

## ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. К. Шуриков, П. В. Петунин

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ П. В. Петунин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

mks10@tpu.ru

Невалентное взаимодействие между основанием Льюиса и электрон-дефицитной областью электронной оболочки атома галогена, называемое галогенной связью, за счет своей высокой специфичности и направленности применяется в кристаллическом дизайне, органическом катализе, материаловедении и в других направлениях [1].

Две трети кристаллических структур Кембриджской кристаллографической базы (CSD), содержащих связь C–I, принимают участие в формировании коротких контактов, по геометрическим характеристикам удовлетворяющим критериям галогенной связи, что подтверждает способность такого невалентного взаимодействия определять кристаллическую упаковку вещества.

Нитроксильные радикалы зачастую обладают высокой кристалличностью, и формирование галогенной связи как между молекулами нитроксильных, так и нитронил-нитроксильных радикалов, было описано [2]. С другой стороны, менее склонные к кристаллизации вердазильные радикалы до сих пор не были рассмотрены ни в одной работе в контексте галогенной связи, хотя поиск по CSD позволил выявить примеры твердой фазы этих соединений, содержащих короткие контакты, которые, однако, были упущены авторами.

В текущей работе на примере полученного нашей группой ранее Kuhn-вердазильного ра-

дикала **1** было показано формирование электрофильной области на атоме галогена в твердой фазе подобных структур. Тем не менее, из-за отсутствия в такой молекуле достаточной выраженных нуклеофилов, галогенная связь между молекулами радикала **1** не образуется.

Используя более простые в получении и менее загруженные стерически, чем радикал **1**, оксовердазилилы **2**, **3**, а также нуклеофил **4**, мы попытались получить сокристалл как двух радикалов **2** и **3**, так радикала и соединения с закрытой оболочкой **2** и **4** (Схема 1).

Выбор двухкомпонентной системы объясняется более простым синтезом соединений, являющихся нуклеофилом или электрофилом, в сравнении с бифункциональной структурой. При этом ожидалось, что нитрильная группа в структурах **3** и **4** является достаточно сильным основанием Льюиса для формирования галогенной связи с электрофильным иодом радикала **2**.

Тем не менее, получить сокристаллы не удалось, и если в случае системы двух радикалов **2** и **3** формируется аморфная фаза, то для системы из смеси **2** и **4** было получено две твердые фазы: отдельно для радикала **3** (Схема 2) и нуклеофила **4**.

Посредством рентгеноструктурного анализа было показано формирование короткого контакта в твердой фазе радикала **3** между атомами галогена и кислорода, а DFT-расчеты подтвердили

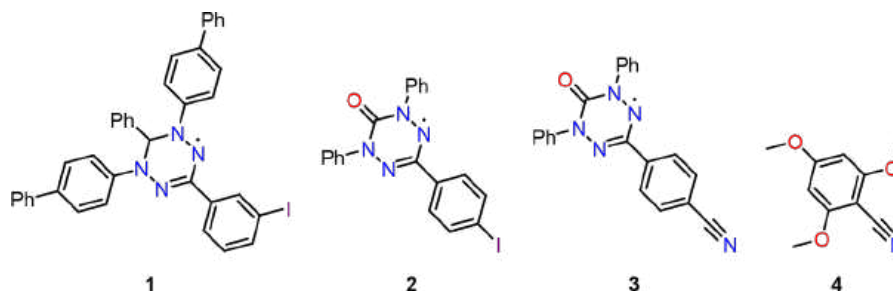


Схема 1. Структурные формулы используемых веществ

формирование невалентного взаимодействия – галогенной связи.

Таким образом, впервые было показано и доказано формирование галогенной связи между молекулами вердазильного радикала, что потенциально открывает новые возможности в кристаллохимическом дизайне новых чисто-органических магнитных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00077, <https://rscf.ru/project/22-73-00077/>.

### Список литературы

1. *Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding I // Topics in Current Chemistry. – Vol. 358.*
2. *Pang X. et al. Modulating crystal packing and magnetic properties of nitroxide free radicals by halogen bonding // Cryst. Growth Des. – 2013. – Vol. 13. – № 8. – P. 3739–3745.*

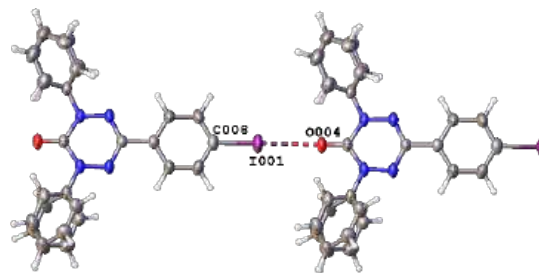


Схема 2. Кристаллическая упаковка радикала **3** в твердой фазе