

ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ КАК ОСНОВА САМОСОБИРАЮЩИХСЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

М. К. Шуриков

Научные руководители – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. С. Постников; к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

*Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, проспект Ленина, 30, mks10@tpu.ru*

Нитронил-нитроксильные 1 радикалы показали себя как молекулы, подходящие для применения в различных направлениях современной химической науки: начиная от спиновых меток [1] и заканчивая магнитными материалами [2]. В то же время, синтез мультиспиновых систем, структурных единиц таких материалов, является довольно трудоемкой задачей. По этой причине, мы предлагаем дизайн мультиспиновых систем на основе невалентных взаимодействий (в частности, с использованием галогенных связей [3]) в качестве альтернативы классическому органическому синтезу. Молекулы радикала, несущие в своей структуре фрагменты, способные участвовать в таких взаимодействиях, смогут образовывать самособирающиеся мультиспиновые каркасы (Схема 1), что позволит избежать проведения синтеза образования ковалентной связи между ними.

В качестве структурной основы тектонов были выбраны пиридиновое кольцо и 1,4-диодтетрафторбензол, широко используемые как акцептор и донор галогенной связи, соответственно [4].

По известной методике [5] было получено три изомера пиридинсодержащего нитронил-нитроксильного радикала (Схема 2).

Синтезированные вещества сокристаллизовывались с 1,4-диодтетрафторбензолом. Увеличение соотношения донор-акцептор галогенной связи с 1 : 1 до 2 : 1 позволило получить кристаллы с галогенной связью по кислороду, что было показано на примере 3-пиридил-нитронил-нитроксильного радикала (Схема 3).

Нами было показано, что 2-пиридил-нитронил-нитроксильный радикал не образует подобных сокристаллов, а получаемые образцы содержат лишь кристаллы индивидуального

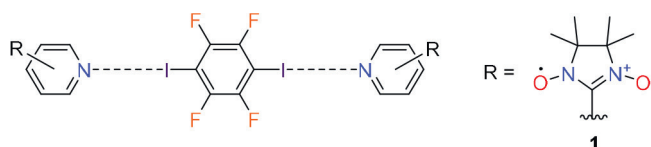


Схема 1. Принцип построения мультиспиновой системы на основе галогенной связи

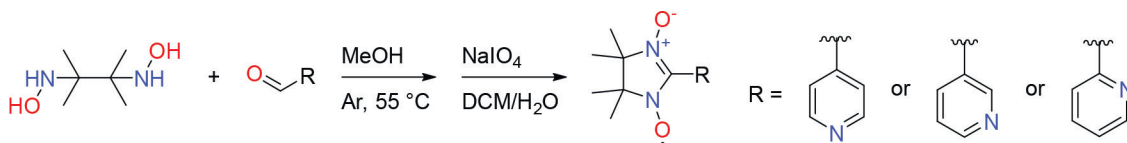


Схема 2. Синтез нитронил-нитроксильного радикала

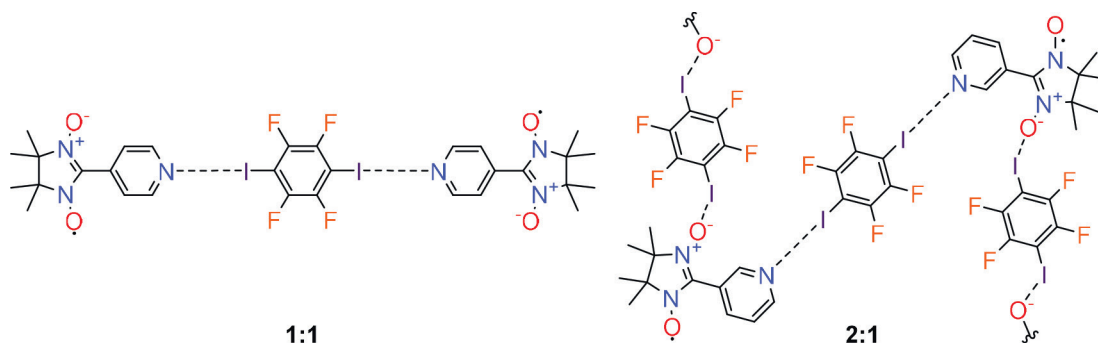


Схема 3. Результаты сокристаллизации

вещества. Предположительно, такой результат объясняется стерическими затруднениями молекулы радикала.

Таким образом, продемонстрирована возможность построения мультиспиновых систем на основе галогенных связей. Показано, что 2-пиридил-нитронил нитронил-нитроксильный радикал, в отличие от своих 3- и 4- изомеров,

не способен формировать связь $I \cdots N$. При этом, увеличивая количество донора, мы можем добиться формирования $I \cdots O$ связи, что было показано на примере 3-пиридил изомера.

Исследование проводится в рамках мегагранта по соглашению №075-15-2021-585 от 01.06.2021.

Список литературы

1. Schmidt M. J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2014. – 136 (4). – 1238.
2. Petunin P. V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2021. – 143 (21). – 8164.
3. Resnati G. et al. // *Pure Appl. Chem.*, 2013. – 85 (8). – 1711.
4. Resnati G. *Halogen Bonding II Impact on Materials Chemistry and Life Sciences*. Heidelberg: Springer International Publishing AG Switzerland, 2015. – 215 p.
5. Zhao M. et al. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2007. – 15 (8). – 2815.

ДИАРИЛИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ В КАЧЕСТВЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИЛПИРАЗОЛОВ

С. Н. Юнусова

Научный руководитель – д.х.н., доцент Д. С. Болотин

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

199034, spbu@spbu.ru

Галогенная связь (ГС) является одним из типов слабых взаимодействий, которые активно изучаются в последнее время. Галогенная связь характеризуется электростатическим притяжением между богатым электронами нуклеофилом и электрофильной областью на поверхности ковалентно связанного атома галогена, так называемой σ -дыркой. ГС представляет собой ценный инструмент в инженерии кристаллов и химии твердого тела, а в последние годы ГС изучаются в растворах и изучаются реакции с применением доноров ГС в каталитических реакциях. Большая часть работ направлено на изучение активации субстратов с помощью галогенной связи

в классических органических превращениях, а также синтезу новых галогенсодержащих катализаторов.

В данной работе представлены исследования каталитической активности серии солей диарилиодиния, а также сравнительный анализ их каталитической активности с другими галогенсодержащими соединениями (DOI 10.1039/D0RA09640G). Для изучения каталитической активности серии диарилиодониевых солей была выбрана наиболее оптимальная модельная реакция. А именно, реакция получения N-ацилпиразолов из N-ацетилгидразидов и ацетилацетона (Схема 1). Спектроскопии ЯМР 1H использова-

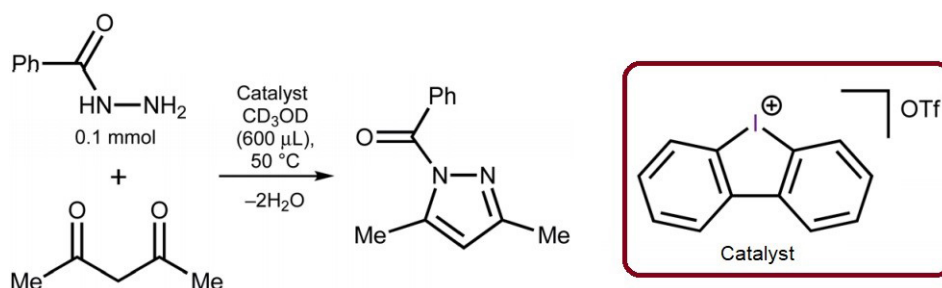


Схема 1. Схема синтеза N-ацилпиразолов