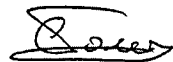


На правах рукописи



Толстикова Святослав Евгеньевич

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ПИРАЗОЛИЛ- И ИЗОКСАЗОЛИЛ-
ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ИМИДАЗОЛИН-1-ОКСИЛОВ**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук



Уфа – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения РАН

- Научный руководитель:** кандидат химических наук, в.н.с.
Третьяков Евгений Викторович
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор
Мустафин Ахат Газизьянович
- кандидат химических наук, с.н.с.
Спивак Анна Юльевна
- Ведущая организация** Учреждение Российской академии наук
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск)


Защита диссертации состоится «23» сентября 2009 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 002.062.01 при Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 141.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимии и катализа РАН.

Ваш отзыв, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 141, факс/тел. (347)2842750, e-mail: ink@anrb.ru.

Автореферат разослан 3 августа 2009 г.

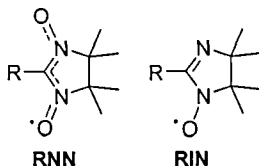
Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

 Г.Л. Шарипов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Среди широкого круга известных стабильных органических радикалов особое место занимают производные 2-имидазолинового ряда. Их отличает эффективная внутримолекулярная делокализация неспаренной электронной плотности по протяженному многоатомному парамагнитному фрагменту. Данный фрагмент способен выполнять мостиковую функцию при взаимодействии с парамагнитными ионами металлов, что представляет собой удобный способ молекулярной сборки гетероспиновых обменных кластеров с высокими энергиями обменного взаимодействия. В связи с этим нитронилнитроксилы (**RNN**) и иминонитроксилы (**RIN**) широко используются в дизайне гетероспиновых молекулярных магнетиков с высокими значениями критических температур. При этом актуальной проблемой становится разработка методик синтеза специальным образом сконструированных молекул **RNN** и **RIN**, инициирующих самосборку гетероспиновой обменно-связанной системы желаемого строения.

Одной из групп **RNN**, привлекающих в настоящее время повышенный интерес исследователей, служат спин-меченые пиразолы. Твердые фазы комплексов меди с ними демонстрируют необычные термомагнитные аномалии (скачки магнитного момента) и специфические механические эффекты (гигантская термострикция), в связи с чем получили специальное название “дышащих кристаллов”. Направленное расширение данной группы гетероспиновых комплексов, нацеленное на понимание присущих их природе магнитно-структурных корреляций, требовало разработки методик синтеза новых спин-меченых пиразолов определенного строения и их структурных аналогов.



Цель исследования состояла в направленном синтезе новой группы нитронил- и иминонитроксидов, способных при координации парамагнитными ионами металлов инициировать сборку гетероспиновых кластеров. Последовательные этапы достижения данной цели включали предварительное планирование структур парамагнитных лигандов, разработку методик синтеза азоллил- и оксазоллил-замещенных нитронил-, иминонитроксидов и комплексов с ними, поиск методик выращивания соединений в виде качественных монокристаллов, расшифровку их структуры и исследование магнитно-структурных корреляций.

Научная новизна работы. В ходе проведенного исследования разработаны методики синтеза 33 новых гетероциклических соединений, в том числе 16 новых нитроксидов 2-имидазолинового ряда. Для данной группы нитроксидов и 4 новых гетероспиновых комплексов были выращены монокристаллы, расшифрована их кристаллическая и молекулярная структура, для области 2-300 К исследована зависимость величины магнитного момента соединения от температуры.

На основе реакции 1,3-диполярного присоединения диазосоединений к алкинам разработаны два эффективных подхода к синтезу хелатообразующих моно- и бис(нитронилнитроксильных) производных *N*-незамещенного пиразола, с использованием которых впервые были получены симметричные бирадикалы: бис(3,5-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-3-оксид-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил))-1*H*-пиразол и 2,2'-(1,1'-диметил-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразол-4,4'-диил)бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол 3-оксид 1-оксил). Показано, что использование реакции 1,3-диполярного присоединения диазометана к 3,3-диэтоксипропину позволяет вести наработку пиразол-4-илзамещенных **RNN** и **RIN**, служащих предшественниками спин-меченых *N*-алкилпиразолов разнообразного строения, в том числе и нитронилнитроксильного бирадикала – 2,2'-(1,1'-(гекса-2,4-диин-1,6-диил)бис(1*H*-пиразол-4,1-диил))бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила). Рентгеноструктурное исследование кристаллов данного бирадикала обнаружило anomalно большой изгиб диацетиленового фрагмента.

На основе полученных хелатообразующих парамагнитных лигандов осуществлен синтез комплексов Cu(II), для которых доказана прямая координация парамагнитного фрагмента. Продемонстрировано, что реакция 2-(1*H*-пиразол-3-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила и 2-(1*H*-пиразол-3-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксила с ацетатом Cu(II) приводит к самосборке полиядерных комплексов. Найдено, что при реакции ацетата Cu(II) с этил 3-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-3-оксид-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)-1*H*-пиразол-5-карбоксилатом или этил 3-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-2-ил)-1*H*-пиразол-5-карбоксилатом парамагнитный лиганд подвергается трансформации, заключающейся в расщеплении сложноэфирной группы.

Впервые получены изоксазол-замещенные **RNN**, которые служат дезалкилированными топологами спин-меченого 1-метилпиразола.

Практическая значимость. В рамках единого подхода, заключающегося в применении в качестве ключевой реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазоалканов к тройной связи, разработаны методики синтеза новых пиразол-замещенных нитроксидов 2-имидазолинового ряда и оригинальные методики получения ранее неизвестных полиядерных

комплексов Cu(II) с хелатообразующими спин-мечеными пиразолами. Предложенные методики могут быть полезны исследователям, работающим в области дизайна гетероспиновых систем. Результаты рентгеноструктурного исследования новых нитроксидов и гетероспиновых комплексов вошли в активно используемую научной общественностью Кембриджскую базу структурных данных (КБСД). Спин-меченые изоксазолы были использованы при синтезе новых молекулярных магнетиков.

Личный вклад соискателя. Весь объём экспериментальных исследований по разработке методик синтеза новых соединений, их идентификации, выращиванию монокристаллов, подготовке экспериментальных образцов для физико-химических измерений выполнен лично соискателем. Автор участвовал также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005; Уфа, 2007; Екатеринбург, 2008), Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006; Екатеринбург, 2008), Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2005, 2006, 2007, 2008), I Российско-японском семинаре по молекулярным магнетикам (Новосибирск, 2007), Международной конференции по нитроксильным радикалам SPIN (Новосибирск, 2005; Анкона, Италия 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в отечественных и международных научных журналах и 14 тезисов в материалах конференций.

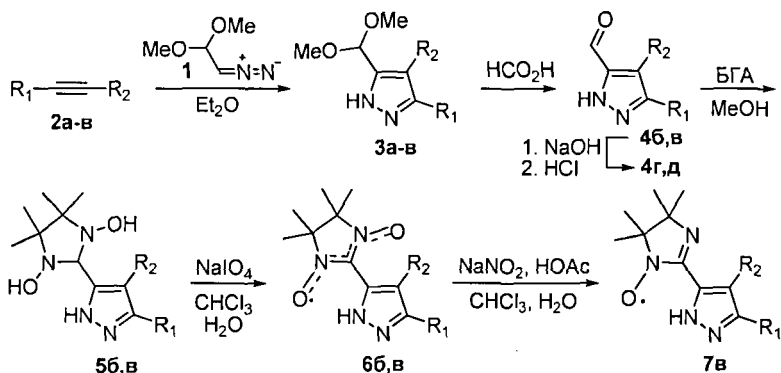
Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 106 страницах, содержит 57 рисунков, 4 таблицы и 42 схемы. Список литературы включает 98 наименований.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ МТЦ СО РАН (тема "Дизайн молекулярных магнетиков", номер госрегистрации 01-2004-12-991 (2004-2006 гг.) и 01.2.007-02991 (2007-2009 гг.)), при финансовой поддержке РФФИ (гранты 05-03-32305, 06-03-04000, 06-03-08004, 06-03-32157, 08-03-00025, 08-03-00038), Совета по грантам Президента РФ (НШ-4821.2006.3, НШ-1213.2008.3) и грантов СО РАН.

Основное содержание работы

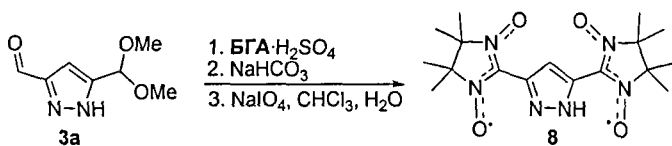
Нитроксильные производные *N*-незамещенного пиразола

Синтез целевых хелатообразующих пиразолил-замещенных нитронил- и иминонитроксилов был успешно реализован в варианте многостадийной схемы, первым этапом которой служила реакция 1,3-диполярного присоединения 2,2-диметокси-1-дiazоэтана **1** к тройной связи пропиоля **2a** или этиловых эфиров ацетилендикарбоновой **2б** и пропиоловой **2в** кислот.



- (а) $R^1 = CHO, R^2 = H$; (б) $R^1 = R^2 = CO_2Et$; (в) $R^1 = CO_2Et, R^2 = H$;
 (г) $R^1 = R^2 = CO_2H$; (д) $R^1 = CO_2H, R^2 = H$.

Взаимодействие diazoэтана **1** с пропиоловым альдегидом **2a** или этилпропиолатом **2в** проходило региоселективно, давая с выходом 82% ацеталь 3-формилпиразола **3a**, или альдегидоэфир **4в** с выходом 60% после проведенного one-pot гидролиза ацетала **3в**. Щелочной гидролиз эфира **4в** приводил к альдегидокислоте **4д**. Взаимодействие diazoэтана **1** с диэтилацетилендикарбоксилатом **2б** проходило с образованием продукта присоединения, который без выделения гидролизовали в альдегидодиэфир **4б**. Омыление диэфира **4б** давало дикарбоновую кислоту **4г**. При конденсации альдегидов **3a** и **4б,в** с 2,3-бисгидроксиамино-2,3-диметилбутаном (БГА) в MeOH или его сульфатом в H₂O образовывались 1,3-дигидроксиимидазолидины, которые окисляли в радикалы **6б,в**, **8** действием NaIO₄ в двухфазной системе CHCl₃-вода. Восстановление нитронилнитроксила **6в** действием NaNO₂ давало иминонитроксильное производное **7в** с выходом 68%.



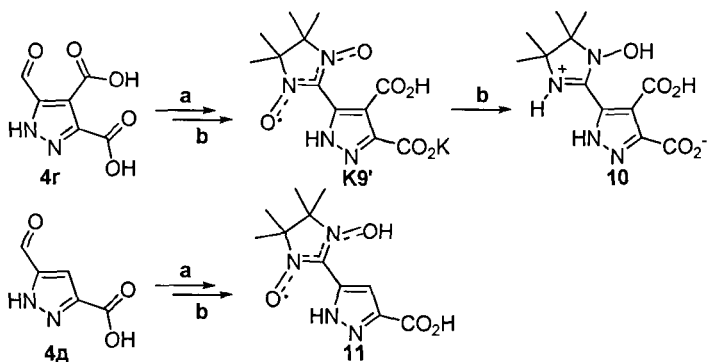
При синтезе радикалов **6в** и **8** использование расчетного мольного соотношения *один фрагмент 1,3-дигидроксиимидазолидина*/NaIO₄ равного 1/1.5 не приводило к получению целевых соединений. Было установлено, что наибольший выход достигается при совместном использовании окислителей кислорода воздуха и NaIO₄ при мольном соотношении последнего на *один фрагмент 1,3-дигидроксиимидазолидина* равного 0.6/1 для **6в** и 0.8/1 для **8**.

Нитроксилы **6в**, **7в** и **8** были получены в виде монокристаллов, что позволило подтвердить их строение методом РСА. По данным магнетохимических измерений величины эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для **6в** и **7в**, равные 1.73 М.Б. и 2.41 М.Б. для **8** (77-300 К), хорошо согласуются с теоретическими значениями для моно- (1.73 М.Б.) и бирадикалов (2.45 М.Б.). Строение маслообразного **6б** подтвердило рентгеноструктурное исследование его предшественника **5б**.

Замена системы NaIO₄/CHCl₃-вода в процессе окисления аддукта **5б** на PbO₂/MeOH или Ni₂O₃/MeOH привела к образованию комплексов состава Pb₃O₂(**6б'**)₂ и Ni(**6б'**)₂·2H₂O, соответственно (**6б'** – депротонированный **6б**). Образование данных комплексов, несомненно, провоцирует строение молекулы **6б**, благоприятное образованию хелатов. Можно полагать, что окисление 1,3-дигидроксиимидазолидинов определенного строения оксидами переходных металлов в высоких степенях окисления может служить одним из синтетических приемов для получения координационных соединений.

Образование свинцовых комплексов оказалось полезным и при разработке синтеза спин-меченых пиразолкарбоновых кислот, которые не удалось получить по схеме, включающей конденсацию БГА с альдегидами **4г,д**, поскольку последние обладают крайне низкой растворимостью в H₂O, MeOH, EtOH, TГФ.

Напротив, растворы калиевых солей кислот **4г,д** быстро реагировали с сульфатом БГА в водном метаноле с образованием соответствующих 1,3-дигидроксиимидазолидиновых производных. Их окисление действием PbO₂ в MeOH давало свинцовые комплексы депротонированных спин-меченых пиразолкарбоновых кислот. После обработки соответствующего комплекса раствором H₂SO₄ в EtOH была получена монокалиевая соль **К9'**. Попытки же выделения дикислоты **9** показали, что она самопроизвольно диспропорционирует; один из продуктов диспропорционирования – цвиттер-ион **10** был выделен и охарактеризован методом РСА.



а) 1. KOH, 2. БГА·H₂SO₄, MeOH, H₂O; 3. PbO₂, MeOH; б) H₂SO₄, EtOH

В отличие от **9**, нитроксил **11** стабилен и его удавалось получать с выходами 40–45% в виде гидрата **11**·H₂O. По данным РСА твердая фаза **11**·H₂O состоит из лент, образованных системой множественных Н-связей (Рис. 1).

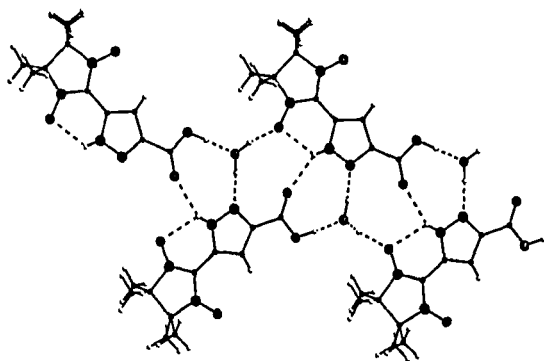
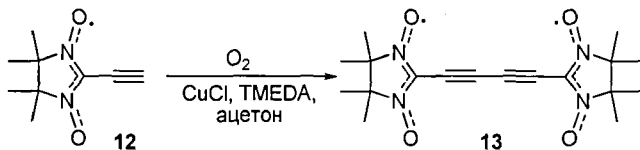


Рис. 1. Фрагмент структуры **11**·H₂O.

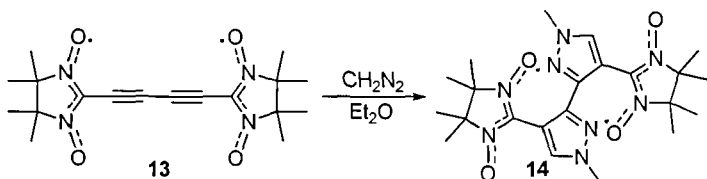
Значение $\mu_{эфф}$ для **11**·H₂O равно в интервале температуры 77–300 К 1.734(2) М.Б., что соответствует величине чисто электронного теоретического значения магнитного момента для свободных монорадикалов ($g=2.00$).

Рассмотренные выше возможности синтеза спин-меченых пиразолов дает использование реакции 1,3-диполярного присоединения на стадии сборки формилпиразольного цикла. Возможен и другой путь, в котором сборка пиразольного заместителя осуществляется на финальной стадии синтетической цепочки. Для его реализации был предварительно

синтезирован бирадикал **13** с жестким диновым связующим фрагментом путем окислительной димеризации нитроксила **12** в системе (O₂, CuCl, TMEDA)/ацетон; выход **13** составил 60%. Строение **13** доказано методом РСА. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для бирадикала **13** хорошо описывается известным уравнением Блинни-Бауэрса с параметрами $J = -103.6$ К, $zJ' = 22.6$ К.



Взаимодействие бирадикала **13** с избытком диазометана в эфирном растворе при 0 °С дало по данным РСА продукт **14**. Таким образом, в данном превращении вслед за реакцией 1,3-диполярного присоединения протекал процесс метилирования пиразольных циклов.

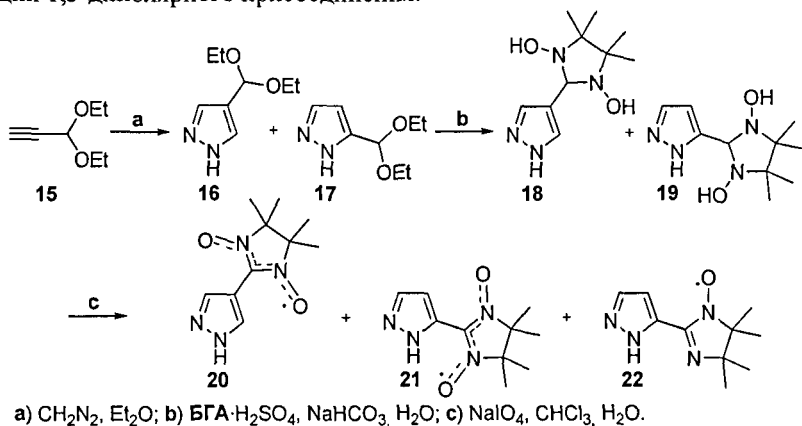


Нитроксильные производные *N*-замещенного пиразола

Для семейства комплексов Cu(hfac)₂ с 1-алкилпиразол-4-ил-замещенными нитронилнитроксилами (**R4pzNN**) описаны специфические магнитные аномалии, сходные по характеру температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ со спиновыми переходами [1]. Твердые фазы этих комплексов представляют собой гетероспиновые 1-D полимеры с мотивом цепочки "голова-голова" или "голова-хвост", возникающими в результате мостиковой координации **R4pzNN** посредством атома О одной из групп >N-O и атома N пиразольного цикла. Для систематического исследования обнаруженного явления необходимо было создать серию пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов, несущих различные заместители R при атоме азота пиразольного цикла. Эффективным путем получения такой серии могло бы быть алкилирование спин-меченого пиразола **20**. Несмотря на то, что в литературе уже описано это соединение, мы разработали более удобный

1. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф. Неклассические спиновые переходы. // Журн. структ. химии. – 2002. – С. 163-179.

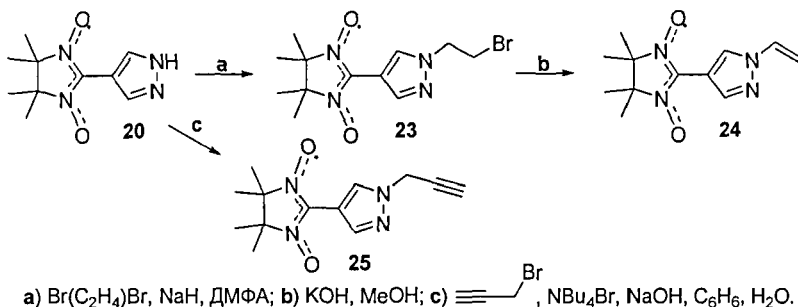
метод синтеза нитроксила в рамках единой стратегии, основанной на реакции 1,3-диполярного присоединения.



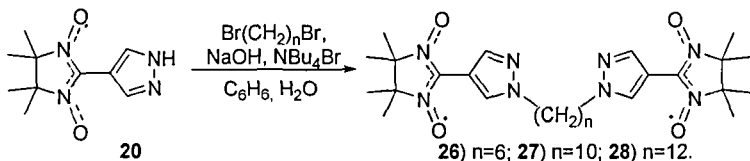
Для сборки пиразольного цикла в реакцию с $\text{CH}_2=\text{N}_2$ вводили диэтоксипропин **15**. При комнатной температуре в Et_2O в присутствии избытка $\text{CH}_2=\text{N}_2$ реакция протекала в течение нескольких дней и приводила к образованию густого маслообразного продукта, который, по данным спектроскопии ЯМР, представлял сложную смесь продуктов, содержащую ацетали **16** и **17**. Попытки разделить смесь ацеталей или выделить из продукта гидролиза смеси пиразол-4-карбальдегид оказались безуспешными. По этой причине продукт вводили в конденсацию с $\text{БГА} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с целью получения изомерных 1,3-дигидроксиимидазолидинов **18** и **19**, которые без выделения окисляли NaIO_4 . Образующаяся смесь уже поддавалась хроматографическому разделению, и из неё достаточно легко были выделены нитроксилы **20** и **21**. Данная методика синтеза надежна, легко масштабируема и позволяет получать **20** с выходом 25% и **21** с выходом 6% в расчете на исходный ацеталь **15**.

Доступность **20** позволила ввести его в качестве исходного для получения новых аналогов R4pzNN , обладающих бромэтильным, винильным или пропаргильным заместителем при атоме азота пиразольного цикла. Взаимодействие натриевой соли соединения **20** с 1,2-дибромэтаном в сухом ДМФА приводило к образованию нитроксила **23** с выходом 67%. Полученное бромпроизводное **23** в ходе реакции дегидробромирования в смеси KOH и метанола при кипячении давало винилпиразол **24**, который после очистки на хроматографической колонке с SiO_2 был выделен с выходом 37%. Оба радикала **23** и **24** были получены в виде качественных кристаллов, что позволило провести их рентгеноструктурное исследование.

Пропаргильное производное **25** было получено с выходом 47% в результате реакции алкилирования нитронилнитроксила **20** пропаргилбромидом в условиях межфазного катализа.



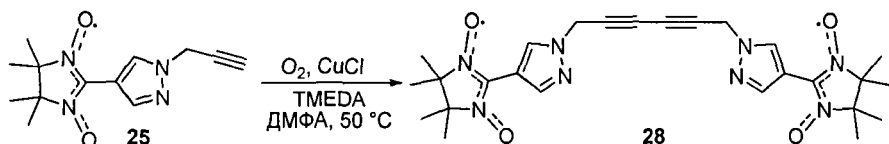
Как было упомянуто выше, реакция $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 1-алкилпиразол-4-ил-замещенными нитронилнитроксилами (**R4pzNN**) дает цепочечные комплексы с уникальными магнитными свойствами. С целью увеличения размерности таких комплексов, возникла идея прошить цепи полиметиленовыми фрагментами. Для этого было проведено предварительное структурное моделирование возможных упаковок, в результате чего, в качестве бирадикалов были выбраны производные **26** – **28**. Эти бирадикалы были получены в ходе реакции алкилирования монаорадикала **20** действием 1,6-дибромгексана, 1,10-дибромдекана и 1,12-дибромдодекана в двухфазной системе (водная щелочь, бензол) в присутствии катализатора фазового переноса $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$. Выход соответствующих соединений **26**, **27**, **28** составил 51%, 49% и 42%.



Все три бирадикала **26**, **27** и **28** получены в виде кристаллов синего цвета, в которых по данным магнетохимических измерений реализуются слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

Взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с вышеуказанными бирадикалами позволило получить гетероспиновые полимерные комплексы, в твердой фазе которых присутствуют гетероспиновые цепи аналогичные исследованным ранее в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2[\text{R4pzNN}]$. При этом, было обнаружено, что эффект

стереохимической нежесткости в каркасном $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2$ (**26**) и слоисто-полимерных $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2$ (**27**) и $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2$ (**28**) $\}[\text{Cu}(\text{hfac})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]$ перемещается с координационных узлов на полиметиленовые фрагменты бирадикалов. По этой причине возникла необходимость в бирадикале аналогичном **26**, но содержащим более «жесткий» связующий фрагмент. Бирадикал **28**, отвечающий этому требованию был получен окислительной димеризацией алкина **25** под действием кислорода в присутствии CuCl и N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (TMEDA).



Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что бирадикалу **28** свойственен достаточно редкий факт значительного изгиба диацетиленового фрагмента в твердой фазе (Рис. 2).

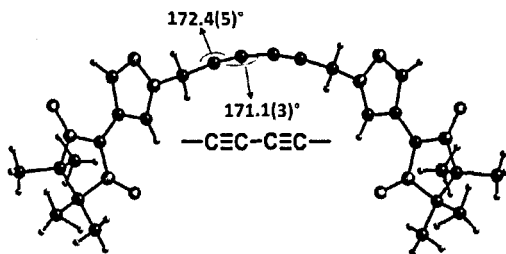


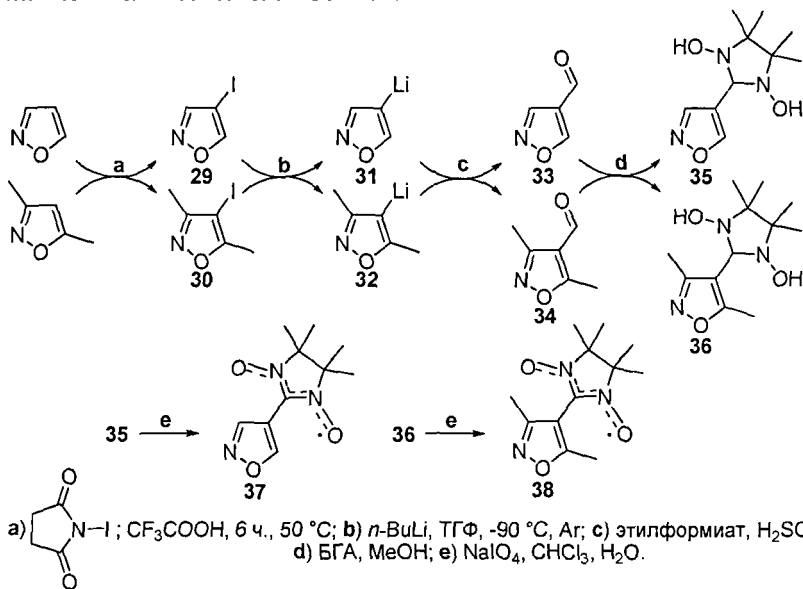
Рис. 2. Структура молекулы **28**.

Экспериментальная величина $\mu_{\text{эфф}}$ для **28** хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 2.45 М.Б. для двух слабозаимодействующих парамагнитных центров со спином $S=1/2$ и $g=2$.

Новый класс спин-меченых азолов – изоксазоллил-замещенные нитронилнитроксилы

Вариация алкильного заместителя в R4pzNN оказывает существенное влияние на температуру и характер спинового перехода в комплексах состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{R4pzNN})$. Наиболее резкие изменения значений $\mu_{\text{эфф}}$ наблюдались в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{R4pzNN})$ при $\text{R} = \text{Me}$, Et , при увеличении же алкильного заместителя спиновый переход как бы “размывался”. По этой причине было крайне интересно исследовать свойства $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{R4pzNN})$ с $\text{R} = \text{H}$. Однако простое удаление алкильной

группы приводит к **H4pzNN**, который в отличие от **R4pzNN** способен образовывать водородные связи, что в корне меняет структуру образуемых им комплексов. По этой причине, необходимо было не только удалить алкильный заместитель, но и заменить фрагмент NH на атом O, т.е. перейти к спин-меченым изоксазолам **37** и **38**.



Нитроксилы **37** и **38** были синтезированы с использованием единого подхода, основанного на получении формилизоксазолов, исходя из соответствующих изоксазола и 3,5-диметилизоксазола. Так, взаимодействие йодсукцинимида и изоксазолов в трифторуксусной кислоте приводило к образованию 4-йодизоксазолов **29** и **30**. Последующая реакция литирования йодпроизводных с $n\text{-BuLi}$ давала литийизоксазолы **31** и **32**, к которым прибавляли этилформиат, а затем разбавленную серную кислоту. Полученные формилизоксазолы **33** и **34** вводили в реакцию конденсации с БГА, образующиеся при этом 1,3-дигидроимидазолидины **35** и **36** окисляли NaIO_4 . После перекристаллизации из смеси CH_2Cl_2 - n -гептан нитронилнитроксилы **37** и **38** были получены в виде монокристаллов с выходами 17% (из расчета на **29**) и 85% соответственно. Изучение магнитных свойств **37** показало наличие слабых обменных взаимодействий антиферромагнитного характера между неспаренными электронами парамагнитных центров (Рис. 3). В случае соединения **38**, уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ начинается при более высоких температурах, что указывает на реализацию в твердом **38** сильного АФ обмена.

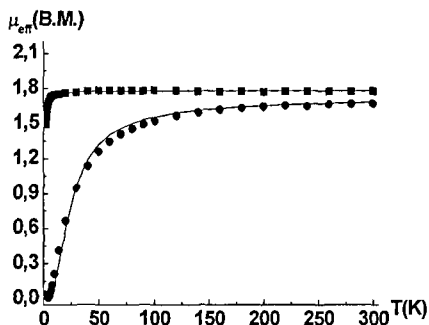
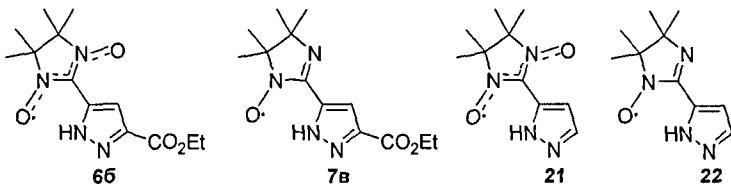


Рис. 3. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ для соединений 37 (■) и 38 (●); сплошные линии – теоретические кривые.

Комплексы меди(II) на основе полученных лигандов

К настоящему времени доступен широкий круг спин-меченых пиразолов с которыми получены разнолигандные комплексы гексафторацетилацетонатов и полиядерных пивалатов металлов. В то же время примеры хелатных соединений с депротонированными спин-мечеными производными пиразола крайне малочисленны: синтезированы и описаны лишь два комплекса серебра $[\text{Ag}(\mathbf{22})_6]$, $[\text{Ag}(\text{pzbisIN})_n]$ [2] и два комплекса никеля $[\text{Ni}_3(\mathbf{21})_6]$ и $[\text{Ni}_3(\mathbf{22})_6]$ [3]. Нами на основе лигандов **66**, **21**, и **22** были синтезированы первые медные комплексы с заряженными спин-мечеными пиразолами.



Реакция **21** и **22** с ацетатом Cu(II) приводила к самосборке тетраядерного комплекса $\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\mathbf{21}')_2$ и биядерного $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mathbf{22}')_2$, соответственно, в которых **21'** и **22'** выполняют тридентатную мостиково-

2. Yamada S., Ishida T., Nogami T. Supramolecular Triangular and Linear Arrays of Metal-Radical Solids Using Pyrazolato-Silver(I) Motifs. // Dalton Trans. – 2004. – P. 898-903.
3. Yamada S., Yasui M., Nogami T., Ishida T. Self-assembled Meso-helicates of Linear Trinuclear Nickel(II)-radical Complexes with Triple Pyrazolate Bridges. // Dalton Trans. - 2006. – P. 1622-1626.

циклическую функцию, связывая два атома Cu (где **21'** и **22'** – депротонированные **21** и **22**) (Рис. 4).

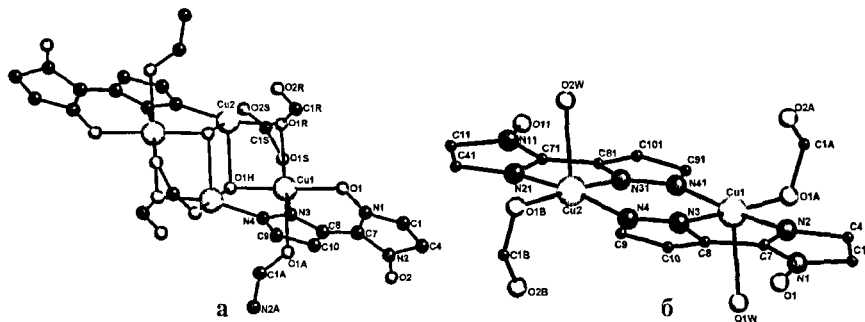


Рис. 4. Строение молекул $\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\mathbf{21}')_2$ (а) и $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mathbf{22}')_2$ (б).

Различия магнитных свойств данных комплексов обусловлены характером внутримолекулярных обменных взаимодействий. Магнитное поведение $\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\mathbf{21}')_2$ предопределяют доминирующие обменные взаимодействия антиферромагнитного характера, что подтвердили и результаты квантовохимического анализа каналов обменного взаимодействия. Магнитные свойства $\text{Cu}_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mathbf{22}')_2$ отражают конкуренцию антиферромагнитного и ферромагнитного вкладов, последний из которых обусловлен взаимодействием электронов в обменных каналах $\text{Cu}(\text{II}) \leftarrow \text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{O}$.

Реакция ацетата $\text{Cu}(\text{II})$ с **6б** или **7в** приводила к образованию биядерных комплексов $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mathbf{6б}'')_2 \cdot 2\text{DMF}$ и $\text{Cu}_2(\text{DMF})_2(\mathbf{7в}'')_2$, в которых **6б''** и **7в''** представляют собой продукты трансформации исходных нитроксидов (Рис. 5). Структура комплекса с нитронилнитроксидом **6б** указывает на то, что в ходе реакции происходит каскадный процесс, включающий расщепление связи $\text{O}-\text{Et}$ в сложноэфирной группе лиганда и последующее формирование 5-членного металлоцикла за счет координации атома O депротонированной карбоксильной группы и атома N пиразольного фрагмента. Магнитное поведение гетероспинового комплекса $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mathbf{6б}'')_2 \cdot 2\text{DMF}$ предопределяют доминирующие обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

Взаимодействие лиганда **7в** с ацетатом $\text{Cu}(\text{II})$ подтвердило общность каскадного процесса для данного круга производных. В ходе реакции происходило депротонирование **7в**, разрыв сложноэфирной связи $\text{C}-\text{O}$, и, кроме того, иминонитроксильный фрагмент восстанавливался до оксоамидинового. В результате образовывался комплекс $\text{Cu}_2(\text{DMF})_2(\mathbf{7в}'')_2$, строение которого аналогично $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mathbf{6б}'')_2 \cdot 2\text{DMF}$ с той разницей, что

аксиальную позицию в квадратно-пирамидальном окружении каждого из атомов меди занимают атомы О молекул ДМФА.

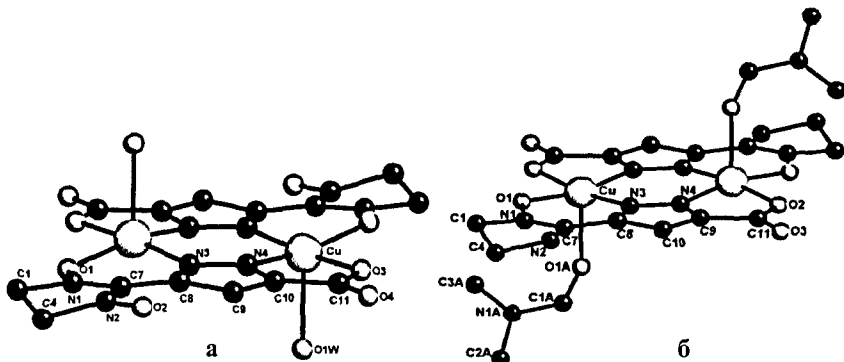


Рис. 5. Строение молекул $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(66'')_2 \cdot 2\text{DMF}$ (а) и $\text{Cu}_2(\text{DMF})_2(7\text{в}'')_2$ (б).

Результаты и выводы

1. Разработан синтез 33 новых гетероциклических соединений, в том числе 16 2-замещенных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов, и 4 гетероспиновых комплексов Cu(II) со стабильными радикалами. Для синтезированных нитроксилов и гетероспиновых комплексов выращены монокристаллы, установлена молекулярная и кристаллическая структура и измерены магнитные свойства.
2. Результаты проведенного исследования продемонстрировали высокую эффективность реакций 1,3-диполярного присоединения, использованных при синтезе новой группы пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов и их предшественников.
3. Разработаны методики получения нитронилнитроксильных бирадикалов с мостиковым диацетиленовым фрагментом – 2,2'-(бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол 3-оксид 1-оксила) и 2,2'-(1,1'-(гекса-2,4-диин-1,6-диил)бис(1*H*-пиразол-4,1-диил)бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила)). Рентгеноструктурное исследование соединений обнаружило anomalно большой изгиб диацетиленового фрагмента в твердой фазе пиразолил-замещенного производного.
4. Разработан и осуществлен синтез первых изоксазолил-замещенных нитронилнитроксилов.
5. Разработаны методики синтеза нитронилнитроксильных пиразолил-замещенных бирадикалов с $(-\text{CH}_2-)_n$ связующими звеньями, изучение гетероспиновых комплексов Cu(II) с которыми позволило выявить эффект перемещения стереохимической нежесткости с координационных узлов на полиметиленовые фрагменты.

6. Установлено, что взаимодействие ацетата меди с *N*-незамещенными хелатообразующими спин-мечеными пиразолами приводит к образованию полиядерных комплексов. Найдено, что нитроксилы, содержащие сложноэфирную группу, в ходе реакции подвергаются трансформации вследствие расщепления сложноэфирной связи.

Основные публикации по теме диссертации

1. Третьяков Е.В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения в синтезе пиразолил-замещенных нитронилнитроксидов. // Изв. АН, Сер. хим. – 2005. - № 9. – С. 2105-2116.
2. Романенко Г.В., Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Фокин С.В., Икорский В.Н., Овчаренко В.И. Перемещение стереохимической нежесткости с координационных узлов на полиметиленовые фрагменты в гетероспиновых комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитронилнитроксильными бирадикалами. // Изв. АН, Сер. хим. - 2007. - № 9. – С. 1728-1737.
3. Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Gorelik E.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. Copper(II) complexes with pyrazolyl-substituted nitronyl and imino nitroxides. // Polyhedron – 2008. – V. 27. – 8. – P. 739-749.
4. Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Стась Д.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Бирадикал с «нелинейным» диацетиленовым фрагментом. // Изв. АН, Сер. хим. – 2008. - № 2. – С. 385-390.
5. Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Овчаренко В.И. Синтез моно- и бис(нитронилнитроксильных) производных 1*H*-пиразола. // VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии: Тез. докл. – Казань, 2005. – С. 256.
6. Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. New Spin Labeled Pyrazoles. // 4th International Conference on Nitroxide Radicals: Synthesis, Properties and Implications of Nitroxides: Abstract. – Novosibirsk, 2005. – P. 106.
7. Толстиков С.Е. Высокосимметричные парамагнитные лиганды. // XLIII Международная научная студенческая конференция: Тез. докл. – Новосибирск, 2005. – С. 18.
8. Толстиков С.Е. Пиразолил-замещенные моно- и бис(нитронилнитроксилы). // XLIV Международная научная студенческая конференция: Тез. докл. – Новосибирск, 2006. – С. 3.
9. Третьяков Е.В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В., Фокин С.В., Икорский В.Н., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. Симметричные пиразолил-замещенные моно- и бис(нитронилнитроксилы). // III Международная

- конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тез. Докл. – Иваново, 2006. – С. 76.
10. *Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И.* Магнитные свойства комплексов Cu(II) с пиразол-3(5)-ил-замещенными нитроксилами. // III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тез. докл. – Иваново, 2006. – С. 13.
 11. *Романенко Г.В., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И.* Новые гетероспиновые высокоразмерные системы. // III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тез. Докл. – Иваново, 2006. – С. 15.
 12. *Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Fokin S.V., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z.* Nitronyl nitroxide biradicals in design of heterospin systems. // 1st Russian-Japanese Workshop "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices": Abstract. – Novosibirsk, 2007. – P. 106.
 13. *Толстиков С.Е.* Перемещение стереохимической нежесткости с координационных узлов на полиметиленовые фрагменты в гетероспиновых комплексах Cu(hfac)₂ с нитронилнитроксильными бирадикалами. // XLV Международная научная студенческая конференция: Тез. докл. – Новосибирск, 2007. – С. 22.
 14. *Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Горелик Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.* Каскадные реакции нитронил- и иминонитроксилов с ацетатом меди. // X Молодежная научная школа-конференция по органической химии: Тез. докл. – Уфа, 2007. – С. 62.
 15. *Толстиков С.Е.* Медные комплексы с пиразолил-замещенными нитронил- и иминонитроксилами. // XLVI Международная научная студенческая конференция: Тез. докл. – Новосибирск, 2008. – С. 5.
 16. *Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I.* Nitronyl Nitroxides with Diacetylene Fragment. // 5th International Conference on Nitroxide Radicals: Abstract. – Ancona, Italy, 2008. – P. 54.
 17. *Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.* Комплексы Cu(II) со спин-мечеными пиразолами. // IV Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тез. докл. – Екатеринбург, 2008. – С. 112.
 18. *Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.* Жесткий нитронилнитроксильный бирадикал. Синтез, структура и магнитные свойства 2,2'-(бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила) // XI Молодежная конференция по органической химии: Тез. докл. – Екатеринбург, 2008. – С. 16.

Подписано к печати 29 июня 2009 г.
Тираж 100 экз. Заказ № 863.
Отпечатано "Документ-Сервис", 630090,
Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 335-66-00