

СОЗДАНИЕ МУЛЬТИСПИНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин

Научный руководитель: заместитель директора по развитию ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dvotkina@mail.ru

SYNTHESIS OF MULTISPIN SYSTEMS BASED ON VERDAZYL RADICALS

D.E. Votkina, P.V. Petunin

Scientific Supervisor: Deputy Director for Development RSCBT TPU, Dr. M.E. Trusova

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: dvotkina@mail.ru

Abstract. In this work, we performed the study of verdazyl radicals in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. Iodo- and ethynyl-containing verdazyl radicals were synthesized. Then, the obtained radicals underwent Sonogashira reaction. Three biradicals based on 6-oxoverdazyl moieties were obtained and characterized by UV, CVA, and ESR methods.

Введение. В настоящее время существует проблема создания сопряженных мультиспиновых систем, обладающих контролируемыми величинами спин-спинового взаимодействия. Проведение палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания между готовыми радикальными блоками позволяет решить данную проблему [1]. Известны примеры реализации данного подхода для получения нитроксильных и нитронил-нитроксильных мультиспиновых систем [2,3]. Однако синтез бирадикалов на основе вердазильных радикалов в литературе описан мало. В тоже время вердазили устойчивы к воздействию воздуха и влаги, а так же они могут быть выделены в твердом виде [4], что делает их перспективными строительными блоками в синтезе мультиспиновых систем. Ранее нами была показана принципиальная возможность протекания реакции Соногашира для вердазильных радикалов, в результате чего была проведена функционализация вердазилов [5]. Таким образом, целью нашего исследования является синтез бирадикальных систем на основе вердазильных радикалов с использованием реакции Соногашира.

Материалы и методы исследования. На первом этапе необходимо было синтезировать иод- и этинил-содержащие 6-оксOVERDAZILY 5a-d. Варьирование различных положений заместителей в монарорадикалах необходимо для получения бирадикалов с различным пространственным расположением монарорадикальных блоков. Синтез радикалов 5a-d осуществляли по известной методике [6].

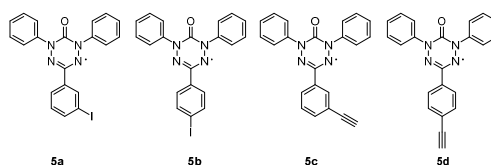


Рис.1. Структура иод- и этинил-содержащих 6-оксOVERDAZILY радикалов 5a-d

Полученные иод- и этинил-содержащие вердазильные радикалы **5a-d** были исследованы в палладий-катализируемой реакции Соногашира.

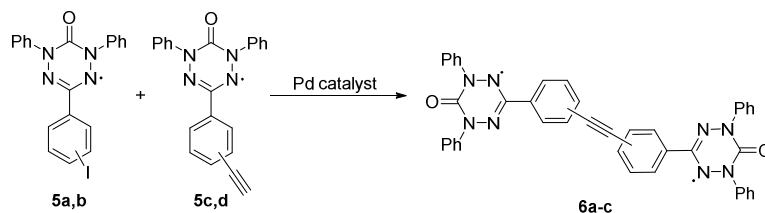


Рис.2. Схема синтеза бирадикалов **6a-c**

Реакцию проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина. В качестве катализатора был использован тетраakis(трифенилфосфин)палладий, со-катализатора – иодид меди (I). В результате были получены соединения **6a-c**. Стадия выделения бирадикалов была осложнена их нерастворимостью в органических растворителях. Исключением является бирадикал **6c**, который ограничено растворяется в хлористом метиле.

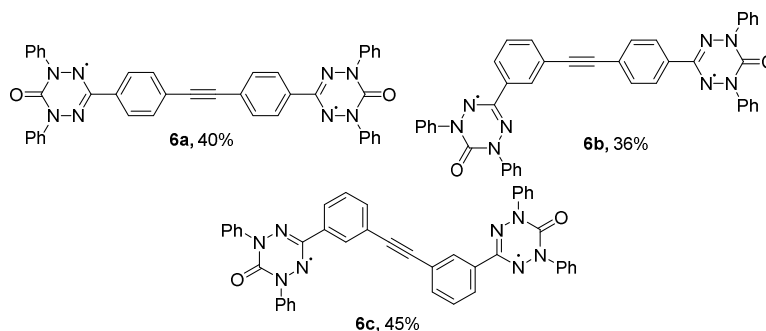


Рис.3. Структура полученных бирадикальных систем **6a-c**

Результаты. Спектры поглощения бирадикалов **6a-c** имеют длинноволновые максимумы в области 530-560 нм, что соответствует $n-\pi^*$ переходу неспаренного электрона, характерному для N-арил-замещенных 6-оксовердазильных радикалов (Рисунок 1) [4].

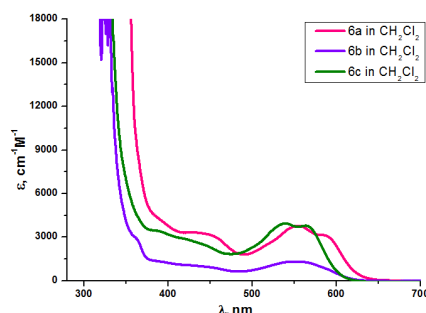


Рис.4. Спектры поглощения вердазильных бирадикалов **6a-c**

Циклические вольтамперограммы бирадикальных систем **6a-c** были получены в трехэлектродной электрохимической ячейке Pt|Pt-wire|Ag/AgCl. Анализ проводили в безводном хлористом метиле в инертной атмосфере с использованием ферроцена в качестве внутреннего стандарта, а в роли индифферентного электролита выступал 0.1 М Bu_4NPF_6 . Циклические вольтамперограммы соединений **6a-c**,

имеют два окислительно-восстановительных процесса (рисунок 2А), что соответствует синхронному превращению двух неспаренных электронов в катионы ($E_{ox}=0.5$ В) и анионы ($E_{red} = -1$ В) [7].

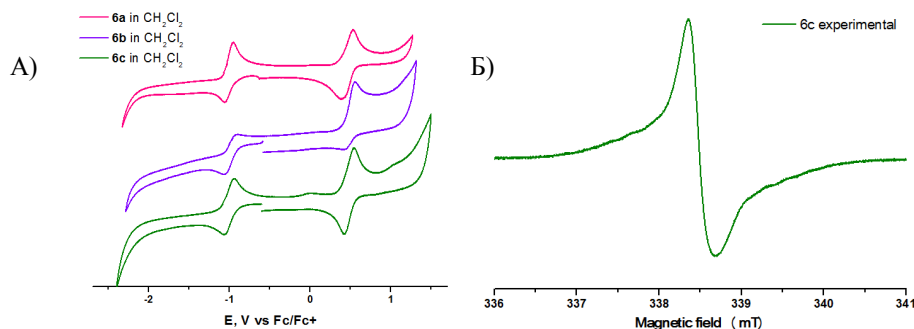


Рис.5. А) Циклическая вольтамперограмма бирадикалов **6a-c**; Б) Спектр ЭПР бирадикала **6c**

На спектре электронного парамагнитного резонанса бирадикала **6c**, полученного в обескислороженном толуоле, наблюдается только одна линия и отсутствие сверхтонкого расщепления (рисунок 2Б), что связано с низкой растворимостью бирадикала в толуоле.

Заключение. В ходе работы были впервые получены мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов с использованием реакции Sonoгашира. Бирадикальные системы получены с средними выходами, что, вероятно, связано с плохой растворимостью. Стоит отметить, что варьирование пространственного расположения монадиальных блоков в бирадикалах незначительно влияет на растворимость целевых продуктов. В связи с этим необходимо найти подход к увеличению растворимости подобных систем и эффективности их синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chinchilla R., Nájera C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry //Chemical reviews. – 2007. – Т. 107. – №. 3. – С. 874-922.
2. Kolanji K. et al. Mixed Phenyl and Thiophene Oligomers for Bridging Nitronyl Nitroxides //The Journal of organic chemistry. – 2017. – Т. 82. – №. 15. – С. 7764-7773.
3. Shinomiya M., Higashiguchi K., Matsuda K. Evaluation of the β value of the phenylene ethynylene unit by probing the exchange interaction between two nitronyl nitroxides //The Journal of organic chemistry. – 2013. – Т. 78. – №. 18. – С. 9282-9290.
4. Hicks R. (ed.). Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons, 2011, 245 с.
5. Petunin P. V., Martynko, E. A., Trusova, M. E., Kazantsev, M. S., Rybalova, T. V., Valiev, R. R., Postnikov, P. S. Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions //European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Т. 2018. – №. 34. – С. 4802-4811.
6. Petunin, P.; Votkina, D.; Trusova, M.; Rybalova, T.; Amosov, E.; Uvarov, M.; Postnikov, P.; Kazantsev, M.; Mostovich, E. Oxidative Addition of Verdazyl Halogenides to Pd(PPh₃)₄, *Manuscript is accepted*
7. Gilroy J. B. , McKinnon, S. D., Koivisto, B. D., Hicks, R. G. Electrochemical studies of verdazyl radicals //Organic letters. – 2007. – Т. 9. – №. 23. – С. 4837-4840.