e** и PbO_2 перемешивают в

течение 10 мин в CH_2Cl_2 , после чего смесь PbO_2 и непрореагировавшего малорастворимого в CH_2Cl_2 производного **204e** отфильтровывают. В результате время контакта НР **3e** с окислителем сводится к минимуму. Повторяя описанную процедуру несколько раз, получают **3e** хорошего качества, который можно дополнительно очистить и получить в виде монокристаллов перекристаллизацией из *n*-алкана.²¹⁹ Этот прием доказал свою эффективность и при получении кристаллических полигалогенфенил- (**3a–d**), 3-цианопенил- (**3f**) (см.¹⁹) и *N*-алкилпиразолилзамещенных (**3g, h**) нитроксилов (схема 8).²²⁰

Иногда для окисления нитронов **204** применяют водный $NaIO_4$,²¹⁹ например, в случае 1-гидрокси-2-(4-азидофенил)-бензимидазол-3-оксида процесс ведут в течение 15 мин, после чего прибавляют CH_2Cl_2 , водный $NaHCO_3$ и извлекают продукт в органическую фазу (~40%).²²¹ Удобным окислителем, позволяющим в мягких условиях превращать нитроны **204** в нитронилнитроксины **3**, является трифлат серебра(I), которым действуют на обрабатываемый ультра-звуком раствор тетрабутиламмонийной соли депротонированного соединения **204** в толуоле.²²²

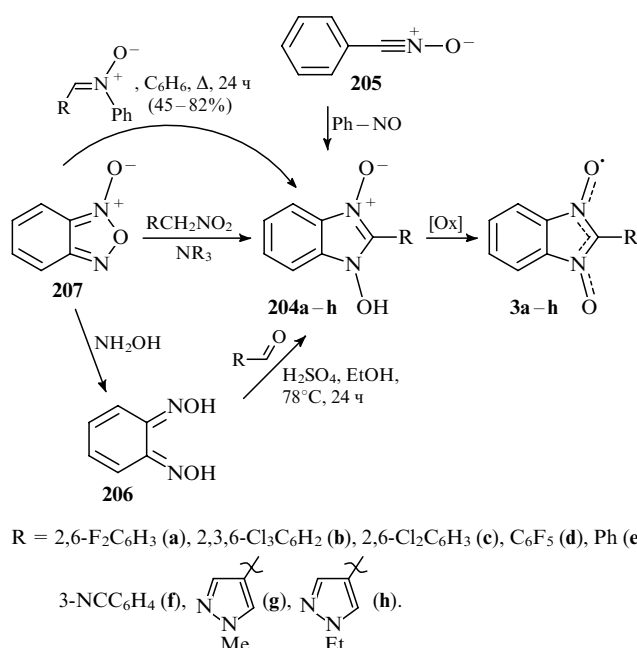
Исходные нитроны **204** можно получать конденсацией бензонитрилоксида (**205**) с нитрозобензолом, кислотнo-катализируемой конденсацией бензо-1,2-диоксима (**206**) с альдегидами или реакцией бензофураксана **207** с первичными нитроалканами или арилнитронами (см. работу²²² и ссылки в ней).

Свойства и корреляции. Для выделенных 2-арил- и 2-гетарилзамещенных нитронилнитроксилов **3** характерен зеленовато-коричневый цвет разных оттенков. Особенностью электронных спектров соединений **3** (в MeCN) служит наличие широкой полосы поглощения при ~760–970 нм ($\epsilon = 260–1200$) с максимумом в ближней ИК-области. Моделирование спектров ЭПР растворов 2-арилзамещенных производных **3** в бензоле дало величины *g*-факторов 2.0069 ± 0.0003 . Значения констант СТВ a_N лежат в диапазоне 0.43–0.44 мТл, а констант СТВ a_H на парах α - и β -протонов аннелированного бензольного кольца — в интервалах 0.0091–0.008 и 0.0065–0.0072 мТл соответственно. Величины констант СТВ a_N и a_H свидетельствуют о значительной делокализации (~10%) спиновой плотности имидазольного фрагмента в аннелированное бензольное кольцо.

Исследование электрохимических свойств 2-фенилбензимидазол-3-оксид-1-оксида (**3e**) (растворитель MeCN) показало, что он подвергается обратимому одноэлектронному восстановлению при 0.001 В относительно стандартного каломельного электрода и обратимому окислению при 1.61 В. Замена фенильного заместителя на β - или α -тиенильный приводит к снижению восстановительного потенциала $E_{1/2}(\text{Red})$ до 0.02 и 0.03 В соответственно, а при замене на γ -пиридинильный процесс восстановления происходит необратимо при $E_{an}(\text{Red}) = -0.2$ В. Таким образом, радикалы **3** являются лучшими акцепторами электрона, чем, например радикал **32a**, который в тех же условиях претерпевает обратимое одноэлектронное восстановление при -0.741 В и обратимое одноэлектронное окисление при 1.00 В.

По данным рентгеноструктурного исследования, 3-оксид-1-оксилбензимидазольный остов имеет плоское строение, диапазон значений длин связей O–N составляет 1.27–1.29 Å, а N–C(2) — 1.35–1.36 Å, что пересекается с пределами изменений аналогичных геометрических параметров в 2-имидазолин-3-оксид-1-оксилах. В арилзамещенных производных **3** угол между плоскостью бензольного кольца и плоскостью ONCNO, который в случае $R = \text{Ph}$ составляет

Схема 8



10.3°, возрастает при замене атомов водорода в фенильном кольце на атомы галогена и достигает 66.1° при $R = 2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$. Разворот заместителя R относительно бензимидазольного цикла препятствует образованию стопок при упаковке НР **3b** и **3c**. В результате вместо стопок образуются димеры (рис. 4, 5).

Образование стопок в кристаллической структуре **3d** потребовало спиральной упаковки молекул, позволяющей избежать недопустимых перекрытий между атомами фрагментов R (рис. 6).

Замена шестичленного арильного заместителя на пятичленный гетарильный (пиразолилный) уменьшает стерическое взаимодействие между циклами, вследствие чего в пиразолилзамещенных производных **3g,h** бензимидазольный и пиразольный циклы копланарны (рис. 7 и 8).²²⁰

Плоское строение бензимидазольных НР и характерная для них делокализация спиновой плотности способствуют формированию в твердых соединениях **3** каналов, обеспечи-

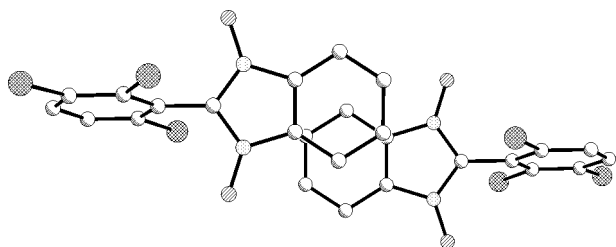


Рис. 4. Молекулярный димер $\{3b\}_2$.

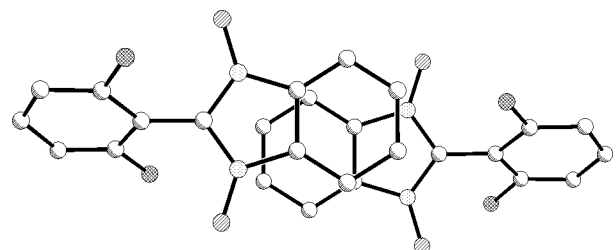


Рис. 5. Молекулярный димер $\{3c\}_2$.

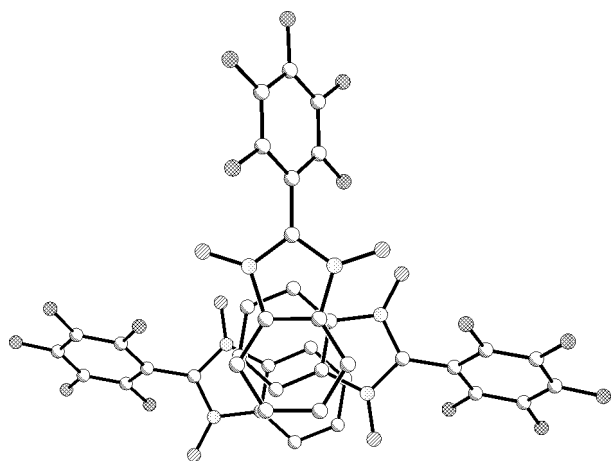


Рис. 6. Фрагмент упаковки **3d**.

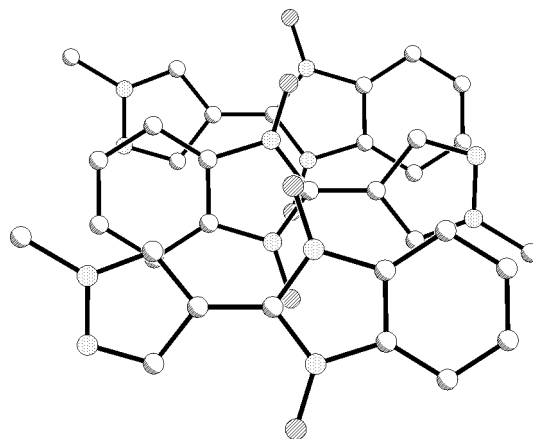


Рис. 7. Фрагмент упаковки **3g**.

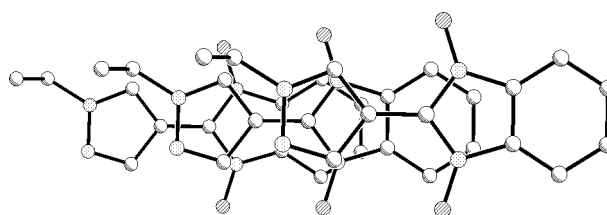


Рис. 8. Фрагмент упаковки **3h**.

вающих достаточно сильные обменные взаимодействия между несвязанными электронами (табл. 5).

г. 1,2,3,4,4a,5,6,7-Октагидро-1,8-нафтиридин-8-оксид-1-оксил

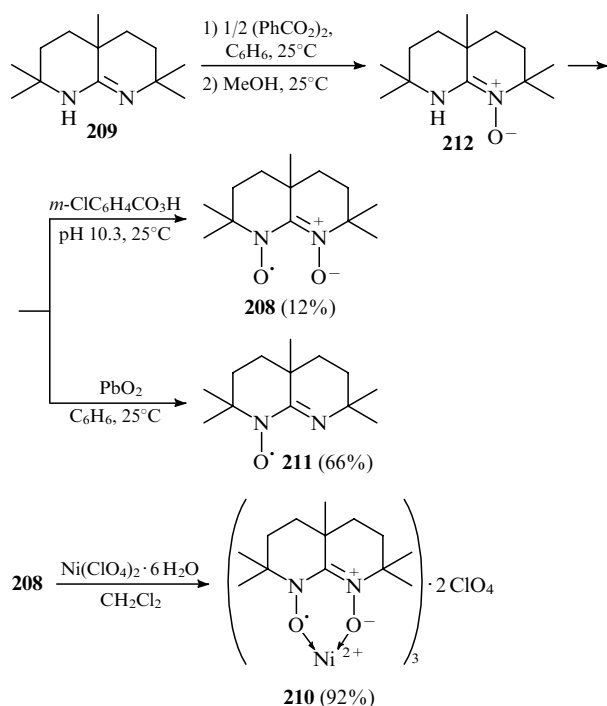
Принципиально иная структурная топология фрагмента $O\dot{N}-A^2O$ реализована в 2,2,4a,7,7-пентаметилзамещенном 1,2,3,4,4a,5,6,7-октагидро-1,8-нафтиридин-8-оксид-1-оксиде (**208**), которая может оказаться полезной при дизайне новых структурных типов магнетиков. Синтез соединения **208** включает сборку бициклического амидина **209** и его последующее специфическое двухстадийное окисление. На кривой циклической вольтамперометрии НР **208** наблюдается обратимая волна с $E_{1/2}(Ox) = +0.73$ В (электрод сравнения — 0.1 N каломельный электрод) и необратимая с

Таблица 5. Магнитные свойства бензимидазолил-3-оксид-1-оксидов **3**.

Заместитель R	Магнитные свойства		$\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К, μ_B	Ссылки
	J/k , К	J'/k , ^a К		
3-NCC ₆ H ₄	−95 ^b		1.28	19
2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	−84 ^b		1.55	19
Ph	~ −40 ^b	−10	1.73	219
C ₆ F ₅	$\theta = -37$ ^c		1.52	19
4-(1-MePz)	−80		1.73	См. ^d
4-(1-EtPz)	0.6 ^e		1.73	220
2,6-F ₂ C ₆ H ₃ (α)	66 ^e	−14	1.52	19

Pz — пиразолил. ^a J'/k — параметр межкластерного обменного взаимодействия. ^b Модель димера. ^c Закон Кюри–Вейса; ^d Данные авторов. ^e Модель цепи.²²³

$E_{an}(\text{Red}) = -1.45$ В. В видимой области раствор НР **208** в EtOH поглощает при $\lambda = 591$ нм ($\epsilon = 330$). На эквивалентное распределение электронной плотности по группам N–O указывает КСТВ $a_N = 0.764$ мТл (CH_2Cl_2).²²⁴



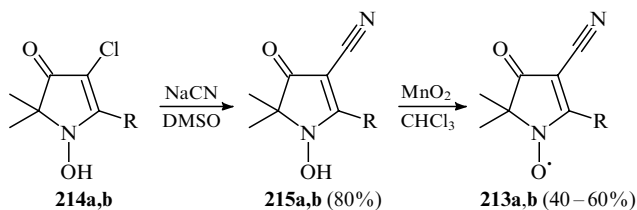
Показано, что координация НР **208** ионами металлов приводит к хелатным комплексам **210**. Не исключено, что такой же способ координации может быть присущ и комплексам металлов с иминонитроксидом **211**, полученным в результате окисления нитрона **212**. О существенно асимметричном распределении неспаренного электрона во фрагменте $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{C}=\text{N}$ в иминонитроксиде **211** свидетельствуют наблюдаемые в спектре ЭПР (CH_2Cl_2) КСТВ: $a_{N(1)} = 1.18$, $a_{N(2)} = 0.24$ мТл. Для радикала **211** обратимая волна наблюдалась при $E_{1/2}(\text{Ox}) = +1.02$ В (относительно каломельного электрода), а необратимая — при $E_{an}(\text{Red}) = -1.3$ В.

3. Нитроксиды $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{N}-\text{A}^3\text{Y}$

а. 4-Оксо-3-циано-2-пирролин-1-оксиды

Моноциклические нитроксиды с фрагментом $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{N}-\text{A}^3\text{Y}$ представлены в Кембриджском банке структурных данных только замещенными 4-оксо-3-циано-2-пирролин-1-оксидами **213**. Эту группу соединений можно рассматривать и в качестве винилогов карбонилнитроксидов **99** (структурный тип $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{N}-\text{C}^3\text{O}$), и в качестве 2-циановинилнитроксидов (структурный тип $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{N}-\text{C}^3\text{N}$), поскольку по данным спектроскопии ЭПР в соединении **213a** имеет место эффективная делокализация электронной спиновой плотности с нитроксильной группы на нитрильную: $a_N(\text{N}-\text{O}) = 0.60$, $a_N(\text{C}\equiv\text{N}) = 0.10$ мТл.²²⁵ При получении 2-замещенных производных **213** исходят из соответствующих 1-гидрокси-4-оксо-3-хлор-2-пирролинов **214**, в которых атом галогена способен обмениваться в мягких условиях (20°C, 45 мин) на нитрильную группу с образованием диамагнитных предшественников **215**.²²⁵

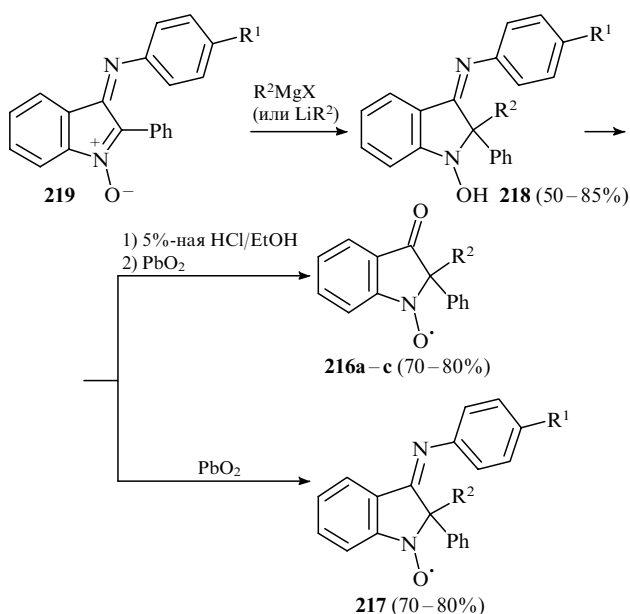
Представляют интерес магнитные свойства НР **213a**, в твердой фазе которого формируются антиферромагнитные обменные цепочки с $|J/k| = 101$ К.



R = Ph (a), 3-Py (b).

б. Индолин-3-он-1-оксиды и 3-(арилимино)индолин-1-оксиды

Среди бициклических нитроксидов типа $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{N}-\text{A}^3\text{Y}$ достаточной стабильностью для выделения парамагнетиков в свободном виде обладают замещенные индолин-3-он-1-оксиды **216** и родственные им 3-(арилимино)индолин-1-оксиды **217**, в которых двойная связь фрагмента A^3 представляет собой часть ароматической системы. Нитроксиды **217** получают с хорошими выходами путем окисления PbO_2 соответствующих гидроксипроизводных **218**, которые, в свою очередь, образуются при взаимодействии 2-фенил-3-арилиминоиндолинов-*N*-оксидов **219** с реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями. На применении соединений **218** основан и эффективный способ приготовления НР **216**, который включает в себя гидролиз **218** до индолин-3-он-1-олов с их последующим окислением.^{226, 227}



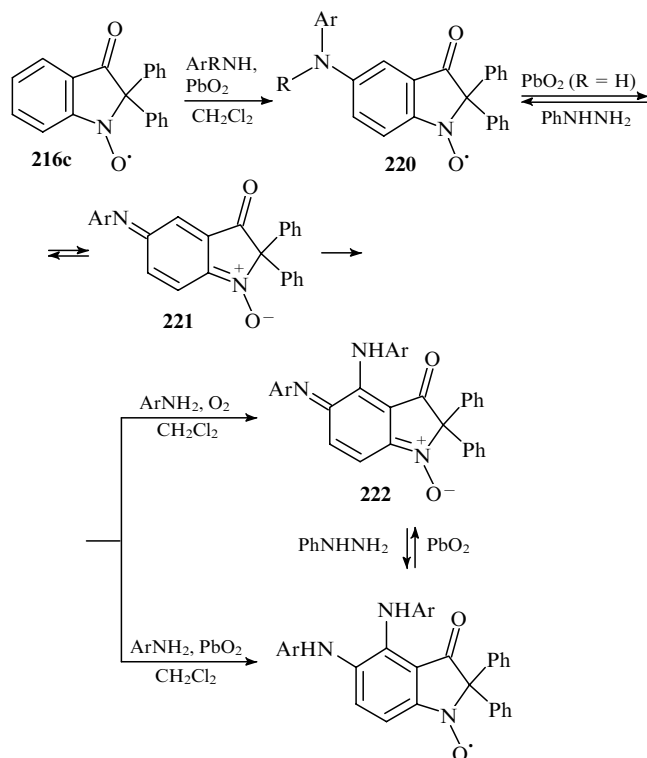
216: R² = Me (a), Et (b), Ph (c);

217: R¹ = H: R² = Ph, Bn, Et, Prⁱ, Bu^t;

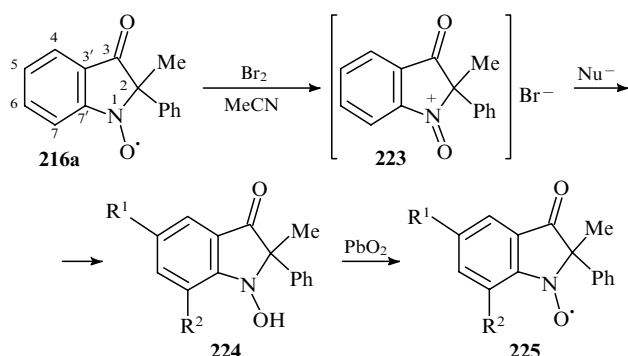
R¹ = OMe: R² = Ph, Bn, Et.

Для производных **216** описаны реакции, в которых фрагмент $\text{O} \dot{\text{N}}-\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ сохраняется неизменным или может быть легко регенерирован. Так, было установлено, что 2,2-дифенилindoлин-3-он-1-оксид (**216c**) в присутствии избытка PbO_2 подвергается аминированию с образованием в случае вторичных ароматических аминов стабильных 5-замещенных индолин-3-он-1-оксидов **220**. Аналогичные соедине-

ния получаются и при использовании первичных ароматических аминов, однако в присутствии PbO_2 они окисляются в 3-оксо-2,2-дифенил-5-(арилимино)-3,5-дигидро-2H-индол-1-оксиды **221**, которые в условиях реакции способны реагировать с еще одной молекулой амина, что приводит к постепенному накоплению в реакционной смеси соответствующего аминированного хинондиимин-N-оксида **222**. При отсутствии PbO_2 индол-1-оксиды **221** при взаимодействии с аминами в CH_2Cl_2 также дают продукты **222**.²²⁸



Действие брома на НР **216a** вызывает его окисление в оксоаммониевую соль **223**, вследствие чего возрастает электрофильность ароматического цикла. Это облегчает нуклеофильную атаку на незамещенный атом углерода цикла, завершающуюся образованием продуктов нуклеофильного замещения водорода — циклических гидроксиминов **224**. Окисление **224** дает индолин-3-он-1-оксиды **225**.²²⁹



$\text{Nu}^- = \text{Br}^-, \text{AcO}^-, \text{PhCO}_2^-$;

224, **225**: $\text{R}^1 = \text{Nu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Nu}$.

Индолин-3-он-1-оксиды способны вступать в реакции гомолитического замещения с сохранением парамагнитного фрагмента. Например, при их взаимодействии с $(\text{ArCO}_2)_2$ или

ArCO_2H с низкими выходами образуется смесь 5- и 7-ароил-оксипроизводных с преимущественным содержанием последнего. И хотя выходы очень низкие, важно то, что реакция замещения все же протекает. Соотношение между продуктами 5- и 7-замещения изменяется на противоположное в реакции **216** с радикалом $\text{Bu}^t\text{O}^\bullet$, генерируемым в системе $\text{Bu}^t\text{O}_2\text{H} - \text{FeSO}_4 - \text{MeCN}$, и их суммарный выход $\sim 50 - 70\%$ становится приемлемым для препаративного синтеза.²³⁰ Позднее²³¹ было показано, что в системе $\text{Bu}^t\text{OH} - \text{PbO}_2$ — ацетон индолин-3-он-1-оксиды и 3-фенилиминоиндолин-1-оксиды вступают в аналогичные реакции гомолитического замещения.

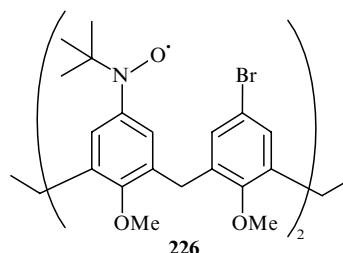
Свойства и корреляции. Нитроксилам **216** и **217** присущ глубокий красный цвет. Изучение спектров ЭПР растворов соединений **216** и **217** в бензоле или CCl_4 показало, что типичные значения КСТВ a_N лежат в интервале 0.92–0.96 мТл. Это означает, что внутри молекул электронная спиновая плотность эффективно делокализована по индолиноновой системе, что подтверждают диапазоны изменения значений КСТВ a_H и a_N в соединениях **217**: $a_H(5(7)\text{-H}) = 0.29 - 0.33$, $a_H(4(6)\text{-H}) = 0.10 - 0.11$ и $a_N(\text{C}=\text{N}) = 0.070 - 0.079$ мТл. По данным РСА,^{232, 233} длины связей $\text{N}-\text{O}$ в индолин-3-он-1-оксидах лежат в интервале 1.250–1.262 Å, $\text{N}-\text{C}(7') = 1.398 - 1.428$, $\text{C}(7')-\text{C}(3') = 1.395 - 1.398$, $\text{C}(3')-\text{C}(3) = 1.423 - 1.439$ и $\text{C}(3)=\text{O}$ — в интервале 1.230–1.243 Å.

4. Нитроксилы группы $\text{O}-\text{N}-\text{A}^n\text{Y}$ при $n > 3$

Синтез арилзамещенных *трет*-бутилнитроксилов группы $\text{O}-\text{N}-\text{A}^n\text{Y}$, где $n > 3$, разрабатывали в основном с целью последующего их использования для получения гетероспиновых комплексов с парамагнитными ионами металлов.²³⁴ Кроме того, *трет*-бутилнитроксилов обсуждаемой группы при $\text{Y} = \text{NH}$ или OH способны образовывать межмолекулярные H -связи, что делает их еще более привлекательными в качестве компонентов управляемой сборки высококоразмерных систем.

Арилзамещенные *трет*-бутилнитроксилов получают, как и 2-гетарилзамещенные *трет*-бутилнитроксилов (см. табл. 2), взаимодействием литийорганических соединений с 2-метил-2-нитропропаном с последующим окислением *N*-*трет*-бутилгидроксиламинов PbO_2 . Так были синтезированы 4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)фенил-*трет*-бутилнитроксид,²³⁵ 4-(1*H*-бензимидазол-2-ил)фенил-*трет*-бутилнитроксид,¹³⁵ 4-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)бензойная кислота²³⁶ и 4-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)-1,1'-бифенил-3',5'-дикарбоновая кислота.²³⁷ Все эти НР удалось получить в виде монокристаллов и исследовать роль H -связей в формировании упаковки.

Описан калекс[4]арен **226** с двумя $\text{Bu}^t-\text{N}(\text{O})$ -группами на верхнем ободе, нагревание которого индуцирует превращение молекулы калекс[4]арена из конформации неполного конуса в конформацию 1,2-альтернанта (по отношению к



MeO-заместителям).²³⁸ Такая структурная реорганизация молекулы бирадикала существенно модулирует его спектр ЭПР, что и позволяет следить за динамикой процесса.

Обычно *трет*-бутилнитроксилы нестабильны и разлагаются при попытке их выделения. Однако при взаимодействии в растворе с ионами металлов такие НР могут образовывать устойчивые при обычных условиях твердые фазы комплексов. Так были синтезированы гетероспиновые координационные соединения с 4- и 3-пиридил-,²³⁹ 2,2'-бипиридин-4-ил-*трет*-бутилнитроксилами,²⁴⁰ а также с 4-(1Н-имидазол-1-ил)фенил-²³⁹ и 4-(пиримидин-5-ил)фенил-*трет*-бутилнитроксилами.²⁴¹ Ряд спин-меченых комплексов с диамагнитными ионами металлов был получен реакцией AuCl, PdCl₂, [(η³-C₃H₅)PdCl]₂ или [(η⁶-*p*-сумене)RuCl₂]₂ с 4-(дифенилфосфино)фенил-*трет*-бутилнитроксилом.^{242, 243}

К рассматриваемой группе НР принадлежит и ди-*n*-анилинитроксил — первый структурно охарактеризованный (1953 г.) стабильный НР.^{244, 245} Позже удалось синтезировать ряд *N*-арил-*N*-(4-пиридил)нитроксилов путем окисления соответствующих гидроксиламинов под действием Ag₂O в эфире; выходы парамагнетиков составляли 60–80%. *N*-Арил-*N*-(4-пиридил)нитроксила при Ag = 2,4,6-Ph₃C₆H₂ и 2,4,6-Bu₃C₆H₂ были получены в виде качественных кристаллов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуры методом РСА. *N*-Арил-*N*-(4-пиридил)нитроксила при взаимодействии с Co(NCS)₂ образуют гетероспиновые комплексы, среди которых обнаружены антиферромагнетики с *T*_N < 4.8 К и, что интересно, однометалльные одномолекулярные магнетики с достаточно высокими *U*_{эфф}, достигающими 48 К.²⁴⁶ Используя накопленный опыт работы с *N*-арил-*N*-(4-пиридил)нитроксилами, группе проф. Кога²⁴⁷ удалось также синтезировать *N,N*-ди(пиридил)нитроксил, ввести его в реакцию с ионами парамагнитных металлов и получить гетероспиновые комплексы цепочно-полимерного и слоисто-полимерного строения.

5. Полинитроксилы O ÷ N – Aⁿ(N ÷ O)_x

К настоящему времени разработан синтез разнообразных π-сопряженных полинитроксилов, в которых функцию парамагнитных фрагментов в разных сочетаниях выполняют *N*-оксиламино-, *N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино-, 1-оксил-3-оксил-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-2-ильная и 1-оксил-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-2-ильная группы. Поскольку общие способы введения таких групп рассматривались выше, остановимся лишь на особенностях синтеза парамагнитных молекул с нитроксильными группами различной природы.

Так, при получении бирадикала **227** из бромпроизводного **228** сначала защитили группу N – OH (производное **229**). Это позволило провести все необходимые стадии: от синтеза альдегида **230** до монарадикала **231**. Затем защитную группу удалили, а образовавшееся неустойчивое гидроксиаминопроизводное окислили в бирадикал **227**, который был выделен в виде стабильных кристаллов темно-фиолетового цвета (схема 9).²⁴⁸

При синтезе диарилнитроксилов, например трирадикала **25**,¹⁰⁵ на раствор 4-бромфениллития в ТГФ действовали изопентилнитритом при –80°C, а затем Bu^tMe₂SiCl в присутствии Et₃N при комнатной температуре. После химического превращения атомов брома в парамагнитные заместители защитную группу удаляли, и на завершающей стадии NOH-группу окисляли в нитроксильную. С использованием аналогичных синтетических подходов получали пентанитроксил **232**.²⁴⁹

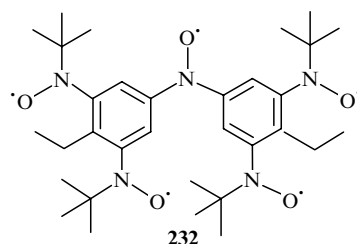
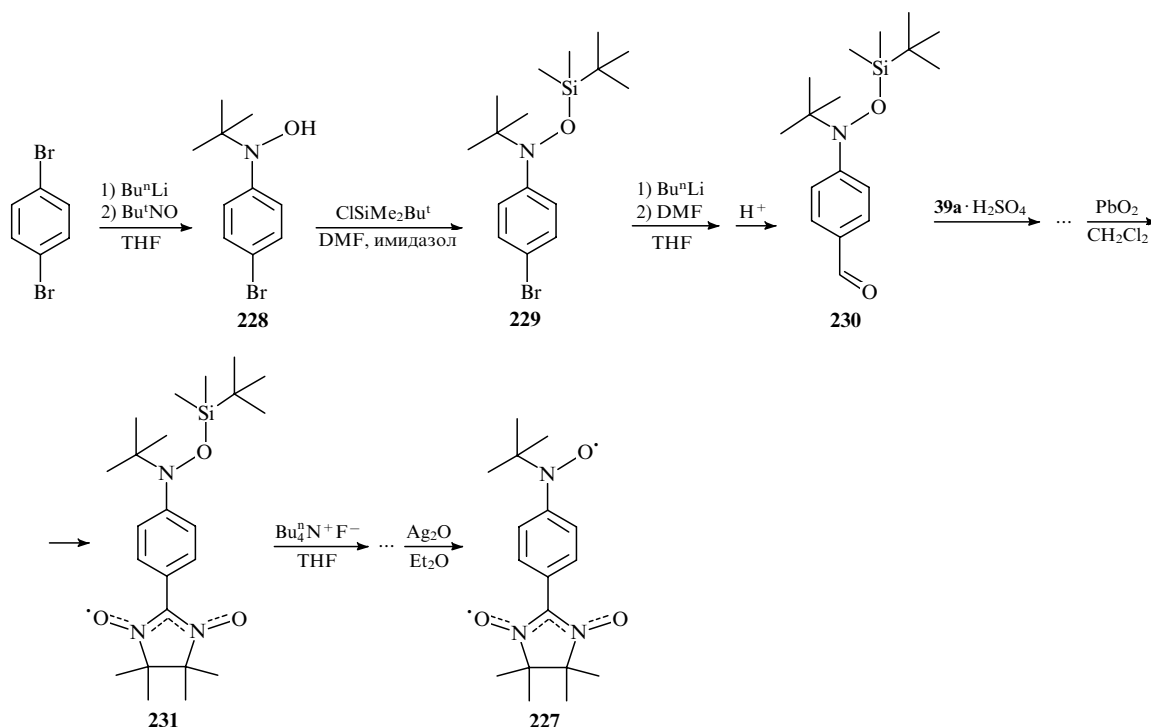
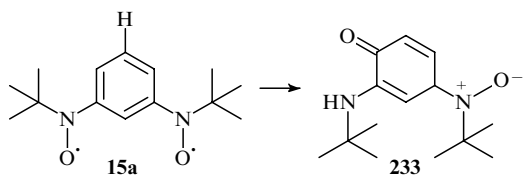


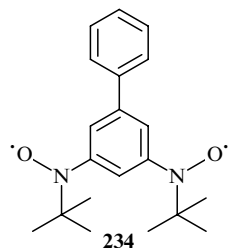
Схема 9



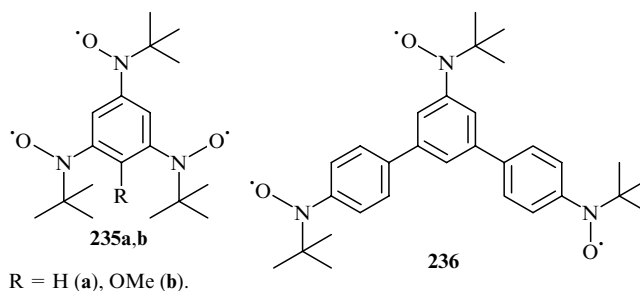
Свойства и корреляции. 1,3-Фениленбис(*tert*-бутилнитроксил) **15a** обладает высокоспиновым основным состоянием с энергией обменного взаимодействия $2J/k \gg 300$ К.^{73, 75, 250, 251} Он неустойчив: в растворе и в твердой фазе радикал **15a** за несколько часов самопроизвольно превращается в изомерный 3-(*tert*-бутиламино)-*N*-*tert*-бутил-1,4-бензохинонимин-*N*-оксид **233**.



N,N'-Бифенил-3,5-диилди(*tert*-бутилнитроксил) **234** обладает большей стабильностью. Это позволило исследовать молекулярную и кристаллическую структуру бирадикала **234** и дать объяснение его диамагнитному поведению в твердой фазе в температурном диапазоне 1.8–300 К. Оказалось, что в твердом **234** межмолекулярные расстояния между атомами кислорода групп $N\dot{O}$ равны 2.321(2) и 2.359(2) Å, что заметно короче суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, а длины связей $N\dot{O}$ (1.303(2) и 1.294(2) Å) больше, чем типичные значения длин связей $N\dot{O}$ в других *tert*-бутилфенилнитроксилах. Это означает, что в кристалле **234** происходит образование слабой связи между группами $N\dot{O}$, энергию которой характеризует АФ обмен $2J/k \approx -1700$ К.²⁵²

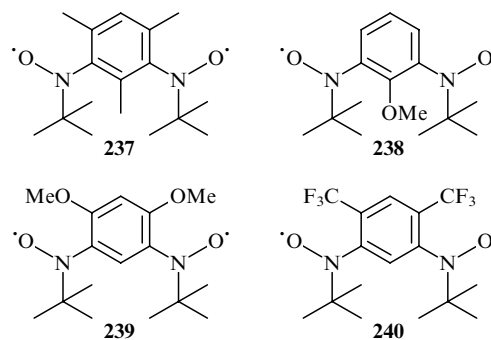


Повышение устойчивости поли(*tert*-бутилнитроксилов) за счет введения заместителей в положение 5 1,3-фениленовой системы позволило выделить трирадикалы **16**, **235a** и **236**.^{74, 75} Тринитроксил **16** представляет собой линейный трехспиновый кластер, характеризующийся величиной $J/k = 240$ К. Сильное ферромагнитное обменное взаимодействие ($J/k \approx 200$ –500 К) реализуется и в треугольном спиновом кластере **235a**. В обменном кластере НР **236** характер обменного взаимодействия сохраняется, но за счет увеличения π -системы, связывающей парамагнитные центры, величина J/k уменьшается до 5.3 К. Замена центрального 1,3,5-бензолтриильного фрагмента в соединении **236** на триазиновый увеличивает J/k до 15.3 К за счет уменьшения двугранных углов между плоскостями фенильных циклов и плоскостью триазинового цикла и уменьшения торсионных углов между NO -группами и фенильными циклами.²⁵³ Снижение энергии обменного взаимодействия в кластерах с 1,3-фениленовым фрагментом происходит при увеличении двугранного угла между плоскостью $C_{Ph}-N\dot{O}$ и плоскостью фенильного цикла за счет введения заместителя в положение 2 фенильного цикла (между двумя *tert*-бутилнитроксильными группами). Убедиться в этом можно, сопоставив магнитные свойства радикалов **235a** и **235b** (обменный кластер в **235b** представляет собой равнобедренный треугольник с $J_1/k \approx 68.4$ К и $J_2/k \approx 5.0$ К).

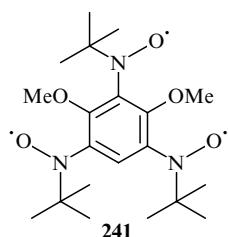


R = H (a), OMe (b).

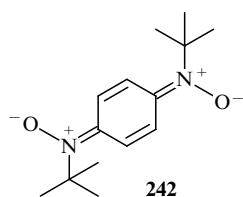
Приведенный пример показывает, что характер обменного взаимодействия сильно зависит от взаимной ориентации магнитных орбиталей. Отклонение от параллельной ориентации вследствие конформационных искажений структуры может приводить к понижению энергии обменного взаимодействия и перемене знака.²⁵⁴ Так, нитроксилы **237**–**239** обладают синглетным основным состоянием.²⁵⁵ По данным рентгеноструктурного исследования, наличие в бирадикале **239** двух MeO -групп в положениях 4 и 6 1,3-фениленового фрагмента приводит к *син*-развороту плоскостей нитроксильных групп ($C_{Ph}-N\dot{O}$) относительно плоскости фенильного цикла на двугранные углы 65.1° и 75.3° соответственно. При этом величина синглет-триплетного расщепления характеризуется параметром $2J/k = -74$ К. Любопытно, что в твердом растворе бирадикала **239** в поливинилхлориде (~ 2 мол.%) значение параметра $2J/k$ снижается до -7.0 К, что обусловлено изменением конформации молекулы.²⁵⁶ Интересно отметить, что после быстрого охлаждения раствора бирадикала **240** в 2-метилтетрагидрофуране от обычной температуры до 5 К он сохраняет свое синглетное состояние, но при дальнейшем выдерживании при низкой температуре синглетное состояние сменяется триплетным основным состоянием.²⁵⁷



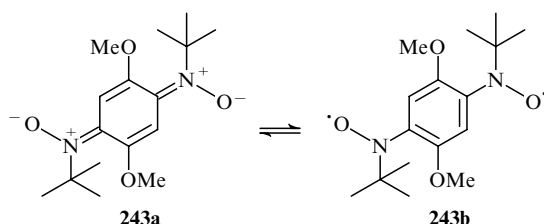
В молекулах бирадикалов **238** и **239** энергия внутримолекулярного обменного взаимодействия между несвязанными электронами носит АФ-характер и отличается на порядок при переходе от одного соединения к другому. Эти данные послужили основой для целенаправленного синтеза трирадикала **241**. По данным РСА, в трирадикале **241** все парамагнитные заместители находятся в *син*-конформации; плоскости $C_{Ph}-N\dot{O}$ эквивалентных $N\dot{O}$ групп образуют двугранный угол 90° с плоскостью фенильного цикла, а плоскость $C_{Ph}-N\dot{O}$ оставшейся нитроксильной группы — 79° . Такая геометрия соединения **241** способствует реализации конкурирующих АФ обменных взаимодействий, вследствие чего основным состоянием трирадикала **241** служит дублет.²⁵⁸



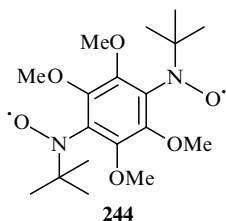
В связи с изучением влияния взаимной ориентации магнитных орбиталей на характер обменного взаимодействия заслуживают внимания магнитно-структурные корреляции, присущие ди(*tert*-бутилнитроксилам), содержащим классический АФ связывающий 1,4-фениленовый фрагмент. Незамещенный *N,N'*-1,4-фениленди(*tert*-бутилнитроксил) существует в растворе и твердой фазе исключительно в хиноидной форме **242**.



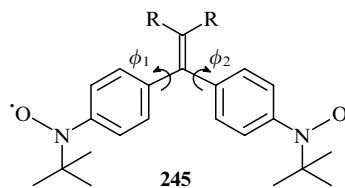
2,5-Диметоксипроизводное **243** также принимает хиноидную форму в твердой фазе, но в растворе реализуется равновесие двух таутомерных форм **243a** и **243b**.



Тетраметокси-1,4-фенилендинитроксил **244** при комнатной температуре существует только в бирадикальной форме. В твердой фазе **244** нитроксильные группы находятся в *анти*-конформации, плоскости $C_{Ph}-N\dot{O}$ образуют двугранный угол 84.5° с плоскостью фенильного цикла. По данным магнетохимических измерений, параметр внутримолекулярного обменного взаимодействия $2J/k = -3.6$ К.²⁵⁹



Другая группа полинитроксилов $O\dot{N}-A''(N\dot{O})_x$ представлена соединениями, в которых связующий фрагмент следует топологии триметиленметана. Собственно триметиленметан обладает низколежащим триплетным основным состоянием,^{260, 261} однако в его топологических гетероатомных инвариантах — бис(нитроксилах) **245**^{262–264} — амплитуда и знак обменного взаимодействия существенно зависят от торсионного угла (ϕ) между ароматическими циклами и этеновым связующим фрагментом.

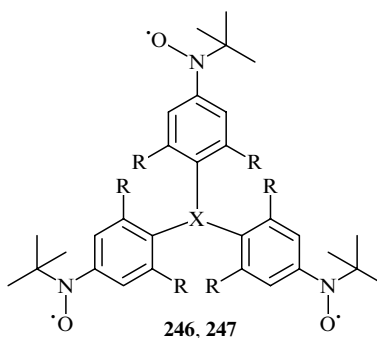


Так, анализ магнитно-структурных корреляций, присущих бис(нитроксилам) **245**, показал, что величина внутримолекулярного обменного параметра (J) может быть оценена по уравнению

$$J(\text{см}^{-1}) = 44 \cos^2 \bar{\phi} - 17,$$

где $\bar{\phi} = (\phi_1 + \phi_2)/2$ — среднее значение торсионного угла. Согласно этому уравнению, в бис(нитроксилах) **245** максимальное значение J составляет 27 см^{-1} , откуда величина спиновой плотности на атомах углерода, связанных с этеновым фрагментом, равна ~ 0.1 .²⁶³

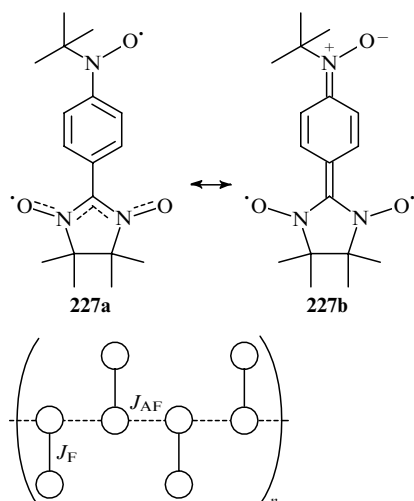
Существенным для повышения энергии ферромагнитного взаимодействия в нитроксильных инвариантах триметиленметана оказалась замена этенового фрагмента на хиноидные электроноакцепторные группы. Так, значение параметра $2J/k$ возрастает до 410 К при переходе от соединения **245** к бирадикалу **17**, который существует в твердой фазе в виде суперпозиции двух резонансных форм **17a** и **17b**, на что указывали данные РСА.^{87, 88} Изменение числа π -электронов в аналогах **17** за счет замены центрального атома С на атом N или В изменяет характер обменного взаимодействия с ферромагнитного на антиферромагнитное. Вследствие этого основным состоянием молекул **246** и **247** является дублетное, лежащее ниже кватертного состояния на 559 и 10 К соответственно.^{87, 265}



246: X = N, R = H; **247:** X = B, R = Me.

Удаление в соединении **17** двух фенильных циклов не приводит к ожидаемому увеличению энергии внутримолекулярного обменного взаимодействия (ΔE_{T-S}): так в бис(нитроксилах) **227**²⁴⁸ основное триплетное состояние лежит ниже синглетного на 319 К .²⁶⁶ Возможно, это связано с малым вкладом хиноидной структуры **227b**, на что указывает большой угол между плоскостью фрагмента ONCNO и плоскостью Ph-цикла ($\sim 22^\circ$), а также незначительное альтернирование длин связей в бензольном кольце (длины связей $C-S$ в цикле различаются всего на $0.02 \text{ \AA}$). В твердой фазе бирадикала **227** межмолекулярные АФ обменные взаимодействия ($2J/k = -14.5 \text{ К}$) формируют 1D-системы (рис. 9). При температуре ниже $T_N = 1.1 \text{ К}$ реализуется магнитный фазовый переход.²⁶⁷

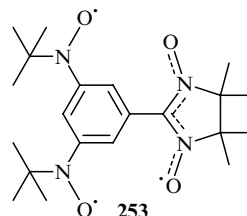
Таким образом, знак и величину энергии обмена в фенолах полиазотриметиленметана во многом определяют

Рис. 9. 1D-Цепочки в твердом **227**.

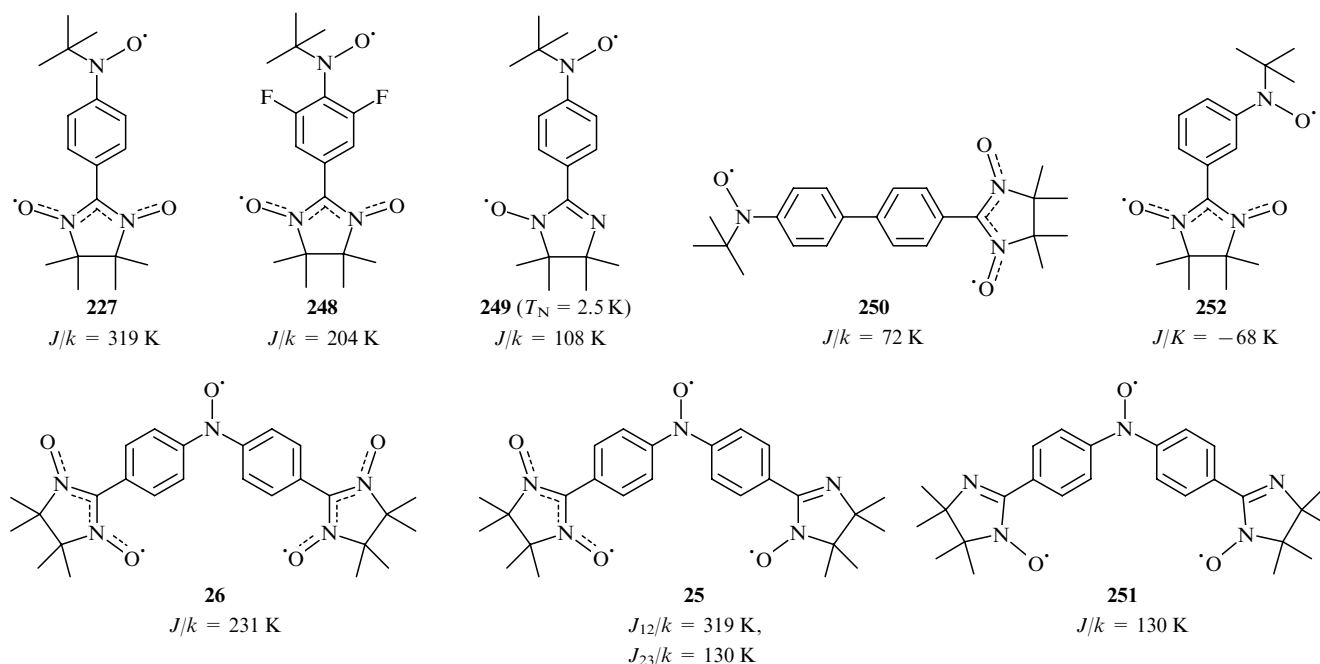
вклад хиноидной структуры и величина спиновой плотности на атомах, связанных с этеновым фрагментом. Последние, в свою очередь, зависят от геометрии и электронной структуры молекулы. Ниже показано влияние структурных изменений на параметр ферромагнитного обмена при переходе от бирадикала **227** к дифторпроизводному **248**, а также к иминонитроксильному бирадикалу **249**,²⁶⁷ 4,4'-бифениленовому бирадикалу **250** (см.²⁶⁸) и трирадикалам **25**, **26** и **251**.¹⁰⁵ При переходе от *пара*-изомера **227** к *мета*-изомеру **252** изменяется знак параметра J/k .²⁶⁹

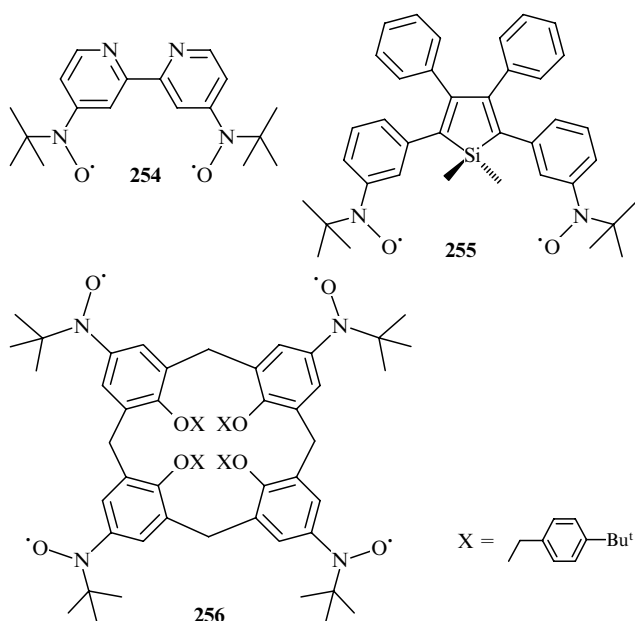
Полученные закономерности были использованы при планировании структуры и синтеза трирадикала **253**. По

данным магнетохимических измерений в молекулах этого трирадикала реализуются обменные взаимодействия противоположного знака: $J_F/k \sim 430$ К, $J_{AF}/k = -108$ К, что при низких температурах предопределяет поведение твердой фазы соединения как системы, образованной двумя типами парамагнитных центров со спинами $1/2$ и 1. При температуре ниже 0.28 К происходит ферромагнитное 3D-упорядочение структуры **253**, обусловленное более слабыми ($J'/k = -0.3$ К) межмолекулярными АФ обменными взаимодействиями.²⁶⁹

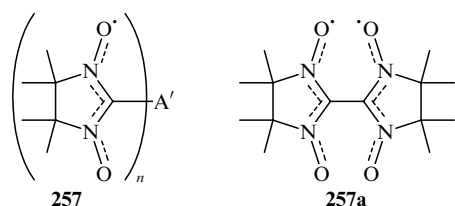


Ниже приведено несколько примеров полинитроксидов с более сложными мостиковыми группами. Для бирадикала **254**, специально синтезированного для сборки гетеротрехспинового трехцентрового кластера, характерен внутримолекулярный АФ обмен с $J/k = -19$ К.²⁷⁰ Бирадикал **255**, содержащий в своем составе люминесцентный фрагмент, обладает синглетным основным состоянием ($J/k = -6$ К).²⁷¹ В твердой фазе тетранитроксид **256** — каликс[4]арена, функционализированного по верхнему ободу четырьмя *N*-*tert*-бутил-*N*-оксиаминогруппами, — происходит димеризация одной диагональной пары нитроксидов, что придает этому тетрарадикалу конформацию сжатого конуса и вызывает сильные АФ обменные взаимодействия с $|J/k| = 200 - 300$ К.²⁷²





π -Связывание парамагнитных фрагментов двух 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов дает ряд бирадикалов **257**, который начинается бирадикал **257a**.



В твердом бирадикале **257a** парамагнитные фрагменты развернуты относительно друг друга на угол 55° . Поэтому величина энергии внутримолекулярного обменного взаимодействия в бирадикале **257a** ($2J/k = -216 \text{ K}$)[§] оказывается меньшей по модулю, чем в бирадикале **257b** с этиленовым мостиком, в котором фрагменты ONCNO и $-\text{CH}=\text{CH}-$ лежат в одной плоскости (табл. 6). При дальнейшем наращивании числа непредельных фрагментов в связывающей цепи A' происходит уменьшение расщепления между триплетным состоянием и основным синглетным состоянием. Если же в качестве мостика A' выступает *m*-фениленовый фрагмент, то, как обсуждалось выше, внутримолекулярное обменное взаимодействие становится ферромагнитным. Глубина триплетного состояния снижается при увеличении угла α и при переходе к винилогам или фенилогам, включая их гетероатомные аналоги.²⁷³

Синтезированы бирадикалы с фотопереключаемым обменным каналом A' . Так, в бирадикале **258a** 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентеновый фрагмент A' циклизуется в растворе под воздействием УФ-излучения с $\lambda = 313 \text{ нм}$, а при облучении светом с $\lambda = 578 \text{ нм}$ претерпевает рециклизацию, причем конверсия прямой и обратной фотореакций близка к 100%. По данным магнетохимических измерений, при фотохимической циклизации диарилэтинового фрагмента A' внутримолекулярное антиферромагнитное взаимодействие между неспаренными электронами возрастает с $2J/k = -2.2 \text{ K}$ до $2J/k = -11.6 \text{ K}$

§ В растворе этот параметр изменяется незначительно: $2J/k = -203 \text{ K}$, что указывает на сохранение скошенной конформации при растворении **257a**.

Таблица 6. Магнитно-структурные корреляции для **257**.

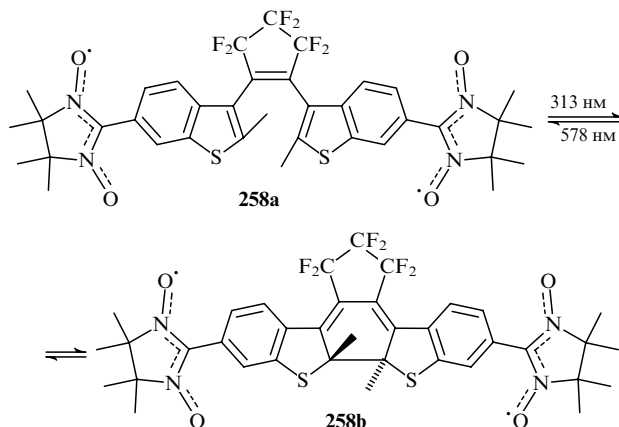
Фрагмент A'	α , град ^a	$2J/k$, K	Ссылки
Отсутствует	55	-216^b	274
	0	-460	152, 275
		-207	См. ^c
	25	-90 -95	152 276
	31	-75	276
	90, 57	-3.6	277
	21, 28	1.7	278
	33, 34	8.4	279
	30, 32	15	280
	40, 36	26	281
	36, 32	~ 20 ~ 0 46 72 ± 20^d	282 283 284 285
	33, 26	23^e	286

^a Угол между плоскостью ONCNO и плоскостью заместителя.

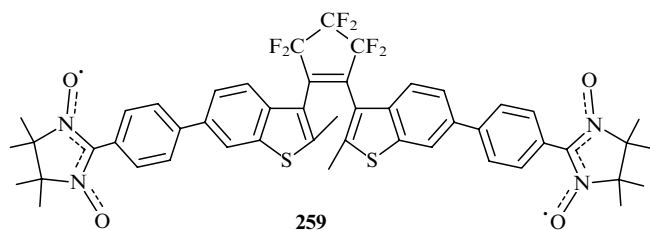
^b Модель димера. ^c Данные авторов обзора. ^d Определено из зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{\text{EPR}}(T)$ раствора бирадикала в полистироле. ^e Данные получены для смешанных кристаллов трирадикала с 1,3,5-тринитробензолом состава 1 : 1.

(для 3%-ного раствора **258b** в поли(*n*-бутилметакрилате) $2J/k = -12.5 \text{ K}$).^{287, 288}

В бирадикалах **258a** и **258b** обменное взаимодействие между неспаренными электронами существенно больше константы СТВ, поэтому их спектры ЭПР одинаковы.



В бирадикале **259** наличие в мостиковом фрагменте A' двух дополнительных n -фениловых групп понижает величину $2J/k$ до значения 10^{-3} К ($2J/g_{\mu_B} \approx 0.8$ мТл), сопоставимого с константой СТВ. Фотохимическая циклизация бирадикала **259** резко увеличивает обменное взаимодействие между неспаренными электронами, и значение $2J/k$ становится больше, чем 0.08 К ($2J/g_{\mu_B} > 60$ мТл $\gg a_N$). Это дает возможность детектировать в растворе процессы фотоциклизации бирадикала **259** и фоторециклизации, т.е. использовать соединение **259** в качестве ЭПР-контролируемого фотомагнитного зонда.



В ряду π -связанных 2-имидазолин-1-оксидов **260** парамагнитные фрагменты расположены наиболее близко в бирадикале **260a**. В твердом **260a** парамагнитные фрагменты развернуты относительно друг друга на угол 54° , т.е. практически на тот же угол, что и в **257a**. Внутримолекулярные обменные взаимодействия в соединении **260** носят АФ характер, параметр $2J/k = -194$ см $^{-1}$. В растворе этот параметр изменяется незначительно ($2J/k = -163$ см $^{-1}$), что указывает на сохранение формы бирадикала при растворении.²⁷⁴ Мы не будем здесь обсуждать влияние структуры фрагмента A' на энергию и знак внутримолекулярных обменных взаимодействий в ряду соединений **260**, данные о которых в краткой форме сведены в табл. 7, поскольку основные выводы аналогичны сделанным при анализе ряда соединений **257** (см. табл. 6).

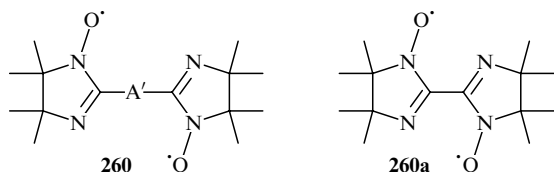


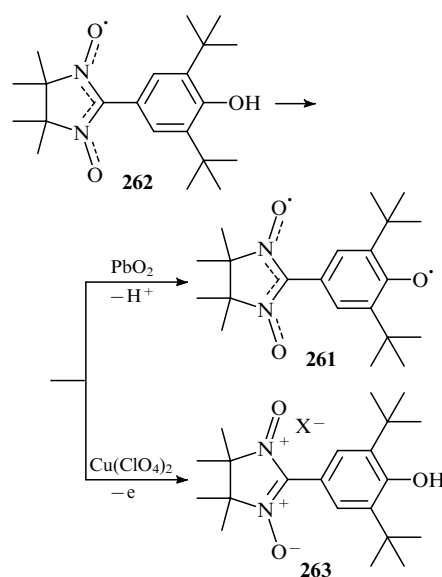
Таблица 7. Магнитно-структурные корреляции для **260**.

Фрагмент A'	α , град ^a	$2J/k$, К	Ссылки
Отсутствует	54	-194^b	274
	—	-9.7^c	273
	8.7, 4.9	10^d	289
	57.8, 52.9	7 ± 2.5^e	290
	37, 34	$20 \pm 2.5 \cdot 10^c$	285
	37, 4	$50 \pm 2.5 \cdot 2^d$	285
		$40 \pm 2.5 \cdot 2^d$	291

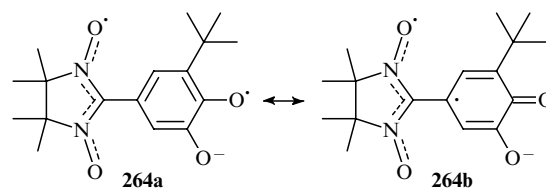
^a Двугранный угол между плоскостью NCNO и плоскостью заместителя. ^b Модель димера. ^c Из зависимости $\chi_{EPR}(T)$ твердого раствора бирадикала в полистироле. ^d Модель четырех-спиновой кластера. ^e Определено для твердого раствора бирадикала в ПВХ.

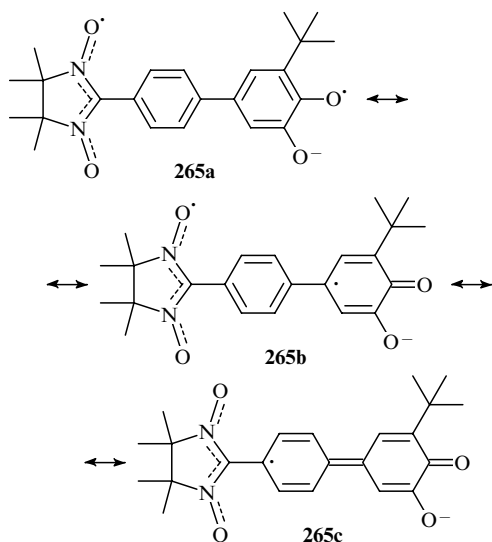
6. Гетеробирадикалы $O \cdot N - A''R \cdot$

π -Связывание 3-оксид-1-оксимидазолин-2-ильной группы с радикальными фрагментами другого типа приводит к достаточно редким на сегодня гетеробирадикалам (гетерополирадикалы пока еще не описаны). Среди них особый интерес представляют бирадикалы, которые являются стабильными гетероатомными аналогами триметиленметана, поскольку они могут обладать триплетным основным состоянием. К ним, например, относится парамагнетик **261**, который был получен с количественным выходом при окислении радикала **262**.^{292, 293} Интересно, что при окислении радикала **262** электрохимически или под действием $Cu(ClO_4)_2$ в MeCN образуется оксоаммониевая соль **263**, которая получается также при прибавлении CF_3CO_2H к бирадикалу **261**. (Аналогичные соли образуются в процессах диспропорционирования НР.) При добавлении пиридина к соли **263** наблюдается обратное превращение.



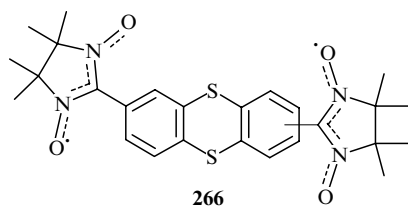
Бирадикальные анионы **264** и **265** были выделены и описаны в виде координационных соединений с металлами. В них o -семихиноновый цикл связан π -мостиком с 3-оксид-1-оксоимидазолин-2-ильной группой, что приводит к хиноидному искажению o -семихиноновой системы (данные РСА). В обоих анионах реализуется сильное обменное взаимодействие ферромагнитного характера (> 300 см $^{-1}$ в **264** и > 100 см $^{-1}$ в **265**) за счет ковалентного связывания атома С заместителя (с положительной спиновой плотностью) с атомом С(2) имидазолинового цикла с отрицательной спиновой плотностью.^{294–296}



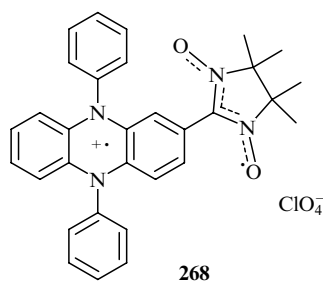
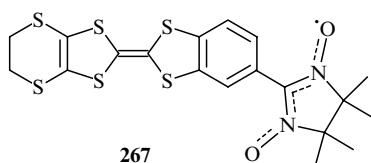


Помимо рассмотренных соединений, изначально существующих как гетероспиновые бирадикалы, имеется группа соединений, сочетающих в одной молекуле парамагнитный фрагмент и сопряженную с ним группу с высоколежащей ВЗМО. В результате одноэлектронного окисления таких соединений могут образовываться многоспиновые обменные кластеры.¹⁷² Так, одноэлектронное окисление радикала **134b** иодом в ТГФ дало катион-бирадикал с параметрами $|D|$ и $|E|$, равными 0.0276 и 0.0016 см⁻¹ соответственно. Взаимодействие **134b** с DDQ привело к образованию комплекса **134b**·DDQ, на одну молекулу которого, по данным магнито-химических измерений, приходится только один неспаренный электрон. По мнению авторов, фрагменты **134b**·DDQ представляют собой трехэлектронные системы с сильным АФ взаимодействием двух неспаренных электронов между собой.¹⁶⁸

Растущая потребность в органических многоспиновых системах, способных служить рабочими элементами проводящих электронных устройств, стимулировала синтез и исследование специфической группы НР.^{297, 298} Было показано, что одноэлектронное окисление изомерных 2,7- и 2,8-бирадикалов **266** дает в обоих случаях катион-триади-калы с основным кватерным состоянием.²⁹⁹



Гальваностатическая электрокристаллизация соединения **267** из смеси трихлорэтилена (ТСЕ) с ТГФ позволила получить ион-радикальную соль $[267]_2ClO_4[TCE]_{0.5}$,³⁰⁰ а окисление спин-меченого 5,10-дифенил-5,10-дигидрофеназина перхлоратом трис(4-бромфенил)аммония в MeCN дало соль **268**, в многоспиновом катионе которой реализуется сильный внутримолекулярный обмен ($2J/k \geq 700$ K).³⁰¹



IV. Заключение

Активное использование полифункциональных стабильных НР в качестве строительных блоков магнитно-активных соединений обусловило заметный прогресс в области дизайна таких соединений. Чрезвычайно ценным свойством таких НР является наличие в их молекулах одновременно фрагментов с эффективно делокализованной спиновой плотностью и донорных фрагментов, способных координироваться ионами металлов. При мостиковой координации НР с парамагнитными ионами металлов донорные группировки в молекуле НР можно располагать определенным образом, что позволяет предопределять пространственную топологию образующегося молекулярного магнетика.

Разработаны методы получения НР с делокализованной спиновой плотностью, которые могут нести отрицательный заряд. При координации с ионом металла такие лиганды будут компенсировать положительный заряд иона металла, что позволяет избавиться от балластных диамагнитных анионов в составе образующегося многоспинового соединения. Развита новая методика к синтезу сопряженных стабильных НР, содержащих у α -атомов углерода гетероатомные группы.^{144, 302, 303} Синтезированы непредельные нитроксили, которые долгое время относили к нестабильным радикалам, которые не могут быть выделены в виде индивидуальных соединений.

Получены НР, способные претерпевать переход в магнитно-упорядоченное состояние. Все известные чисто органические парамагнетики такого типа упорядочиваются при низкой температуре. Однако сам факт возможности упорядочения, стимулирует исследователей к конструированию новых НР, способных претерпевать объемное магнитное упорядочение при высокой температуре. Следует отметить, что на основе гетероспиновых комплексов $Cu(hfac)_2$ с НР удалось создать необычные «дышащие» кристаллы, спиновые переходы в которых вызывают эффект гигантской обратной термострикции.

Как видно из представленного в настоящем обзоре материала, методы синтеза НР непрерывно совершенствуются. Во многих случаях удается осуществлять целенаправленный синтез НР, необходимых для построения новых магнитно-активных соединений с заданными структурой и магнитными свойствами. Во Введении мы уже отмечали, что сведения по химическому конструированию полифункциональных стабильных НР, необходимых для развития исследований в области молекулярного дизайна магнетиков, появляются в журналах самого разного профиля. Не исключено, что это потребует и поиска специальных форм обобщения накапливаемого материала. Хочется надеяться, что рассмотренный в настоящем обзоре материал будет полезен не только химикам, но и исследователям, работающим в области физики, физикохимии, материаловедения, биологии, биохимии и медицины.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-

12108) государственного контракта № 26 с Научно-исследовательским институтом биомедицинской химии им. В.Н.Ореховича и в рамках проекта поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1213.2008.3).

Литература

1. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
2. Р.Карлин. *Магнетохимия*. Мир, Москва, 1989
3. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии*. Наука, Москва, 1980
4. *Magnetism: Molecules to Materials. Vols I–V.* (Eds J.S.Miller, M.Drillon). Wiley-VCH, Weinheim, 2001–2005
5. В.А.Иванов, Т.Г.Аминов, В.М.Новоторцев, В.Т.Калинников. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2255 (2004)
6. C.Felser, G.H.Fecher, B.Balke. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 668 (2007)
7. O.Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH, New York, 1993
8. В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **68**, 381 (1999)
9. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **59**, 529 (1990)
10. Л.Б.Володарский, И.А.Григорьев, С.А.Диканов, В.А.Резников, Г.И.Щукин. *Имидазольные нитрокислородные радикалы*. Наука, Новосибирск, 1988
11. L.B.Volodarsky, V.A.Reznikov, V.I.Ovcharenko. *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
12. K.Awaga, Y.Maruyama. *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 556 (1989)
13. K.Awaga, Y.Maruyama. *J. Chem. Phys.*, **91**, 2743 (1989)
14. K.Awaga, T.Inabe, U.Nagashima, Y.Maruyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1617 (1989)
15. Y.Nakazawa, M.Tamura, N.Shirakawa, D.Shiomi, M.Takahashi, M.Kinoshita, M.Ishikawa. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **46**, 8906 (1992)
16. M.Tamura, Y.Hosokoshi, D.Shiomi, M.Kinoshita, Y.Nakasawa, M.Ishikawa, H.Sawa, T.Kitazawa, A.Eguchi, Y.Nishio, K.Kajita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 1735 (2003)
17. K.Togashi, R.Imachi, K.Tomioka, H.Tsuboi, T.Ishida, T.Nogami, N.Takeda, M.Ishikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2821 (1996)
18. K.Inoue, H.Iwamura. *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 551 (1993)
19. A.Zakrassov, V.Shteyman, Y.Sheyman, B.Tumanskii, M.Botoshansky, M.Kapon, A.Keren, M.Kaftory, T.E.Vos, J.S.Miller. *J. Mater. Chem.*, **14**, 1827 (2004)
20. B.Esat, P.M.Lahti, M.Julier, F.Palacio. *Cryst. Eng. Commun.*, **1** (2002)
21. N.Claizer, M.Souhassou, C.Lecomte, Y.Pontillon, F.Romero, R.Ziessel. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12896 (2002)
22. K.Awaga, A.Yamaguchi, T.Okuno, T.Inabe, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Maruyama. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1377 (1994)
23. L.Angeloni, A.Caneschi, L.David, A.Fabretti, F.Ferraro, D.Gatteschi, A.le Lirzin, R.Sessoli. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1047 (1994)
24. R.Ziessel, G.Ulrich, R.C.Lawson, L.Echegoyen. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1435 (1999)
25. M.Kinoshita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5718 (1994)
26. M.Deumal, J.Cirujeda, J.Veciana, J.J.Novoa. *Adv. Mater.*, **10**, 1461 (1998)
27. M.Deumal, J.Cirujeda, J.Veciana, J.J.Novoa. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 1631 (1999)
28. M.Deumal, M.J.Bearpark, M.A.Robb, Y.Pontillon, J.J.Novoa. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 6422 (2004)
29. E.V.Gorelik, V.I.Ovcharenko, M.Baumgarten. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2837 (2008)
30. V.I.Ovcharenko, E.V.Gorelik, S.V.Fokin, G.V.Romanenko, V.N.Ikorskii, A.V.Krashilina, V.K.Cherkasov, G.A.Abakumov. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10512 (2007)
31. T.C.Kobayashi, M.Takiguchi, C.U.Hong, K.Maya, A.Kajiwarra, A.Harada, M.Kamachi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1447 (1995)
32. Y.Pei, O.Kahn, L.Abersold, L.Ouahab, F.Lebarre, L.Pardi, J.L.Tholence. *Adv. Mater.*, **6**, 681 (1994)
33. A.J.Banister, N.Bricklebank, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, C.I.Gregory, I.Lavender, J.M.Rawson, B.K.Tanner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 679 (1995)
34. A.J.Bannister, N.Bricklebank, I.Lavender, J.M.Rawson, C.I.Gregory, B.K.Tanner, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, F.Palacio. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2533 (1996)
35. F.Palacio, G.Antorrena, M.Castro, R.Burriel, J.Rawson, J.N.B.Smith, N.Bricklebank, J.Novoa, C.Ritter. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2336 (1997)
36. E.Hernández, M.Mas, E.Molins, C.Rovira, J.Veciana. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **32**, 882 (1993)
37. J.Cirujeda, E.Hernández-Gasio, C.Rovira, J.-L.Stanger, P.Turek, J.Veciana. *J. Mater. Chem.*, **5**, 243 (1995)
38. J.Cirujeda, L.E.Ochando, J.M.Amigó, C.Rovira, J.Rius, J.Veciana. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 55 (1995)
39. J.Veciana, J.Cirujeda, C.Rovira, E.Molins, J.Novoa. *J. Phys. I*, **6**, 1967 (1996)
40. T.Sugawara, M.M.Matsushita, A.Izuoka, N.Wada, N.Takeda, M.Ishikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1723 (1994)
41. M.M.Matsushita, A.Izuoka, T.Sugawara, T.Kobayashi, N.Wada, N.Takeda, M.Ishikawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4369 (1997)
42. R.Endtner, E.Rentschler, D.Blaser, R.Boese, R.Sustmann. *Eur. J. Org. Chem.*, 3347 (2000)
43. T.Otsuka, T.Okuno, M.Ohkawa, T.Inabe, K.Awaga. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**, 285 (1997)
44. T.Otsuka, T.Okuno, K.Awaga, T.Inabe. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1157 (1998)
45. K.Doi, T.Ishida, T.Nogami. *Chem. Lett.*, **32**, 544 (2003)
46. R.Endtner, C.Loick, E.Rentschler, W.Sicking, R.Boese, R.Sustmann. *Eur. J. Org. Chem.*, 3127 (2001)
47. Y.Pontillon, T.Akita, A.Grand, K.Kobayashi, E.Lelievre-Berna, J.Pecaut, E.Ressouche, J.Schweizer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10126 (1999)
48. T.Akita, K.Kobayashi. *Adv. Mater.*, **9**, 346 (1997)
49. M.Ueda, T.Mochida, S.Furukawa, H.Suzuki, H.Moriyama, H.Mori. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **379**, 153 (2002)
50. C.Aoki, T.Ishida, T.Nogami. *Inorg. Chem.*, **42**, 7616 (2003)
51. H.Nagashima, H.Inoue, N.Yoshioka. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6144 (2004)
52. E.Fursova, G.Romanenko, V.Ikorskii, V.Ovcharenko. *Polyhedron*, **22**, 1957 (2003)
53. N.Yoshioka, M.Irisawa, Y.Mochizuki, T.Kato, H.Inoue, S.Ohba. *Chem. Lett.*, **26**, 251 (1997)
54. J.L.Poderoso, A.González-Cabello, O.Jürgens, J.Vidal-Gancedo, J.Veciana, T.Torres, P.Vázquez. *Synth. Met.*, **121**, 1830 (2001)
55. A.Lang, Y.Pei, L.Ouahab, O.Kahn. *Adv. Mater.*, **8**, 60 (1996)
56. H.Nagashima, N.Hashimoto, H.Inoue, N.Yoshioka. *New J. Chem.*, **27**, 805 (2003)
57. H.Nagashima, S.Fujita, H.Inoue, N.Yoshioka. *Cryst. Growth Des.*, **4**, 19 (2004)
58. P.Taylor, P.R.Serwinski, P.M.Lahti. *Chem. Commun.*, 1400 (2003)
59. D.Shiomi, M.Nozaqi, T.Ise, K.Sato, T.Takui. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16606 (2004)
60. K.Maekawa, D.Shiomi, T.Ise, K.Sato, T.Takui. *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1641 (2007)
61. F.Iwahori, K.Kamibayashi, Y.Nishikawa, M.Yamashita, J.Abe. *Chem. Lett.*, **33**, 1460 (2004)
62. E.Tretyakov, S.Tolstikov, A.Mareev, A.Medvedeva, G.Romanenko, D.Stass, A.Bogomyakov, V.Ovcharenko. *Eur. J. Org. Chem.*, 2548 (2009)
63. H.M.McConnel. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910 (1963)

64. J.S.Miller, J.C.Calabrese, H.Rommelmann, S.R.Chittapedi, R.W.Zhang, W.M.Reiff, A.J.Epstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 769 (1987)
65. J.M.Manriquez, G.T.Yee, R.S.Mclean, A.J.Epstein, J.S.Miller. *Science*, **252**, 1415 (1991)
66. J.S.Miller, A.J.Epstein. *Chem. Commun.*, 1319 (1998)
67. P.M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch, F.Wudl, K.Holczer, S.Donavan, G.Gruner, J.D.Thompson. *Science*, **253**, 301 (1991)
68. *Molecular Magnetism. New Magnetic Materials.* (Eds K.Itoh, M.Kinoshita). Gordon and Breach, Amsterdam, 2000
69. H.Fujiwara, H.Kobayashi. *Chem. Commun.*, 2417 (1999)
70. T.Sugimoto, M.Tsujii, T.Suga, N.Hosoito, M.Ishikawa, N.Takeda, M.Shiro. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **272**, 183 (1995)
71. R.Kumai, M.M.Matsushita, A.Izuoka, T.Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4523 (1994)
72. R.Chiarelli, M.A.Novak, A.Rassat, J.L.Tholence. *Nature (London)*, **363**, 147 (1993)
73. A.Calder, A.R.Forrester, P.G.James, G.R.Luckhurst. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3724 (1969)
74. F.Kanno, K.Inoue, N.Koga, H.Iwamura. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13267 (1993)
75. T.Ishida, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4238 (1991)
76. A.Izuoka, M.Fukada, R.Kumai, M.Itakura, S.Hikami, T.Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2609 (1994)
77. M.Nishizawa, D.Shiomi, K.Sato, T.Takui, K.Itoh, H.Sawa, R.Kato, H.Sakurai, A.Izuoka, T.Sugawara. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 503 (2000)
78. D.Shiomi, T.Kanaya, K.Sato, M.Mito, K.Takeda, T.Takui. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11823 (2001)
79. K.Maekawa, D.Shiomi, T.Ise, K.Sato, T.Takui. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3303 (2005)
80. A.Fujii, T.Ishida, N.Koga, H.Iwamura. *Macromolecules*, **24**, 1077 (1991)
81. H.Nishide, T.Kaneko, S.Toriu, Y.Kuzumaki, E.Tsuchida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 499 (1996)
82. A.Caneschi, D.Gatteschi, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **27**, 1756 (1988)
83. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.P.Renard, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **28**, 1976 (1989)
84. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.P.Renard, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **28**, 3314 (1989)
85. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, P.Rey. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 392 (1989)
86. K.Inoue, T.Hayamizu, H.Iwamura, D.Hashizume, Y.Ohashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1803 (1996)
87. T.Itoh, K.Matsuda, H.Iwamura, K.Hori. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2567 (2000)
88. T.Itoh, K.Matsuda, H.Iwamura, K.Hori. *J. Solid State Chem.*, **159**, 428 (2001)
89. P.Rey, V.I.Ovcharenko. *Magnetism: Molecules to Materials. Vol. IV.* (Eds J.S.Miller, M.Drillon). Wiley-VCH, Weinheim, 2003
90. В.И.Овчаренко, К.Ю.Марюнина, С.В.Фокин, Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2304 (2004)
91. V.I.Ovcharenko, G.V.Romanenko, K.Yu.Maryunina, A.S.Bogomyakov, E.V.Gorelik. *Inorg. Chem.*, **47**, 9537 (2008)
92. M.Fedin, V.Ovcharenko, R.Sagdeev, E.Reijerse, W.Lubitz, E.Bagryanskaya. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 6897 (2008)
93. E.F.Ullman, L.Call, J.H.Osiecki. *J. Org. Chem.*, **35**, 3623 (1970)
94. E.V.Tretyakov, O.V.Koreneva, G.V.Romanenko, Yu.G.Shvedenkov, V.I.Ovcharenko. *Polyhedron*, **23**, 763 (2004)
95. P.Taylor, P.M.Lahti. *Chem. Commun.*, 2686 (2004)
96. E.V.Tretyakov, I.V.Eltsov, S.V.Fokin, Yu.G.Shvedenkov, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko. *Polyhedron*, **22**, 2499 (2003)
97. S.F.Vasilevsky, E.V.Tretyakov, V.N.Ikorskii, G.V.Romanenko, S.V.Fokin, Y.G.Shvedenkov, V.I.Ovcharenko. *ARKIVOC*, (ix), 55 (2001)
98. Е.В.Третьяков, С.В.Фокин, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, А.В.Подоппелов, В.И.Овчаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 64 (2006)
99. H.Wang, D.Zhang, X.Guo, L.Zhu, Z.Shuai, D.Zhu. *Chem. Commun.*, 670 (2004)
100. R.Akabane, M.Tanaka, K.Matsuo, N.Koga, K.Matsuda, H.Iwamura. *J. Org. Chem.*, **62**, 8854 (1997)
101. Пат. 3740412 США (1973)
102. T.Kalai, J.Jeko, Z.Szabo, L.Parkanyi, K.Hideg. *Synthesis*, 1049 (1997)
103. Y.Tsukahara, T.Kamatani, T.Suzuki, S.Kaizaki. *Dalton Trans.*, 1276 (2003)
104. П.А.Петров, Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 107 (2004)
105. M.Tanaka, K.Matsuda, T.Itoh, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7168 (1998)
106. И.А.Григорьев, И.А.Кириллов, В.Ф.Стариченко, Л.Б.Володарский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1624 (1989)
107. V.V.Khrantsov, L.M.Weiner, A.Z.Gogolev, I.A.Grigor'ev, V.F.Starichenko, L.B.Volodarsky. *Magn. Res. Chem.*, **24**, 199 (1986)
108. E.V.Tretyakov, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko. *Tetrahedron*, **60**, 99 (2004)
109. E.Yu.Fursova, V.I.Ovcharenko, G.V.Romanenko, E.V.Tretyakov. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6397 (2003)
110. P.A.Petrov, S.V.Fokin, G.V.Romanenko, Y.G.Shvedenkov, V.A.Reznikov, V.I.Ovcharenko. *Mendeleev Commun.*, 179 (2001)
111. S.A.Popov, R.V.Andreev, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko, V.A.Reznikov. *J. Mol. Struct.*, **697**, 49 (2004)
112. C.Stroh, F.M.Romero, N.Kyritsakas, L.Catala, P.Turek, R.Ziessel. *J. Mater. Chem.*, **9**, 875 (1999)
113. G.Zoppellaro, A.Geies, V.Enkelmann, M.Baumgarten. *Eur. J. Org. Chem.*, 2367 (2004)
114. T.Mitsumori, K.Inoue, N.Koga, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2467 (1995)
115. G.Ulrich, R.Ziessel. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1215 (1994)
116. C.Stroh, P.Turek, P.Rabu, R.Ziessel. *Inorg. Chem.*, **40**, 5334 (2001)
117. Y.Hosokoshi, M.Tamura, M.Kinoshita, H.Sawa, R.Kato, Y.Fujiwara, Y.Ueda. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1219 (1994)
118. В.И.Овчаренко, С.В.Фокин, Г.В.Романенко, И.В.Коробков, П.Рей. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1539 (1999)
119. C.Hirel, K.E.Vostrikova, J.Pecaut, V.I.Ovcharenko, P.Rey. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 2007 (2001)
120. C.Sporer, D.Ruiz-Molina, K.Wurst, H.Kopacka, J.Veciana, P.Jaitner. *J. Organomet. Chem.*, **637–639**, 507 (2001)
121. E.Coronado, C.Gimenez-Saiz, M.Nicolas, F.M.Romero, E.Rusanov, H.Stoeckli-Evans. *New J. Chem.*, **27**, 490 (2003)
122. E.Tretyakov, G.Romanenko, V.Ikorskii, D.Stass, V.Vasiliev, M.Demina, A.Mareev, A.Medvedeva, E.Gorelik, V.Ovcharenko. *Eur. J. Org. Chem.*, 3639 (2007)
123. V.A.Reznikov, L.B.Volodarsky. *Tetrahedron*, **49**, 10669 (1993)
124. V.A.Reznikov, G.I.Roshchupkina, D.G.Mazhukin, P.A.Petrov, S.A.Popov, S.V.Fokin, G.V.Romanenko, T.V.Rybalova, Yu.V.Gatilov, Yu.G.Shvedenkov, I.G.Iregova, L.A.Shundrin, V.I.Ovcharenko. *Eur. J. Org. Chem.*, 749 (2004)
125. Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, Д.В.Стась, А.В.Мареев, А.С.Медведева, В.И.Овчаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 588 (2008)
126. В.А.Резников, Л.Б.Володарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1789 (1996)
127. O.Piloty, G.B.Schwerin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **34**, 2354 (1901)
128. Е.В.Третьяков, А.С.Богомяков, Е.Ю.Фурсова, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, В.И.Овчаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 441 (2006)
129. I.A.Grigor'ev, L.B.Volodarsky, V.F.Starichenko, G.I.Shchukin, I.A.Kirilyuk. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5085 (1985)

130. E.Tretyakov, S.Fokin, V.Ovcharenko, G.Romanenko, Yu.Shvedenkov. *Polyhedron*, **24**, 2176 (2005)
131. *Cambridge Structural Database, Version 5.30*. November, 2008 (Updates May 2009)
132. T.Akita, Y.Mazaki, K.Kobayashi, N.Koga, H.Iwamura. *J. Org. Chem.*, **60**, 2092 (1995)
133. P.Brough, J.Pécaut, A.Rassat, P.Rey. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 5134 (2006)
134. J.R.Ferrer, P.M.Lahti, C.George, G.Antorrena, F.Palacio. *Chem. Mater.*, **11**, 2205 (1999)
135. P.M.Lahti, J.R.Ferrer, C.George, P.Oliete, M.Julier, F.Palacio. *Polyhedron*, **20**, 1465 (2001)
136. J.R.Ferrer, P.M.Lahti, C.George, P.Oliete, M.Julier, F.Palacio. *Chem. Mater.*, **13**, 2447 (2001)
137. P.S.Taylor, P.Ghalsasi, P.M.Lahti. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6295 (2004)
138. K.Osanai, A.Okazawa, T.Nogami, T.Ishida. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14008 (2006)
139. A.Okazawa, T.Nogami, T.Ishida. *Chem. Mater.*, **19**, 2733 (2007)
140. S.A.Hussain, T.C.Jenkins, M.J.Perkins, T.J.King. *J. Chem. Soc. Pakistan*, **8**, 159 (1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 82027w (1986)
141. M.J.Perkins, C.Berti, D.J.Brooks, L.Grierson, J.A.-M.Grimes, T.C.Jenkins, S.L.Smith. *J. Pure Appl. Chem.*, **62**, 195 (1990)
142. E.F.Ullman, J.H.Osiecki, D.G.B.Boocock, R.Darcy. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7049 (1972)
143. Пат. 3927019 США (1975)
144. H.Matsuura, R.Tamura, J.Yamauchi. *Synth. Met.*, **133–134**, 605 (2003)
145. S.F.Vasilevsky, E.V.Tretyakov, O.M.Usov, Yu.N.Molin, S.V.Fokin, Yu.G.Shvedenkov, V.N.Ikorskiy, G.V.Romanenko, R.Z.Sagdeev, V.I.Ovcharenko. *Mendeleev Commun.*, 216 (1998)
146. C.Bätz, P.Amann, H.-J.Deiseroth, L.Dulog. *Liebigs Ann. Chem.*, 739 (1994)
147. M.Minguet, D.B.Amabilino, K.Wurst, J.Veciana. *Monatsh. Chem.*, **132**, 71 (2001)
148. Y.-X.Yu, H.-M.Hu, D.-Q.Zhang, Z.-Y.Wang, D.-B.Zhu. *Chin. J. Chem.*, **25**, 1259 (2007)
149. L.Catala, K.Wurst, D.A.Amabilino, J.Vaciana. *J. Mater. Chem.*, **16**, 2736 (2006)
150. S.Greve, C.Nather, W.Friedrichsen. *Org. Lett.*, **2**, 2269 (2000)
151. M.Nihei, T.Maeshima, Y.Kose, H.Oshio. *Polyhedron*, **26**, 1993 (2007)
152. C.Stroh, R.Ziessel, P.Turek. *Chem. Commun.*, 2337 (1998)
153. N.L.Frank, R.Clerac, J.-P.Sutter, N.Daro, O.Kahn, C.Coulon, M.T.Green, S.Golhen, L.Ouahab. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2053 (2000)
154. C.Rancurel, N.Daro, O.B.Borobia, E.Herdtwack, J.-P.Sutter. *Eur. J. Org. Chem.*, 167 (2003)
155. C.Rajadurai, A.Ivanova, V.Enkelmann, M.Baumgarten. *J. Org. Chem.*, **68**, 9907 (2003)
156. A.Caneschi, D.Gatteschi, E.Rentschler, R.Sessoli. *Gazz. Chim. Ital.*, **125**, 283 (1995)
157. A.Rajca, M.Pink, S.Mukherjee, S.Rajca, K.Das. *Tetrahedron*, **63**, 10731 (2007)
158. L.Catala, J.Le Moigne, N.Gruber, J.J.Novoa, P.Rabu, E.Belorizky, P.Turek. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 2440 (2005)
159. D.G.B.Boocock, R.Darcy, E.F.Ullman. *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 5945 (1968)
160. Пат. 3697535 США (1972)
161. R.Weiss, N.Kraut, F.Hampel. *J. Organomet. Chem.*, **617**, 473 (2001)
162. С.В.Фокин, Г.В.Романенко, М.Баумгартен, В.И.Овчаренко. *Журн. структ. химии*, **44**, 934 (2003)
163. O.N.Chupakhin, V.N.Charushin, H.C.van der Plas. *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*. Academic Press, San Diego, 1994
164. V.N.Charushin, O.N.Chupakhin. *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1621 (2004)
165. В.И.Овчаренко, О.Н.Чупахин, И.С.Ковалев, Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, Д.В.Стась. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2185 (2008)
166. O.N.Chupakhin, I.A.Uteпова, M.V.Varaksin, E.V.Tretyakov, G.V.Romanenko, D.V.Stass, V.I.Ovcharenko. *J. Org. Chem.*, **74**, 2870 (2009)
167. Пат. 3732244 США (1973)
168. H.Sakurai, A.Izuoka, T.Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9723 (2000)
169. Пат. 3697538 США (1972)
170. О.В.Коренева, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, С.В.Фокин, В.И.Овчаренко. *Журн. структ. химии*, **42**, 977 (2001)
171. C.Hirel, D.Luneau, J.Pécaut, L.Ohrstrom, G.Bussiere, C.Reber. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 3157 (2002)
172. J.Nakazaki, I.Chung, M.M.Matsushita, T.Sugawara, R.Watanabe, A.Izuokab, Y.Kawada. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1011 (2003)
173. E.V.Tretyakov, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko. *J. Phys. IV*, **114**, 611 (2004)
174. Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, Ю.Г.Шведенков, В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1248 (2004)
175. E.V.Tretyakov, S.V.Fokin, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko. *Polyhedron*, **22**, 1965 (2003)
176. Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, В.И.Овчаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 570 (2006)
177. К.Е.Вострикова, Е.Белоризки, J.Pécaut, P.Rey. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1181 (1999)
178. G.Ulrich, P.Turek, R.Ziessel, A.De Cian, J.Fischer. *Chem. Commun.*, 2461 (1996)
179. G.Ulrich, P.Turek, R.Ziessel. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8755 (1996)
180. E.Hernandez-Gasio, M.Mas, E.Molins, C.Rovira, J.Veciano, J.J.Borras-Almenar, E.Coronado. *Chem. Mater.*, **6**, 2398 (1994)
181. D.Zhang, W.Zhou, D.Zhu. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1409 (1999)
182. K.Awaga, T.Inabe, U.Nagashima, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Kawabata, Y.Maruyama. *Chem. Lett.*, **20**, 1777 (1991)
183. A.Yamaguchi, K.Awaga, T.Inabe, T.Nakamura, M.Matsumoto, Y.Maruyama. *Chem. Lett.*, **22**, 1443 (1993)
184. H.O.Stumpf, L.Ouahab, Y.Pei, P.Bergerat, O.Kahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3866 (1994)
185. F.M.Romero, R.Ziessel. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1895 (1999)
186. C.Stroh, M.Mayor, C.von Hänisch. *Eur. J. Org. Chem.*, 3697 (2005)
187. L.Catala, P.Turek, J.L.Moigne, A.D.Cian, N.Kyritsakas. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1015 (2000)
188. Е.В.Третьяков, Т.В.Новикова, В.В.Королев, О.М.Усов, С.Ф.Василевский, Ю.Н.Молин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1415 (2000)
189. Y.Miura, Y.Ushitani, M.Matsumoto, K.Inui, Y.Teki, T.Takui, K.Itoh. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **232**, 135 (1993)
190. C.Stroh, M.Mayor, C.von Hanisch. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 9623 (2004)
191. Е.В.Третьяков, С.В.Кляцкая, С.Ф.Василевский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 122 (2002)
192. F.B.Sviridenko, D.V.Stass, T.V.Kobzeva, E.V.Tretyakov, S.V.Klyatskaya, E.V.Mshvidobadze, S.F.Vasilevsky, Yu.N.Molin. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2807 (2004)
193. J.H.Osiecki, E.F.Ullman. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1078 (1968)
194. A.Caneschi, J.Laugier, P.Rey. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1077 (1987)
195. К.Е.Носова, Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, В.И.Овчаренко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2113 (2003)
196. И.А.Григорьев, В.Ф.Стариченко, И.А.Кирилюк, Л.Б.Володарский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 661 (1989)
197. М.А.Войнов, Л.Б.Володарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 131 (1997)
198. И.А.Григорьев, Г.И.Шукин, В.В.Храмцов, Л.М.Вайнер, В.Ф.Стариченко, Л.Б.Володарский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2342 (1985)

199. E.Tretyakov, S.Fokin, G.Romanenko, V.Ikorskii, V.Ovcharenko. *Polyhedron*, **26**, 1917 (2007)
200. M.Kadirov, E.Tretyakov, Yu.Budnikova, M.Valitov, K.Holin, T.Gryaznova, V.Ovcharenko, O.Sinyashin. *J. Electroanal. Chem.*, **624**, 69 (2008)
201. L.Ding, D.Q.Zhang, B.Zhang, D.B.Zhu. *Chin. Chem. Lett.*, **11**, 749 (2000)
202. Y.Hosokoshi, M.Tamura, K.Nozaawa, S.Suzuki, M.Kinoshita, H.Sawa, R.Kato. *Synth. Met.*, **71**, 1795 (1995)
203. A.Zakrassov, V.Shteiman, Y.Sheynin, M.Botoshansky, M.Kapon, M.Kraftory, R.E.Del Sesto, J.S.Miller. *Helv. Chim. Acta*, **86**, 1234 (2003)
204. M.Nishizawa, D.Shiomi, K.Sato, T.Takui, K.Itoh. *Synth. Met.*, **103**, 2267 (1999)
205. N.Daro, J.-P.Sutter, M.Pink, O.Kahn. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1087 (2000)
206. O.Felix, M.W.Hosseini, A.De Cian, J.Fischer, L.Catala, P.Turek. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2943 (1999)
207. J.P.Sutter, A.Lang, O.Kahn, C.Paulsen, L.Ouahab, Y.Pei. *J. Magn. Magn. Mater.*, **171**, 147 (1997)
208. S.Nakatsuji, M.Saiga, N.Haga, A.Naito, T.Hirayama, M.Nakagawa, Y.Oda, H.Anzai, K.Suzuki, T.Enoki, M.Mito, K.Takeda. *New J. Chem.*, **22**, 275 (1998)
209. Y.Hosokoshi, M.Tamura, H.Sawa, R.Kato, M.Kinoshita. *J. Mater. Chem.*, **5**, 41 (1995)
210. F.L.de Panthou, D.Luneau, J.Laugier, P.Rey. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9095 (1993)
211. M.Minguet, D.B.Amabilino, J.Cirujeda, K.Wurst, I.Mata, E.Molins, J.J.Nova, J.Veciana. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 2350 (2000)
212. M.Minguet, D.B.Amabilino, J.Vidal-Gancedo, K.Wurst, J.Veciana. *J. Mater. Chem.*, **12**, 570 (2002)
213. M.Minguet, D.B.Amabilino, K.Wurst, J.Veciana. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 670 (2001)
214. A.Zheludev, V.Barone, M.Bonnet, B.Delley, A.Grand, E.Ressouche, P.Rey, R.Subra, J.Schweizer. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2019 (1994)
215. M.S.Davis, K.Morokuma, R.W.Kreilick. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5588 (1972)
216. J.W.Neely, G.F.Hatch, R.W.Kreilick. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 652 (1974)
217. P.Brough, R.Chiairelli, J.Pécaut, A.Rassat, P.Rey. *Chem. Commun.*, 2722 (2003)
218. J.F.W.Keana. *Chem. Rev.*, **78**, 37 (1978)
219. Y.Kusaba, M.Tamura, Y.Hosokoshi, H.Sawa, R.Kato, H.Kobayashi. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1377 (1997)
220. Е.В.Третьяков, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, Е.В.Горелик, Д.В.Стась, В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Журн. физ. химии*, **81**, 2284 (2007)
221. P.R.Serwinski, B.Esat, P.M.Lahti, Y.Liao, R.Walton, J.Lan. *J. Org. Chem.*, **69**, 5247 (2004)
222. B.M.Dooleya, S.E.Bowlesb, T.Storrb, N.L.Frank. *Org. Lett.*, **9**, 4781 (2007)
223. G.A.Barker, G.S.J.Rushbrooke, H.E.Gillbert. *Phys. Rev. Sect. A*, **135**, 1272 (1964)
224. F.Heinzer, M.Soukup, A.Eschenmoser. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2851 (1978)
225. V.A.Reznikov, N.V.Pervukhina, V.N.Ikorskii, V.I.Ovcharenko, I.V.Ovcharenko, A.Grand. *Chem. Commun.*, 539 (1999)
226. C.Berti, M.Colonna, L.Greci, L.Marchetti. *Tetrahedron*, **31**, 1745 (1975)
227. C.Rizzoli, P.Sgarabotto, F.Ugozzoli, P.Carloni, E.Damiani, L.Greci, P.Stipa. *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 637 (1993)
228. A.Alberti, L.Greci, P.Stipa, P.Sgarabotto, F.Ugozzoli. *Tetrahedron*, **43**, 3031 (1987)
229. L.Greci. *J. Chem. Res. (S)*, 204 (1979)
230. L.Greci. *Tetrahedron*, **38**, 2435 (1982)
231. L.Cardellini, P.Carloni, L.Greci, P.Stipa, A.Faucitano. *Gazz. Chim. Ital.*, **119**, 621 (1989)
232. R.Benassi, F.Taddei, L.Greci, L.Marchetti, G.D.Andreotti, G.Bocelli, P.Sgarabotto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 786 (1980)
233. A.L.Maniero, M.Brustolon, M.F.Ottaviani, C.Rizzoli, P.Sgarabotto, F.Ugozzoli, P.Carloni, L.Greci. *Mol. Phys.*, **73**, 1 (1991)
234. O.Nagao, M.Kozaki, D.Shiomi, K.Sato, T.Takui, K.Okada. *Polyhedron*, **20**, 1653 (2001)
235. L.M.Field, P.M.Lahti. *Inorg. Chem.*, **42**, 7447 (2003)
236. D.Maspoch, L.Catala, P.Gerbier, D.Ruiz-Molina, J.Vidal-Gancedo, K.Wurst, C.Rovira, J.Veciana. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 3635 (2002)
237. L.M.Field, P.M.Lahti. *Chem. Mater.*, **15**, 2861 (2003)
238. Q.Wang, Y.Li, G.Wu. *Chem. Commun.*, 1268 (2002)
239. Y.Ishimaru, M.Kitano, H.Kumada, N.Koga, H.Iwamura. *Inorg. Chem.*, **37**, 2273 (1998)
240. H.Kumada, A.Sakane, N.Koga, H.Iwamura. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 911 (2000)
241. L.M.Field, P.M.Lahti, F.Palacio. *Chem. Commun.*, 636 (2002)
242. D.B.Leznoff, C.Rancurel, J.-P.Sutter, S.J.Rettig, M.Pink, C.Paulsen, O.Kahn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3593 (1999)
243. D.B.Leznoff, C.Rancurel, J.-P.Sutter, S.J.Rettig, M.Pink, O.Kahn. *Organometallics*, **18**, 5097 (1999)
244. A.W.Hanson. *Acta Crystallogr.*, **6**, 32 (1953)
245. A.W.Hanson. *Cryst. Struct. Commun.*, **10**, 191 (1981)
246. S.Kanega, S.Karasava, M.Maeyama, M.Nakano, N.Koga. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3079 (2008)
247. S.Kanega, S.Karasava, N.Koga. *The XIth International Conference on Molecule-based Magnets*. Florence, Italy, 2008. P. 1.49
248. K.Inoue, H.Iwamura. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 927 (1995)
249. J.Fujita, Y.Matsuoka, K.Matsuo, M.Tanaka, T.Akita, N.Koga, T.Akita, H.Iwamura. *Chem. Commun.*, 2393 (1997)
250. H.Iwamura. *Pure Appl. Chem.*, **59**, 1595 (1987)
251. D.A.Dougherty. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 88 (1991)
252. G.Kurokawa, T.Ishida, T.Nogami. *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 74 (2004)
253. S.Hayami, K.Inoue. *Chem. Lett.*, **28**, 545 (1999)
254. S.Fang, M.-S.Lee, D.A.Hrovat, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6727 (1995)
255. M.Dvolaitzky, R.Chiairelli, A.Rassat. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 180 (1992)
256. F.Kanno, K.Inoue, N.Koga, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 847 (1993)
257. A.Rajca, K.Lu, S.Rajca, C.R.Ross II. *Chem. Commun.*, 1249 (1999)
258. J.Fujita, M.Tanaka, H.Suemune, N.Koga, K.Matsuda, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9347 (1996)
259. S.Nakazono, S.Karasawa, N.Koga, H.Iwamura. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1550 (1998)
260. P.M.Lahti. *Magnetic Properties of Organic Materials*. Marcel Dekker, New York, 1999
261. A.Rajca. *Chem. Rev.*, **94**, 871 (1994)
262. T.Matsumoto, T.Ishida, N.Koga, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9952 (1992)
263. D.A.Shultz, R.M.Fico Jr., H.Lee, J.W.Kampf, K.Kirschbaum, A.A.Pinkerton, P.D.Boyle. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15426 (2003)
264. D.A.Shultz, R.M.Fico Jr., P.D.Boyle, J.W.Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10403 (2001)
265. T.Itoh, K.Matsuda, H.Iwamura. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1791 (1999)
266. Y.Hosokoshi, K.Takizawa, H.Nakano, T.Goto, M.Takahashi, K.Inoue. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177–181**, 634 (1998)
267. Y.Hosokoshi, Y.Nakazawa, K.Inoue, K.Takizawa, H.Nakano, M.Takahashi, T.Goto. *Phys. Rev. B*, **60**, 12924 (1999)
268. H.Kumagai, Y.Hosokoshi, A.S.Markosyan, K.Inoue. *Polyhedron*, **20**, 1329 (2001)
269. Y.Hosokoshi, K.Katoh, Y.Nakazawa, H.Nakano, K.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7921 (2001)

270. A.Sakane, H.Kumada, S.Karasawa, N.Koga, H.Iwamura. *Inorg. Chem.*, **39**, 2891 (2000)
271. N.Roques, P.Gerbier, J.-P.Sutter, P.Guionneau, D.Luneau, C.Guerin. *Organometallics*, **22**, 4833 (2003)
272. A.Rajca, M.Pink, T.Rojsajjakul, K.Lu, H.Wang, S.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8534 (2003)
273. P.Wautelet, J.Le Moigne, V.Videva, P.Turek. *J. Org. Chem.*, **68**, 8025 (2003)
274. F.Alies, D.Luneau, J.Laugier, P.Rey. *J. Phys. Chem.*, **97**, 2922 (1993)
275. R.Ziessel, C.Stroh, H.Heise, F.H.Kohler, P.Turek, N.Claizer, M.Souhassou, C.Lecomte. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12604 (2004)
276. C.Stroh, R.Ziessel, G.Raudaschl-Sieber, F.H.Kohler, P.Turek. *J. Mater. Chem.*, **15**, 850 (2005)
277. L.Zhang, Z.-L.Liu, L.-H.Weng, D.-Z.Liao, Z.-H.Jiang, S.-P.Yan, P.-W.Shen, M.Baumgarten. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 834 (2001)
278. H.Oshio, M.Umeno, T.Fukushi, T.Ito. *Chem. Lett.*, **26**, 1065 (1997)
279. K.Hamachi, K.Matsuda, T.Itoh, H.Iwamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2937 (1998)
280. G.Zoppellaro, V.Enkelmann, A.Geies, M.Baumgarten. *Org. Lett.*, **6**, 4929 (2004)
281. S.Hase, D.Shiomi, K.Sato, T.Takui. *J. Mater. Chem.*, **11**, 756 (2001)
282. D.Shiomi, M.Tamura, H.Sawa, R.Kato, M.Kinoshita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 289 (1993)
283. A.Caneschi, P.Chiesi, L.David, D.Gatteschi, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **32**, 1445 (1993)
284. A.Izuoka, M.Fukada, T.Sugawara. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **232**, 103 (1993)
285. L.Catala, J.Le Moigne, N.Kyritsakas, P.Rey, J.J.Novoa, P.Turek. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 2466 (2001)
286. A.Izuoka, M.Fukada, T.Sagawara, M.Sakai, S.Bandow. *Chem. Lett.*, **21**, 1627 (1992)
287. K.Matsuda, M.Irie. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7195 (2000)
288. K.Matsuda, M.Irie. *Polyhedron*, **20**, 1391 (2001)
289. K.Tanaka, K.Furuichi, M.Kozaki, S.Suzuki, D.Shiomi, K.Sato, T.Takui, K.Okada. *Polyhedron*, **26**, 2021 (2007)
290. K.Hayakawa, D.Shiomi, T.Ise, K.Sato, T.Takui. *Chem. Lett.*, **33**, 1494 (2004)
291. T.Ichimura, K.Doi, C.Mitsuhashi, T.Ishida, T.Nogami. *Polyhedron*, **22**, 2557 (2003)
292. K.Ishiguro, M.Ozaki, N.Sekine, Y.Sawaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3625 (1997)
293. K.Ishiguro, M.Ozaki, Y.Kamekura, N.Sekine, Y.Sawaki. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**, 75 (1997)
294. D.A.Shultz, S.H.Bodnar, K.E.Vostrikova, J.W.Kampf. *Inorg. Chem.*, **39**, 6091 (2000)
295. E.C.Depperman, S.H.Bodnar, K.E.Vostrikova, D.A.Shultz, M.L.Kirk. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3133 (2001)
296. D.A.Shultz, K.E.Vostrikova, S.H.Bodnar, H.-J.Koo, M.-H.Whangbo, M.L.Kirk, E.C.Depperman, J.W.Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1607 (2003)
297. A.Ito, Y.Nakano, M.Urabe, T.Kato, K.Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2948 (2006)
298. T.Kurata, K.Koshika, F.Kato, J.Kido, H.Nishide. *Polyhedron*, **26**, 1776 (2007)
299. A.Izuoka, M.Hiraishi, T.Abe, T.Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3234 (2000)
300. J.Nakazaki, Y.Ishikawa, A.Izuoka, T.Sugawara, Y.Kawada. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 385 (2000)
301. S.Hiraoka, T.Okamoto, M.Kozaki, D.Shiomi, K.Sato, T.Takui, K.Okada. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 58 (2004)
302. I.A.Grigor'ev. *Nitrileoxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis*. (2nd Ed.). (Ed. H.Feuer). Wiley, Hoboken, NJ, 2008
303. I.A.Grigor'ev. *ARKIVOC.*, (iv), 136 (2009)

THE CHEMISTRY OF NITROXIDES IN THE MOLECULAR DESIGN OF MAGNETS

E.V.Tretyakov, V.I.Ovcharenko

*International Tomography Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3a, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)333–1399*

The state of the art of the chemistry of nitroxides promising for the molecular design of magnets is considered.

Bibliography — 303 references.

Received 24th July 2009