

СОЗДАНИЕ БИРАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ АМИДНОЙ СВЯЗИ

Е.А. Мартынко, П.В. Петунин

Научный руководитель: доцент, д.х.н. М.Е. Трусова

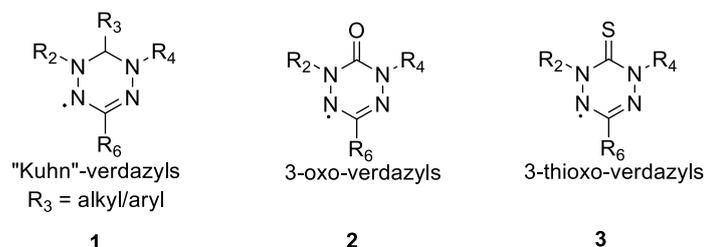
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

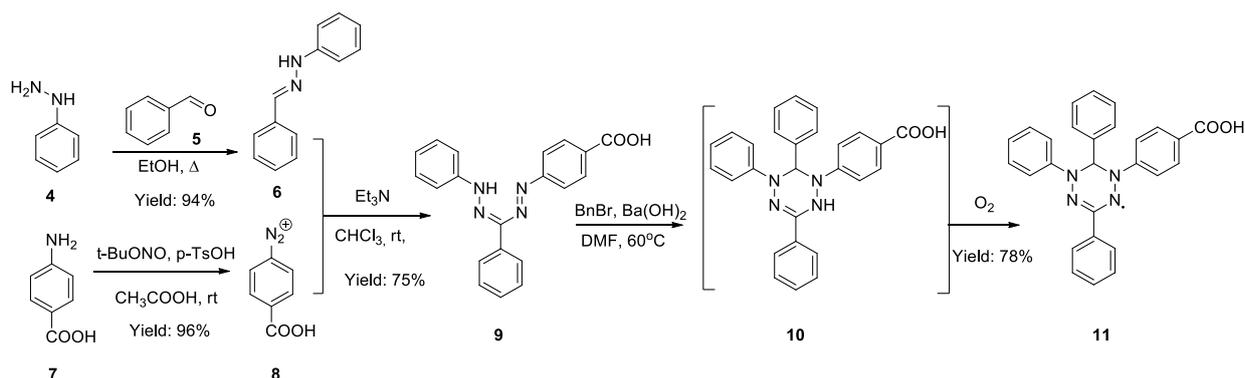
E-mail: ekaterinamartynko@tpu.ru

В настоящее время активно создаются новые материалы на основе стабильных органических радикалов, в том числе различные гомо- и гетеро-бирадикальные системы, которые обладают уникальными магнитными свойствами [1,2]. Одним из используемых линкеров в олигорадикалах является амидная связь: она достаточно прочна и обеспечивает контролируемое спин-спиновое взаимодействие [3,4].

Мы предлагаем использовать вердазильные радикалы **1,2,3** для синтеза гетеро-бирадикалов на основе амидной связи, так как они устойчивы к воздействию воздуха и влаги, не диспропорционируют, не димеризуются в растворах, могут быть выделены в твердом виде [5], однако в литературе не описаны примеры синтеза таких систем.



Нами был разработан синтез вердазильного радикала, содержащего COOH-группу, состоящий из четырех стадий. Гидразин **4** вводят в реакцию с бензальдегидом **5** с образованием гидронона **6**. Из соответствующего амина **7** получают соль диазония **8**, которую конденсируют в основных условиях с полученным гидрононом. Образующийся формазан **9** вводят в реакцию с бензилбромидом; образуется лейковердазил **10**, который *in situ* окисляется кислородом воздуха в вердазильный радикал **11**.

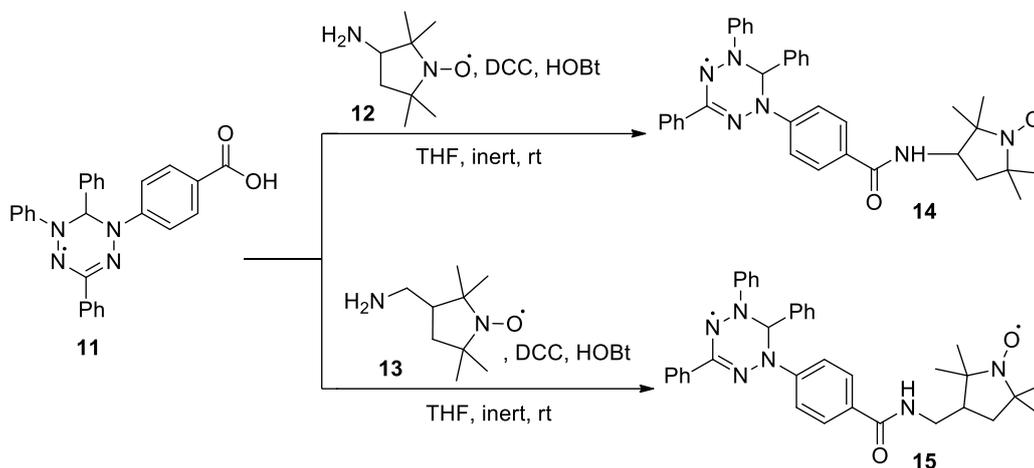


Для моделирования аминолита полученного радикала мы использовали циклогексиламин. Для предварительной активации карбоксильной группы мы апробировали различные системы: 1) через *in situ* образование хлорангирида по реакции с цианурхлоридом; 2) через образование эфира в системе дидиклогексикарбодиимид/*N*-гидрокси-сукцинимид (DCC/NHS); 3) путем получения карбодиимидного производного с диметиламинопиридином в качестве катализатора; 4) через образование эфира в системе DCC/1-гидроксибензотриазол.

Первые три системы оказались неподходящими для вердазильного радикала **11**: в первой наблюдалось образование хлорангирида по ИК спектру, однако при этом происходила деградация

радикала, во второй наблюдали только исходный радикал, в случае третьей степень конверсии была мала. Четвертая система оказалась наиболее удачной – по ТСХ наблюдали полное превращение исходного радикала в амид без его деградации. Образование амида подтверждали методом масс-спектрометрии.

После оптимизации условий образования амидной связи нами был проведен синтез бирадикалов **14** и **15** из вердазильного радикала **11** и 2,2,5,5-тетраметил-1-пирролидиноксильных (проксильных) радикалов **12** и **13**.



Образование бирадикалов **14** и **15** подтверждали с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, также были получены спектры электронного парамагнитного резонанса (Рисунок 1), которые демонстрируют, что величина обмена в полученных бирадикалах различна (константа обмена выше для соединения **14**), что хорошо согласуется с теоретическими предположениями.

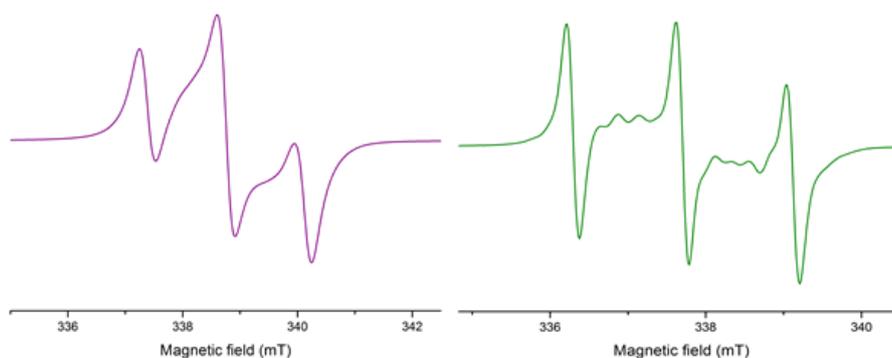


Рис. 1. Спектр ЭПР бирадикалов **14** (фиолетовый) и **15** (зеленый)

В данной работе были впервые получены вердазил-проксильные бирадикалы, оптимизированы условия их синтеза. Планируется изучение свойств полученных бирадикалов и расширение ряда получаемых бирадикальных систем на основе амидной связи за счёт радикалов других типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lloveras V. et al. // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Т. 22. – №. 5. – С. 1805-1815;
2. Gallagher N. M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Т. 138. – №. 30. – С. 9377-9380;
3. Dane E. L. et al. // *Org. Lett.* – 2009. – Т. 11. – №. 9. – С. 1871-1874;
4. Liu Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Т. 135. – №. 6. – С. 2350-2356;
5. Hicks R. (ed.). *Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds.* – John Wiley & Sons, 2011 – 245 с.