

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОД-СОДЕРЖАЩИХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

*П.В. Петунин, Е.А. Мартышко*

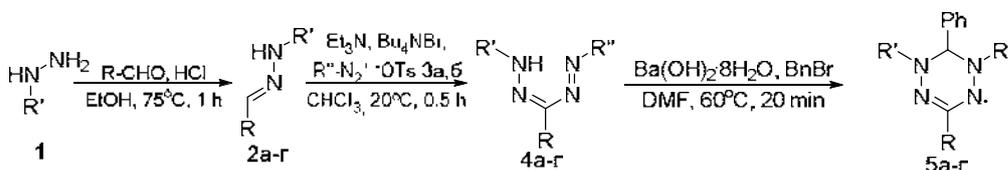
Научные руководители: доцент, к. х. н. М.Е. Трусова; доцент, к. х. н. П.С. Постников  
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 E-mail: petuninpavel@tpu.ru

Исследование различных радикалов и систем радикалов является одним из важных направлений современной органической химии. Стабильные радикалы применяются как магнитные материалы [1], электролиты в органических солнечных батареях [2], спиновые метки [3], как катодные материалы для органических аккумуляторов [4].

Одним из типов органических радикалов являются вердазильные радикалы. Обычно данный тип радикалов является устойчивым к воздействию влаги и кислорода, а также стабильны в твердом виде. И при растущем интересе к формированию полирадикальных систем необходимы методы, позволяющие объединять готовые радикальные блоки в единые молекулы. Наиболее перспективным является использование палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания. Однако к настоящему времени отсутствуют примеры синтеза и изучения йод-содержащих вердазильных радикалов как эффективных реагентов для сборки полирадикалов. В связи с этим получение данных соединений является актуальным.

Синтез радикалов осуществлялся в соответствии с известной стратегией: конденсация гидразина **1** с ароматическим альдегидом дает гидразон **2**, который в основных условиях реагирует с ароматической солью диазония **3**, давая формазан **4**. Далее формазан в основных условиях алкилируется бромистым бензилом с последующей циклизацией и окислением кислородом воздуха давая вердазил **5**. Для синтеза формазанов были впервые применены стабильные арендиазоний тозилаты, позволяющие вести реакцию в гомогенных условиях, что значительно ускоряет время реакции. Также нами было найдено, что проведение реакции циклизации формазанов через последовательное образование формазаната бария, к которому прибавляется небольшой избыток алкилирующего агента позволяет резко уменьшить количество бариевого катализатора и сократить время реакции до 20 минут в сравнении с известными литературными методами [5]. Результаты синтеза радикалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Синтез вердазильных радикалов **5а-г** из соответствующих формазанов **4а-г**.



Радикал	R	R'	R''	Выход <b>2</b> , %	Выход <b>4</b> , %	Выход <b>5</b> , %
<b>5а</b>				80	64	91
<b>5б</b>				78	57	89
<b>5в</b>				82	62	90
<b>5г</b>				79	65	88

Структура радикалов **5а,б,г** была установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов, полученных медленным изотерическим испарением раствора радикала в ацетонитриле. Структура радикала **1б** представлена на рисунке 1.

Анализ геометрии вердазильного цикла (табл. 2) показывает, что симметричные радикалы **5а,б** имеют практически равные длины связей C-N и N-N, что указывает на наличие высоко-сопряженной системы N2-N1-C1-N4-N3, в которой атомы азота практически эквивалентны. В отличие от радикалов **5а,б** радикал **5г** имеет несимметричный цикл (отличие длин связей отмечено красным).

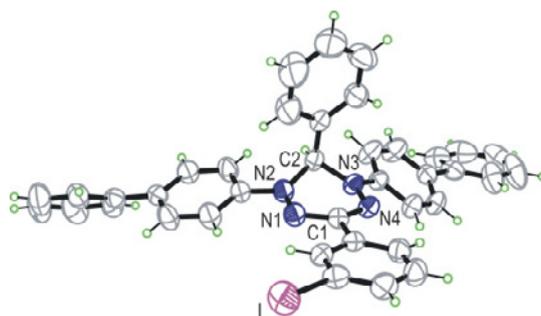


Рис. 1. Структура радикала **5б**

Таблица 2. Анализ структуры радикалов **5а,б,г**.

Связь	Длина связи, Å			
	<b>5а</b>	<b>5б</b> молекула 1	<b>5б</b> молекула 2	<b>5г</b>
N2 – C2	1.456(3)	1.448(5)	1.444(5)	1.459
N3 – C2	1.464(3)	1.456(4)	1.455(4)	1.463
N1 – N2	1.355(3)	1.358(4)	1.353(4)	1.370
N3 – N4	1.355(3)	1.355(4)	1.355(4)	1.358
N1 – C1	1.340(3)	1.342(4)	1.337(4)	1.329
N4 – C1	1.332(3)	1.333(4)	1.339(4)	1.336

Для полученных радикалов были сняты спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектр радикала **5а** изображен на рисунке 2 (остальные радикалы имеют аналогичный вид).

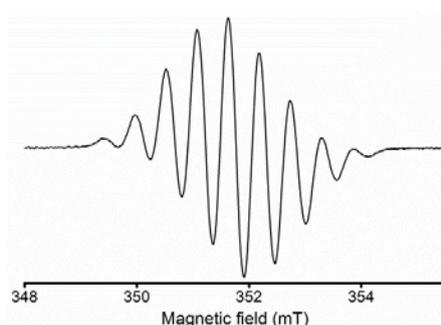


Рис. 2. Спектр ЭПР радикала **5а**

Таким образом, нами впервые получены и охарактеризованы вердазильные радикалы, содержащие в своей структуре легкоходящие заместители для последующего применения в реакциях кросс-сочетания.

#### Список литературы

1. Koivisto B.D., Hicks R.G. The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials // Coordination chemistry reviews. – 2005. – Vol. 249, No. 23. – P. 2612–2630.
2. Kato F. et al. Nitroxide radicals as highly reactive redox mediators in dye-sensitized solar cells // Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – Vol. 51, No. 40. – P. 10177–10180.
3. Sato S. et al. Evaluation of glucose-linked nitroxide radicals for use as an in vivo spin-label probe // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – Vol. 124. – P. 322–327.
4. Xu L. et al. Synthesis and properties of novel TEMPO-contained polypyrrole derivatives as the cathode material of organic radical battery // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 130. – P. 148–155.
5. Hicks R.G. Verdazyls and related radicals containing the hydrazyl [R2N NR] Group // Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. – 2010. – P. 245–279.