

Исследование $\text{S}_\text{N}^\text{F}$ - подхода для получения функционализированных нитронилнитроксилов

Павел Федюшин,¹ Лариса Гурская,¹ Елена Пантелеева,^{1,2} Борислав Кощев,¹ Александр Максимов,¹ Татьяна В. Рыбалова,^{1,2} Елена Зайцева,^{1,2} Евгений Третьяков^{1,2}*

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, пр. Академика Лаврентьева, д.9, Новосибирск, 630090, Россия.

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск 630090, Россия

E-mail: tret'yakov@nioch.nsc.ru

Аннотация: Установлено, что литиевое производное 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила вступает в реакцию с перфторароматическими соединениями, в результате чего образуются продукты замещения атома фтора, а именно фторированные арил(гетарил)-замещенные нитронилнитроксилов. В результате реакций с участием перфторбензола и перфторпиридина получены фторированные нитроксилов с удовлетворительными выходами (25–60%), однако в случае перфторбифенила выход был низким (~5%). Молекулярное и кристаллическое строение полученных нитронилнитроксилов установлено с помощью РСА их монокристаллов, радикальная природа подтверждена данными ЭПР.

Ключевые слова: нуклеофильное замещение фторированных аренов и гетероаренов; нитронилнитроксилов; рентгеноструктурный анализ.

Введение:

Органические соединения с открытой электронной оболочкой (или Парамагнитные органические соединения) благодаря разнообразию их молекулярного дизайна, структурной гибкости и технологическим характеристикам являются перспективными компонентами для электронных и спиновых устройств нового поколения [1]. На протяжении нескольких последних десятилетий замещенные нитроксильные радикалы ($\text{R}-\text{NN}$) широко использовались в качестве органических носителей неспаренного электрона, что позволило открыть материалы с уникальными спин-связанными свойствами, такие как полностью органические электромагнитные переключатели [2], ферромагниты и ферримагниты [1], магниты с отрицательным магнитным сопротивлением [3] и магнитные полимеры на основе графена [4].

Как правило, нитронилнитроксилов получают путем конденсации бис-гидроксиламинов с различными альдегидами (или полиальдегидами) с последующим окислением соответствующих 1,4-дигидроксиимидазолидинов [5]. Тем не менее, реакции ароматических

альдегидов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители, иногда оказываются безуспешными [5b, 6], что, возможно, происходит ввиду малой устойчивости продуктов конденсации. Прямое введение NN группы в органические структуры с использованием незамещенных в положении 2 (H–NN) нитронилнитроксилов в качестве синтетической единицы является альтернативным перспективным способом получить доступ к разнообразным радикальным производным R–NN. За всю историю химии нитронилнитроксилов проведено множество успешных нуклеофильных реакций и реакций кросс-сочетания металлорганических производных M–NN и различных электрофилов для получения функционализированных R–NN [7, 8]. Особенно результативным при получении функционализированных нитронилнитроксилов оказалось использование парамагнитного производного лития Li–NN (Схема 1) [9].

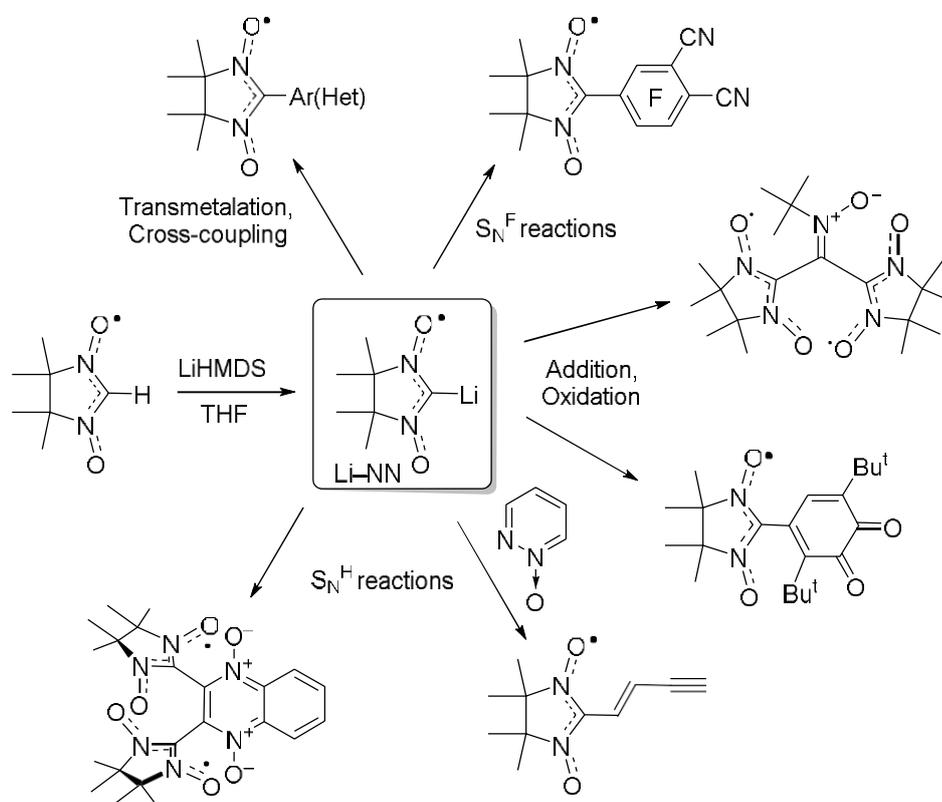


Схема 1. Применение производного лития Li–NN в синтезе.

Ранее мы сообщили о возможности замещения атомов фтора в перфторбензонитриле и перфторфталонитриле под действием Li–NN и, таким образом, о получении цианотетрафторфенил- и диганотрифторфенилзамещенных нитронилнитроксилов [10, 11]. В данной работе исследована возможность использования данной реакции для получения различных полифторированных функционально-замещенных аренов и гетаренов.

Результаты и обсуждение

Для проведения реакций Li–NN генерировали действием гексаметилдисилазана лития (LiHMDS) на H–NN при $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в тетрагидрофуране (ТГФ; Схема 1) [12] и обрабатывали соответствующим перфторароматическим соединением. После относительно короткого периода (4 ч) получали смесь соединений (контроль по ТСХ), из которой целевые продукты замещения атома фтора – соответственно замещенные нитронилнитроксиды **1–4**, выделяли с помощью колоночной хроматографии с последующей кристаллизацией (Схема 2).

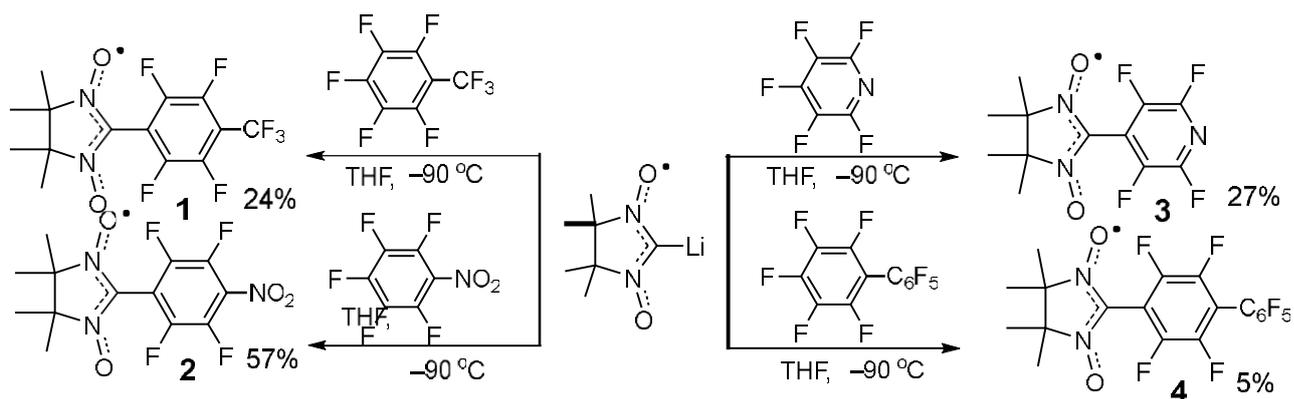
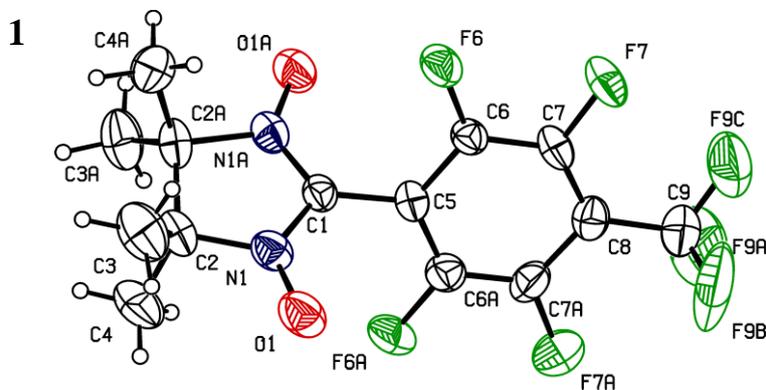


Схема 2. Синтез замещенных нитронилнитроксидов **1–4**.

Строение всех нитронилнитроксидов определено методом монокристаллической дифрактометрии (Рис. 1). Избранные геометрические параметры веществ **1–4** изображены в Таблице 1, из которой следует, что длина связей и углы между связями в этих нитронилнитроксиде находятся в пределах статистических значений [13]; длины связей C–N и N–O в парамагнитном фрагменте – среднестатистические [7]. Двугранные углы между плоскостями нитронилнитроксиде и ароматических фрагментов находятся в пределах $57\text{--}70^{\circ}$.



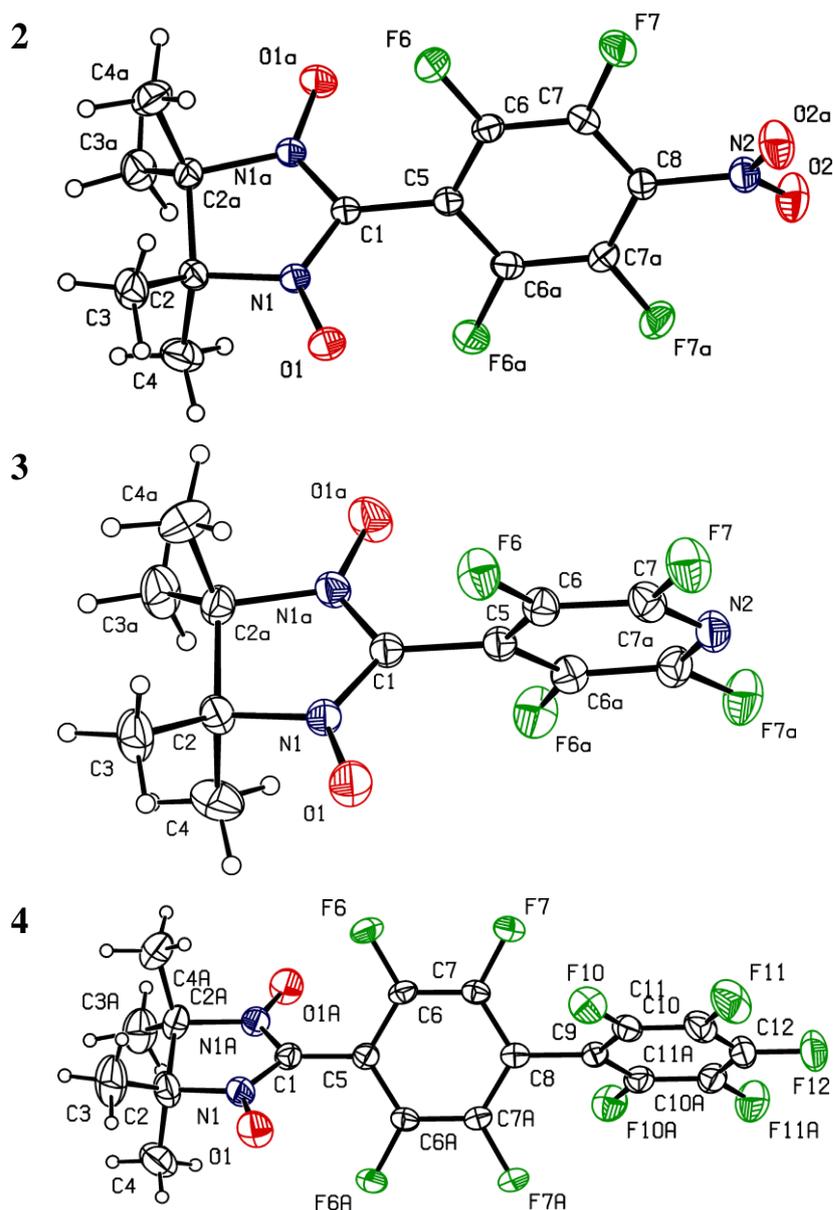


Рисунок 1. Молекулярное строение (ORTEP диаграмма с 30% эллиптической вероятностью) и нумерация атомов нитронилнитроксилов **1–4**.

Таблица 1. Избранные геометрические параметры соединений **1–4**.

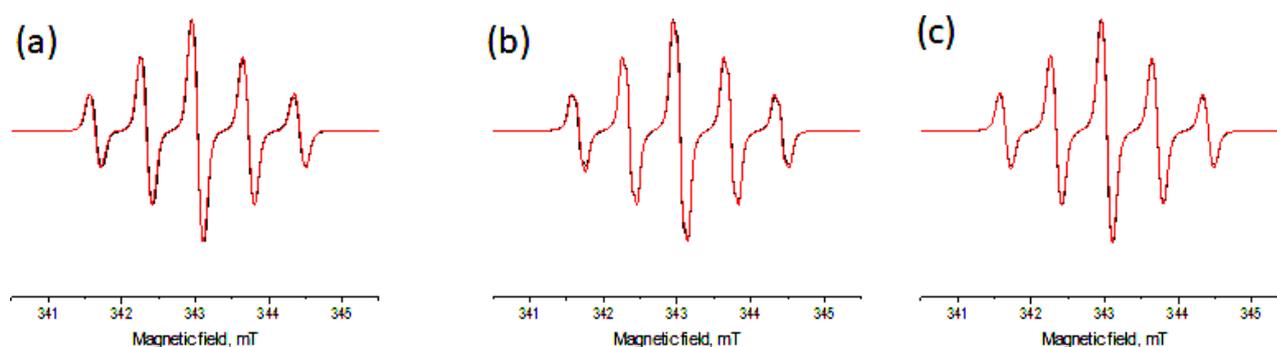
Связи (Å)	1	2	3	4
O1–N1	1.255(8)	1.275(2)	1.276(2)	1.266(4)
O1a–N1a	1.272(8)	1.275(2)*	1.276(2)*	1.277(4)
N1–C1	1.362(8)	1.336(2)	1.337(2)	1.339(5)
N1a–C1	1.319(8)	1.336(2)	1.337(2)	1.338(5)
N1–C2	1.490(9)	1.506(2)	1.504(2)	1.515(5)
N1a–C2a	1.528(9)	1.506(2)*	1.504(2)*	1.501(5)
C2–C2a	1.586(9)	1.573(3)	1.546(2)	1.571(6)
C1–C5	1.456(9)	1.470(3)	1.469(3)	1.465(5)
O1–N1–C1	124.3(6)	125.9(2)	126.2(1)	125.5(3)
O1–N1–C2	122.4(5)	122.1(1)	123.1(1)	123.2(3)

C1-N1-C2	113.3(5)	111.8(2)	110.2(1)	110.8(3)
O1a-N1a-C1	125.1(5)	125.9(2)*	126.2(1)*	125.9(3)
O1a-N1a-C2a	121.4(5)	122.1(1)*	123.1(1)*	122.6(3)
C1-N1a-C2a	113.5(5)	111.8(2)*	110.2(1)*	111.3(3)
N1-C1-N1a	109.7(5)	110.9(2)	110.7(2)	110.6(3)
α^{**}	57(1)	70.3(2)	69.9(2)	60.4(6)

*Молекулы расположены на оси второго порядка, таким образом, длины связей одинаковы.

** Угол между плоскостями для фрагмента нитронилнитроксила и ароматического заместителя.

Спектры ЭПР для разбавленных, не содержащих кислорода растворов веществ **1–4** в хлороформе ($\sim 10^{-4}$ М) являются квинтетами триплетов, $g = 2.0060(1)$ (Рисунок 2а-е). В случае вещества **4** зарегистрирован спектр ЭПР высокого разрешения, чтобы показать более сложное расщепление каждой линии квинтета. Мы приписали квинтетное и триплетное расщепление соответственно двум эквивалентным атомам азота и двум эквивалентным атомам фтора, ближайшим к нитронилнитроксильному фрагменту. Сложная картина, наблюдаемая для радикала **4**, хорошо воспроизводится, если принимать во внимание 12 hfs констант сверхтонкого расщепления (hyperfine structure – сверхтонкая структура) на протонах четырех метильных групп и двух пар hfs констант на удаленных атомах фтора. Точные значения hfs -констант, использованных для моделирования, приведены в Таблице 2. Следует отметить, что, несмотря на схожесть строения веществ **1–4**, значения A_N и A_F немного разнятся, что отражает различия в их электронном строении и формах линий ЭПР-спектров.



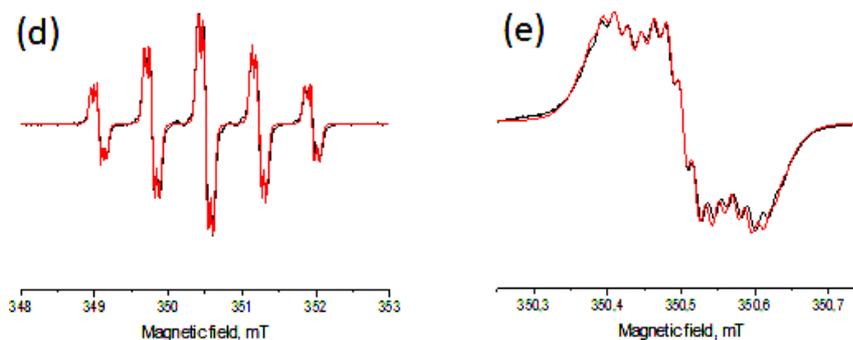


Рисунок 2. ЭПР-спектры разбавленных, не содержащих кислорода растворов в хлороформе для **1** (а), **2** (b), **3** (с), **4** (весь спектр, d), **4** (центральная компонента, e). Линии черного цвета – экспериментальные спектры; линии красного цвета – численное моделирование с параметрами, заданными в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры, использованные для моделирования ЭПР спектров.

Вещество	g_{iso}	$2A_N, mT$	$2A_{Fortho}, mT$
1	2.0060	0.71	0.07
2	2.0060	0.71	0.08
3	2.0060	0.71	0.07
4*	2.0061	0.73	0.07

*Для моделирования ЭПР-спектра с высоким разрешением для вещества **4** (Рис. 2e) были использованы следующие величины hfs: $2A_N = 0.73$ mT; $2A_F = 0.07$ mT; $12A_H = 0.015$ mT; $2A_F = 0.02$; $2A_F = 0.015$ mT.

Заключение

Была исследована возможность применения реакции литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с перфторароматическими соединениями для получения полифторарил(гетарил)-замещенных нитронилнитроксилов. Установлено, что во всех случаях реакция протекает путем региоспецифического замещения атомов фтора в *пара*-положении относительно функциональной группы. Все синтезированные радикалы стабильны и были полностью описаны как в растворе, так и в твердом состоянии. Полученные результаты открывают путь к новым нитронилнитроксилам с фторированными электроноакцепторными заместителями; такие радикалы, в свою очередь, могут быть полезными для применения в областях молекулярного магнетизма и материаловедении.

Экспериментальная часть

1. Материалы и оборудование

4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (H-NN) [9b] синтезирован как описано ранее, использован свежеперегнаный над бензофенон-кетилем натрия ТГФ. Другие реагенты высокой чистоты коммерчески доступны и использовались сразу после поступления. Колоночная хроматография выполнялась на силикагеле (0.063–0.200 мм). Инфракрасные (ИК) спектры регистрировались на приборе Tensor 27 для образцов, таблетированных с KBr (0.25%). Оптические спектры регистрировались на спектрофотометре HP Agilent 8453 (10^{-5} – 10^{-4} М растворы в EtOH). Массы молекулярных ионов определялись масс-спектрометрией высокого разрешения (HRMS) на приборе DFS Thermo Scientific (EI, 70 eV).

ЭПР спектры получены в разбавленных, не содержащих кислорода растворах в хлороформе при 295 К и концентрации $\sim 10^{-4}$ М с помощью спектрометра Bruker X Band (9 ГГц) Elexys E 540. Для определения изотропных g -факторов (g_{iso}), были записаны ЭПР спектры в области X-band в стандартном режиме (CW) для смеси исследуемого радикала с базовым тритильным радикалом (Finland trityl). Затем, известное значение g_{iso} для Finland trityl было использовано для моделирования спектра, и целевое значение g_{iso} было исключено. Моделирование линий спектра ЭПР раствора осуществлялось с использованием программы Easy Spin которая доступна по ссылке: <http://www.easypin.org>.

2. Методы синтеза и описание

Общий метод получения нитронилнитроксилов. Раствор LiHMDS (1.0 М, 1.1 мл, 1.1 ммоль) в ТГФ добавляли при температуре -90 °С и активном перемешивании в раствор 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (157 мг, 1.0 ммоль) в ТГФ (20 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при температуре -90 °С в течение 30 мин. Далее раствор перфторарена (1.1 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавляли при температуре -90 °С в атмосфере аргона, перемешивание продолжали, протекание реакции контролировали ТСХ (Силуфол F₂₅₄, элюент – EtOAc). Через 4 ч изменения на ТСХ прекращались, охлаждение убрали, реакционную массу оставляли при перемешивании для достижения комнатной температуры, затем приводили в контакт с атмосферой. Флэш-хроматография (SiO₂, колонка 3×4 см, элюент – EtOAc) с последующим удалением растворителя при пониженном давлении и комнатной температуре приводила к твердой смеси. Полученную твердую смесь разделялась колоночной хроматографией (SiO₂, колонка 3×20 см, элюент – CH₂Cl₂). Фракцию, содержащую целевой радикал, концентрировали при пониженном давлении до объема ~ 5 мл, затем добавляли *n*-гептан (5 мл) и выдерживали в течение ~ 60 ч при температуре 0 – 5 °С для медленной кристаллизации нитронилнитроксильного радикала.

2-(4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (1). Выход 90 мг (24%); кристаллы фиолетового цвета; ИК (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 409, 503, 536, 602, 677, 706, 719, 874, 970, 999, 1028, 1140, 1155, 1180, 1217, 1265, 1331, 1377, 1390, 1433, 1468, 1495, 1551, 1606, 1662, 2991, 3014, 3441; UV-vis (EtOH) Z_{\max}/nm ($\lg \sigma$): 553 (2.66), 373 (3.77), 294 (4.04), 203 (4.01); HMRS: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_7\text{N}_2\text{O}_2^+[\text{M}^+]$ 373.0782; обнаружено 373.0783.

2-(4-Нитро-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (2). Выход 200 мг (57%); кристаллы коричневого цвета; ИК (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 417, 446, 476, 538, 608, 712, 768, 785, 804, 874, 972, 999, 1011, 1086, 1142, 1176, 1217, 1265, 1356, 1375, 1389, 1429, 1456, 1486, 1551, 1576, 1626, 2413, 2858, 2931, 2947, 3001, 3442; UV-vis (EtOH) Z_{\max}/nm ($\lg \sigma$): 555 (2.70), 373 (3.5), 318 (4.13), 204 (4.08); HMRS: вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_4^+[\text{M}^+]$ 350.0759; обнаружено 350.0758.

2-(2,3,5,6-Тetraфторпиридин-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (3). Выход 83 мг (27%); кристаллы фиолетового цвета; ИК (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 453, 538, 567, 646, 696, 715, 868, 958, 972, 993, 1018, 1136, 1169, 1252, 1271, 1375, 1427, 1450, 1475, 1487, 1547, 1655, 1849, 2993, 3437; UV-vis (EtOH) Z_{\max}/nm ($\lg \sigma$): 551 (2.64), 371 (3.89), 288 (4.04), 202 (3.86); HMRS: вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_2^+[\text{M}^+]$ 306.0860; обнаружено 306.0865.

2-(Перфторбифенил-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (4) Выход 24 мг (5%); кристаллы фиол цвета; ИК (KBr) $\tilde{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 540, 706, 733, 870, 964, 984, 997, 1043, 1134, 1173, 1223, 1267, 1377, 1429, 1487, 1508, 1527, 1595, 1659, 2943, 2995, 3442; UV-Vis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), λ_{\max}/nm ($\lg \epsilon$): 549 (2.83), 370 (3.77), 281 (4.10), 237 (4.15), 202 (4.23); HMRS: вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_2^+[\text{M}^+]$ 471,0750; обнаружено 471,0747.

3. Кристаллографический анализ

Рентгеноструктурные исследования кристаллов проводились на дифрактометре Bruker Карра Арех II CCD с использованием φ , ω -сканов с шириной фреймов (0.5°) с MoK α излучением ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора при 296 К. Все структуры были решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов с полной матрицей для всех F^2 в анизотропном приближении с использованием программы *SHELX-97* [14]. Положения атомов H были рассчитаны по модели «наездника» (riding model). Поправки на поглощение проводились опытным путем с помощью компьютерной программы *SADABS* [15]. Для того чтобы исключить вклад в дифракцию неупорядоченного растворителя в кристаллах **4** и тем самым получить набор дифракционных интенсивностей, свободных от растворителя, была применена процедура *PLATON/SQUEEZE* [16].

Кристаллографические данные для всех веществ перечислены в Таблице 3. CCDC 1899824 (1), 1899825 (2), 1899826 (3), и 1899827 (4) содержит дополнительные кристаллографические данные для данной статьи. Указанная информация может быть получена путем свободного доступа из The Cambridge Crystallographic Data Centre по ссылке: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Таблица 3. Кристаллографические данные, совокупность данных и уточненные показатели для нитронилнитроксидов 1–4.

	1	2	3	4
Кристаллографические данные				
Chemical formula	C ₁₄ H ₁₂ F ₇ N ₂ O ₂	C ₁₃ H ₁₂ F ₄ N ₃ O ₄	C ₁₂ H ₁₂ F ₄ N ₃ O ₂	C ₁₉ H ₁₂ F ₉ N ₂ O ₂
<i>M_r</i>	373.26	350.26	306.25	471.31
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Tetragonal,
Space group	<i>Pna2</i> ₁	<i>Ibca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-42</i> ₁ <i>c</i>
<i>a</i> , (Å)	8.215(2)	10.3733(5)	14.0067(7)	19.9841(7)
<i>b</i>	17.781(4)	11.0785(7)	10.7414(7)	19.9841(7)
<i>c</i>	10.996(2)	25.589(2)	10.5168(8)	10.0603(4)
∠ (°)	90	90	122.419(4)	90
<i>V</i> (Å ³)	1606.1(5)	2940.7(3)	1335.7(2)	4017.7 (3)
<i>Z</i>	4	8	4	8
<i>F</i> (000)	756	1432	628	1896
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1.544	1.582	1.523	1.558
Radiation type	Mo <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>
μ (mm ⁻¹)	0.16	0.15	0.14	0.16
Crystal size (mm)	0.48 × 0.23 × 0.04	0.65 × 0.24 × 0.04	0.40 × 0.20 × 0.08	0.90 × 0.37 × 0.09
Совокупность данных				
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.684, 0.862	0.786, 0.862	0.805, 0.862	0.776, 0.862
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	25890, 2846, 1560	10284, 1305, 1019	12295, 1535, 1206	43866, 3555, 2911
<i>R_{int}</i>	0.126	0.050	0.054	0.049
θ range (°)	2.2 – 25.1	1.6 – 25.0	2.6 – 27.5	1.4 – 25.1
Range of <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	<i>h</i> = -9→9, <i>k</i> = -21→21, <i>l</i> = -12→13	<i>h</i> = -12→12, <i>k</i> = -13→13, <i>l</i> = -30→30	<i>h</i> = -18→18, <i>k</i> = -13→13, <i>l</i> = -13→13	<i>h</i> = -23→23, <i>k</i> = -23→23, <i>l</i> = -11→11
Уточненные показатели				
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.072, 0.210, 1.04	0.033, 0.135, 1.14	0.046, 0.132, 1.03	0.050, 0.142, 1.09
No. of reflections	2846	1305	1535	3555
No. of parameters	229	113	99	293

No. of restraints	1	0	0	0
O) _{max} , O) _{min} (e Å ⁻³)	0.34, -0.32	0.31, -0.31	0.28, -0.30	0.24, -0.26

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы 5-100. Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (проект 18-33-00203); а также Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за регистрацию спектров и аналитические вычисления.

Список литературы

- [1] (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993; (b) *Molecular Magnetism*, Eds. K. Itoh and M. Kinoshita, Kodansha & Gordon and Breach, Tokyo, 2000; (c) *Magnetism: Molecules to Materials II–IV*, Eds. J. S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim, 2001–2005; (d) *p-Electron Magnetism From Molecules to Magnetic Materials*, Ed. J. Veciana, Springer, Berlin, 2001; (e) *Molecular Nanomagnets*, Eds. D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, Oxford University Press, New York, 2006; (f) *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd Electron Compounds*, Ed. R. G. Hicks, Wiley, Chichester, 2010; (g) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Synthetic Organic Spin Chemistry for Structurally Well-defined Open-shell Graphene Fragments*, *Nat. Chem.* 3 (2011) 197–204.
- [2] (a) K. Matsuda, M. Irie, *A Diarylethene with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction*, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7195–7201; (b) K. Matsuda, M. Irie, *Photoswitching of Magnetic Interaction: Diarylethene Photochromic Spin Couplers*, *Polyhedron* 20 (2001) 1391–1395; (c) A. Ito, Y. Nakano, T. Kato, K. Tanaka, *Tetraarylethylene Having Two Nitroxide Groups: Redox-switching of Through-Bond Magnetic Interaction by Conformation Change*, *Chem Commun.* (2005) 403–405.
- [3] (a) M. M. Matsushita, H. Kawakami, Y. Kawada, T. Sugawara, *Negative Magneto-resistance Observed on an Ion-radical Salt of a TTF-based Spin-polarized Donor*, *Chem. Lett.* 36 (2007) 110–111; (b) M. M. Matsushita, H. Kawakami, T. Sugawara, M. Ogata, *Molecule-based system with coexisting conductivity and magnetism and without magnetic inorganic ions*, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 195208; (c) T. Sugawara, H. Komatsu, K. Suzuki, *Interplay between Magnetism and Conductivity Derived from Spin-polarized Donor Radicals*, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3105–3118.

- [4] M. Slota, A. Keerthi, W. K. Myers, E. Tretyakov, M. Baumgarten, A. Ardavan, H. Sadeghi, C. J. Lambert, A. Narita, K. Müllen, L. Bogani, Magnetic Edge States and Coherent Manipulation of Graphene Nanoribbons, *Nature* 557 (2018) 691–695.
- [5] (a) J. H. Osiecki, E. F. Ullman, Studies of Free Radicals. I. α -Nitronyl nitroxides, a New Class of Stable Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1078–1079; (b) E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, Stable Free Radicals. X. Nitronyl Nitroxide Monoradicals and Biradicals as Possible Small Molecule Spin Labels, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7049–7059.
- [6] (a) Y. Hosokoshi, M. Tamura, H. Sawa, R. Kato, M. Kinoshita, Two-dimensional Ferromagnetic Intermolecular Interactions in Crystals of the p-Cyanophenyl Nitronyl Nitroxide Radical, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 41–46; (b) O. V. Koreneva, G. V. Romanenko, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, Molecular Magnets Based on $M(\text{hfac})_2$ and Spin-labeled Nitrile, *Polyhedron* 22 (2003) 2487–2497.
- [7] E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, The Chemistry of Nitroxide Radicals in the Molecular Design of Magnets, *Russ. Chem. Rev.* 78 (2009) 971–1012.
- [8] S. Suzuki, F. Nakamura, T. Naota, Direct Synthetic Method for (Nitronyl Nitroxide)-substituted π -Electronic Compounds by Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reaction with a Zinc Complex, *Mater. Chem. Front.* 2 (2018) 591–596.
- [9] (a) M. V. Varaksin, E. V. Tretyakov, I. A. Utepova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. V. Stass, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, O. N. Chupakhin, Synthesis of nitroxyl radical by direct nucleophilic functionalization of a C-H bond in the azadiene systems, *Russ. Chem. Bull.* 61 (2012) 1469–1473; (b) E. V. Tretyakov, I. A. Utepova, M. V. Varaksin, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko, O. N. Chupakhin, New Approach to Synthesis of Nitronyl and Imino Nitroxides Based on S_N^H Methodology, *ARKIVOC* viii (2011) 76–98; (c) E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, V. K. Cherkasov, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko, A Novel Route to Spinlabeled Dihydrooxepines and o-Benzoquinones, *Russ. Chem. Bull.* 60 (2011) 2325–2330; (d) S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, Nitroxide-Substituted Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15908–15910.
- [10] E. V. Tretyakov, P. A. Fedyushin, E. V. Panteleeva, D. V. Stass, I. Y. Bagryanskaya, I. V. Beregovaya, A. S. Bogomyakov, Substitution of a Fluorine Atom in Perfluorobenzonitrile by a Lithiated Nitronyl Nitroxide, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 4179–4185.
- [11] (a) P. Fedyushin, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, K. Maryunina, K. Inoue, D. Stass, E. Tretyakov, An approach to fluorinated phthalonitriles containing a nitronyl nitroxide or iminonitroxide moiety, *J. Fluor. Chem.* 217 (2019) 1–7; (b) O. N. Chupakhin, I. A. Utepova,

- M. V. Varaksin, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko, S_N^H Approach in the Synthesis of Nitronyl Nitroxides, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 2870–2872.
- [12] Л. В. Политанская, Г. А. Селиванова, Е. В. Пантелеева, Е. В. Третьяков, В. Е. Платонов, П. В. Никульшин, А. С. Виноградов, Я. В. Зонов, В. М. Карпов, Т. В. Меженкова, А. В. Васильев, А. Б. Колдобский, О. С. Шилова, М. В. Морозова, Я. В. Бургарт, Е. В. Щегольков, В. И. Салоутин, В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, В. Г. Ненайденко, М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян, А. А. Таболин, С. Л. Иоффе, В. М. Музалевский, Е. С. Баленкова, А. В. Шастин, А. А. Тютюнов, В. Э. Бойко, С. М. Игумнов, А. Д. Дильман, Н. Ю. Адонин, В. В. Бардин, С. М. Масоуд, Д. В. Воробьева, С. Н. Осипов, Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин, Д. О. Прима, А. Г. Макаров, А. В. Зибарев, Б. А. Трофимов, Л. Н. Собенина, К. В. Беляева, В. Я. Сосновских, Д. Л. Обыденнов, С. А. Усачев, Современная фторорганическая химия в России, *Успехи химии* 88 (2019) в печати; DOI: 10.1070/RCR4871.
- [13] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I. Bond Lengths in Organic Compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 12 (1987) s1–s7.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany, 1997.
- [15] SADABS, v. 2008-1, Bruker, AXS, Madison, WI, USA, 2008.
- [16] (a) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool (Version 10M), Utrecht University, The Netherlands, 2003; (b) A. L. Spek, Single-crystal Structure Validation with the Program PLATON, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7–13.

Supplementary Materials

Exploration of S_N^F -Approach toward Functionalized Nitronyl Nitroxides

Pavel Fedyushin,¹ Larisa Gurskaya,¹ Elena Panteleeva,^{1,2} Borislav Koshcheev,¹ Alexander Maksimov,¹
Tatyana V. Rybalova,^{1,2} Elena Zaytseva,^{1,2} Evgeny Tretyakov^{1,2} *

¹*N.N. Voroztsov Institute of Organic Chemistry, Pr. Lavrentjeva 9, Novosibirsk, 630090, Russia*

²*Novosibirsk State University, 2 Pirogova Str., Novosibirsk 630090, Russia*

E-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

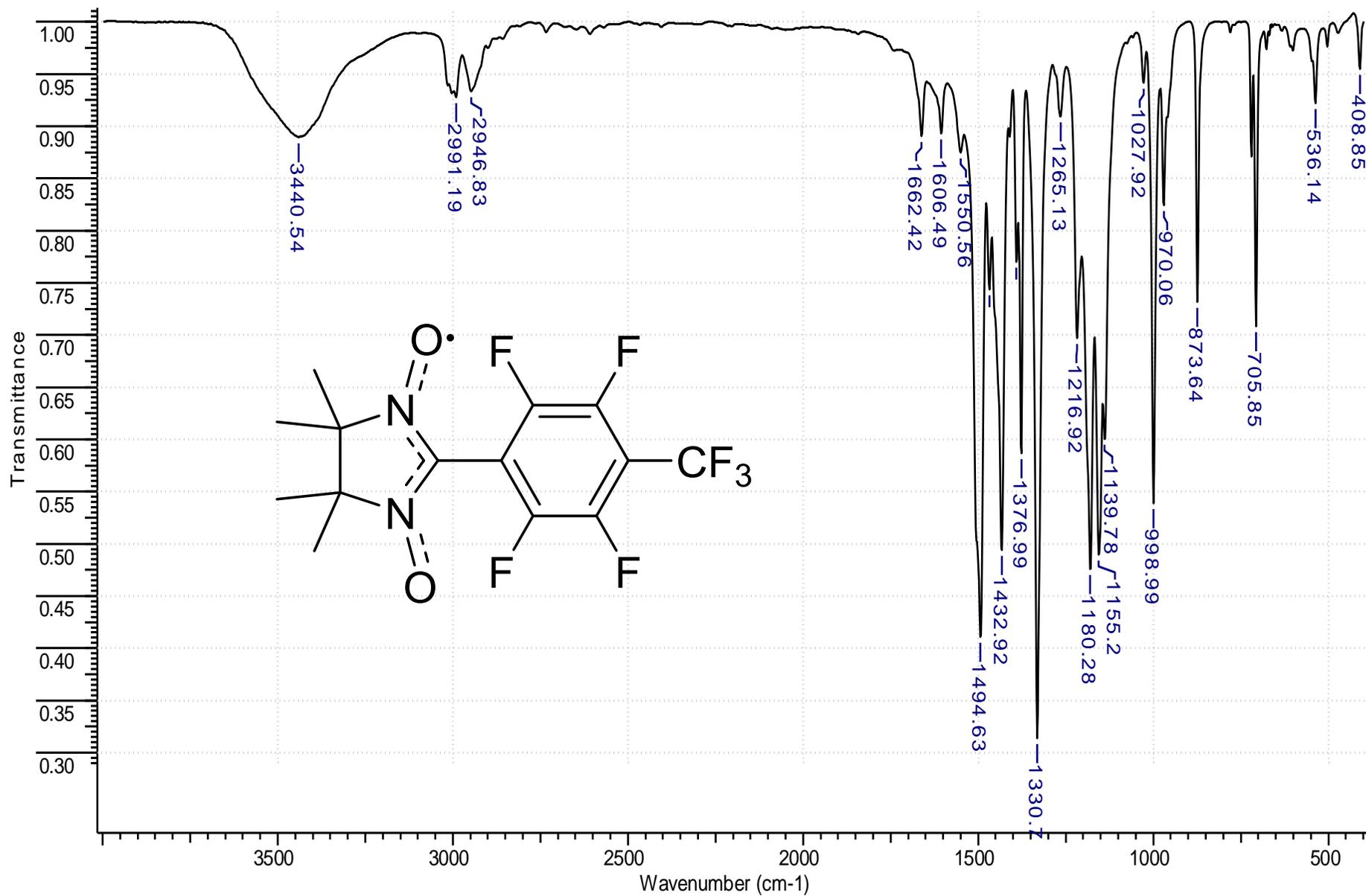


Figure S1. IR spectrum of 1 (KBr).

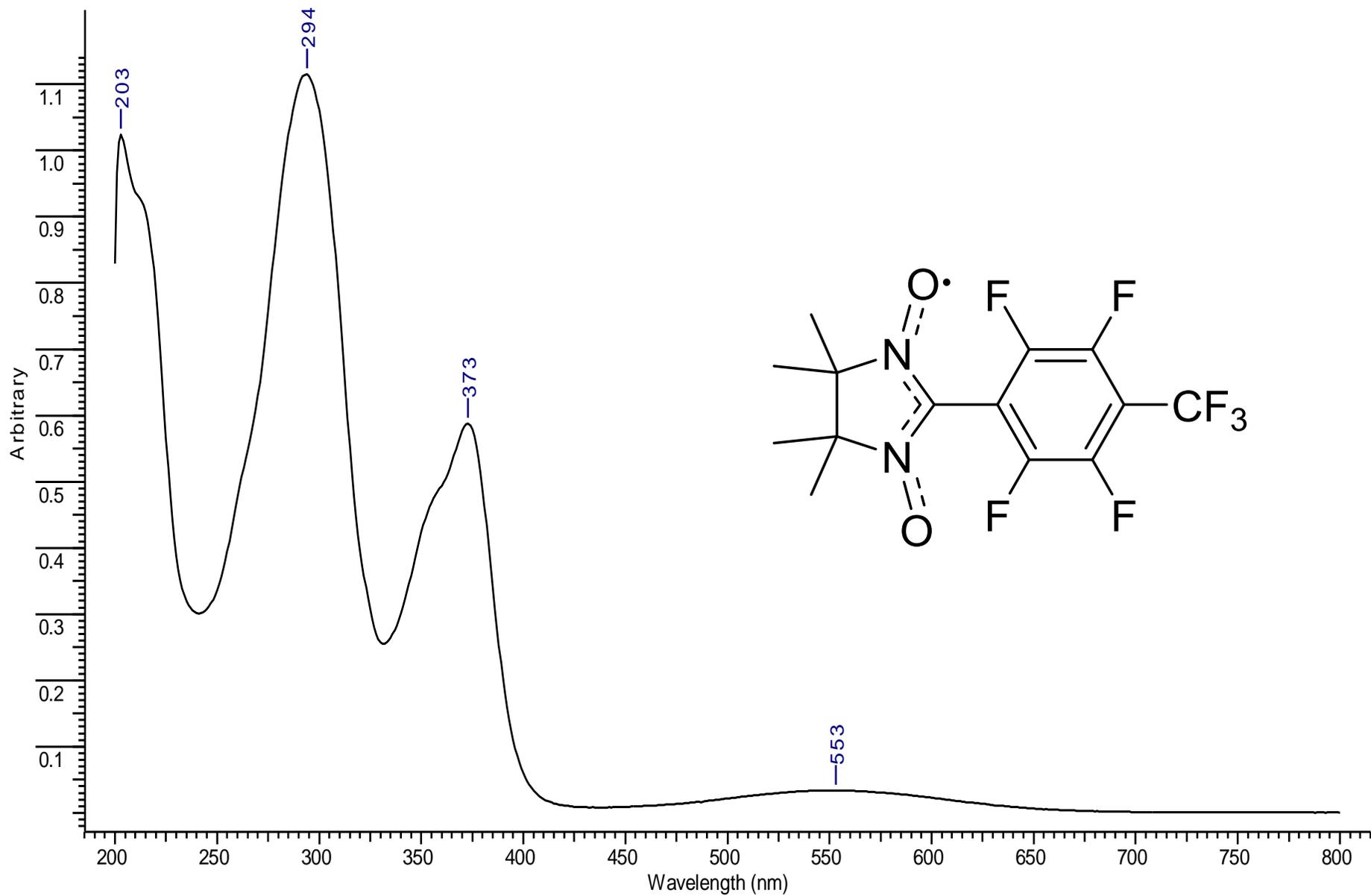


Figure S2. UV spectrum of **1** (EtOH; C = 0.952 mg/25 ml; L = 1 cm).

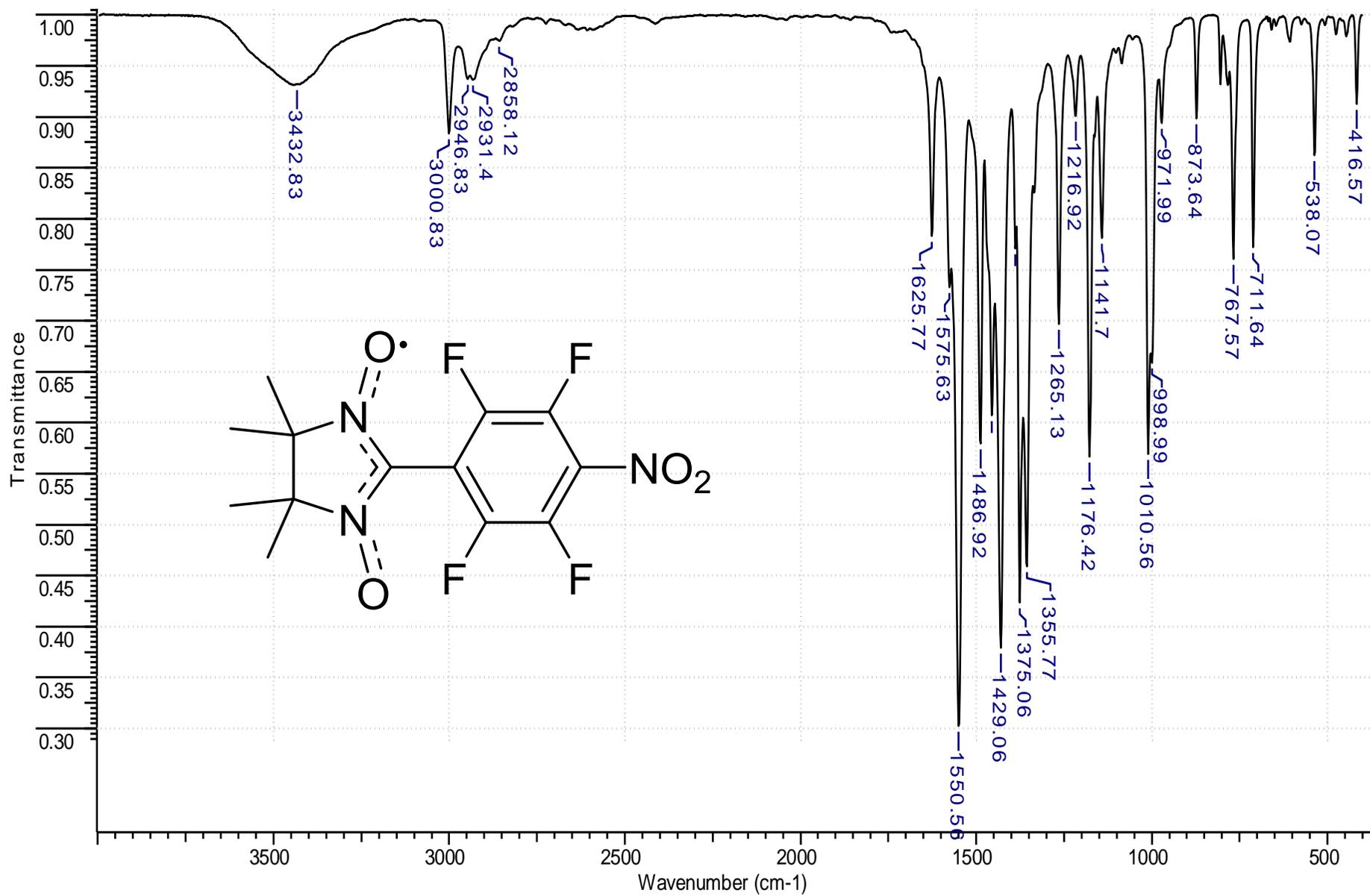


Figure S3. IR spectrum of 2 (KBr).

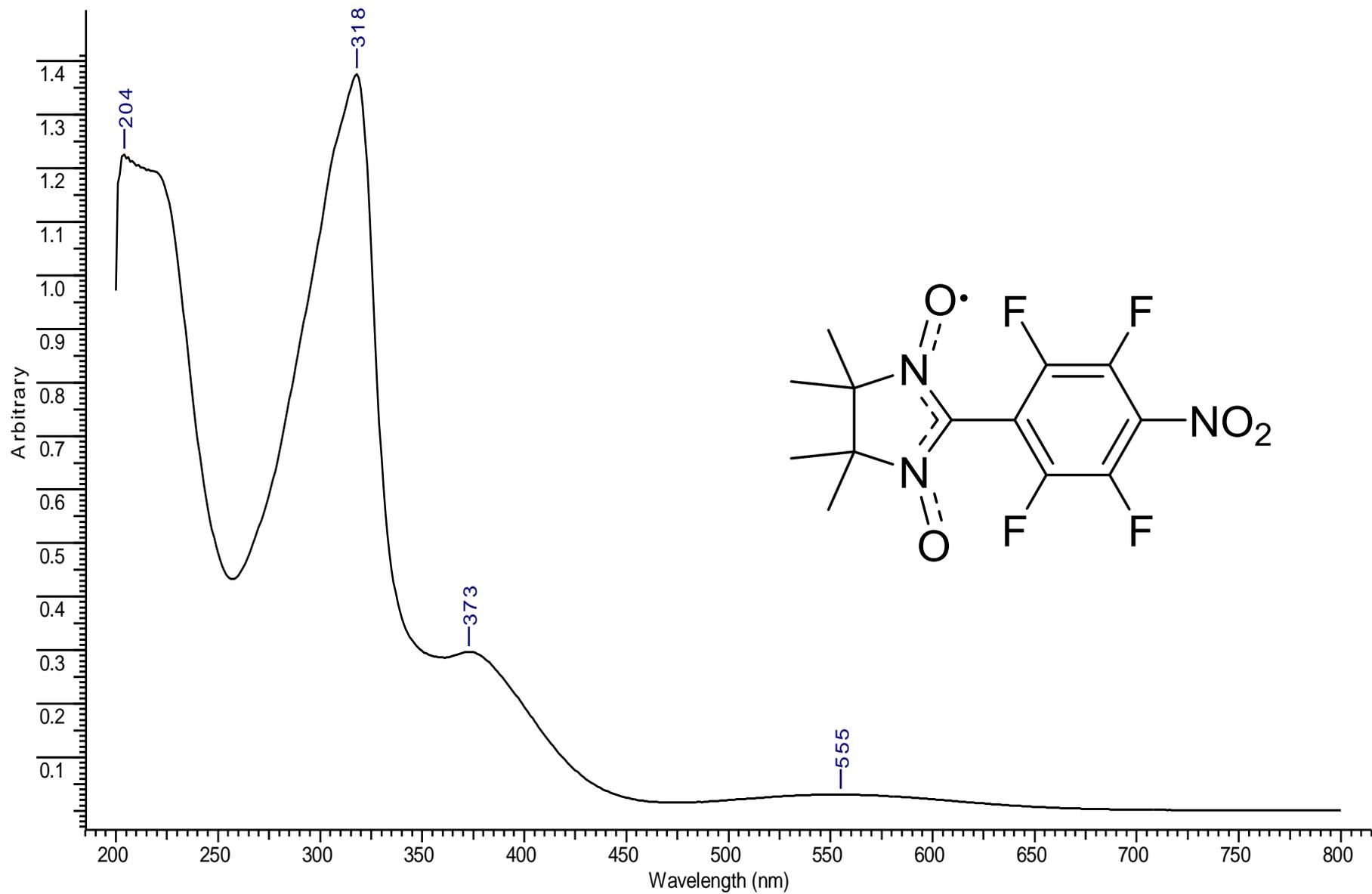


Figure S4. UV spectrum of **2** (EtOH, C = 0.896 mg/25 ml; L = 1 cm).

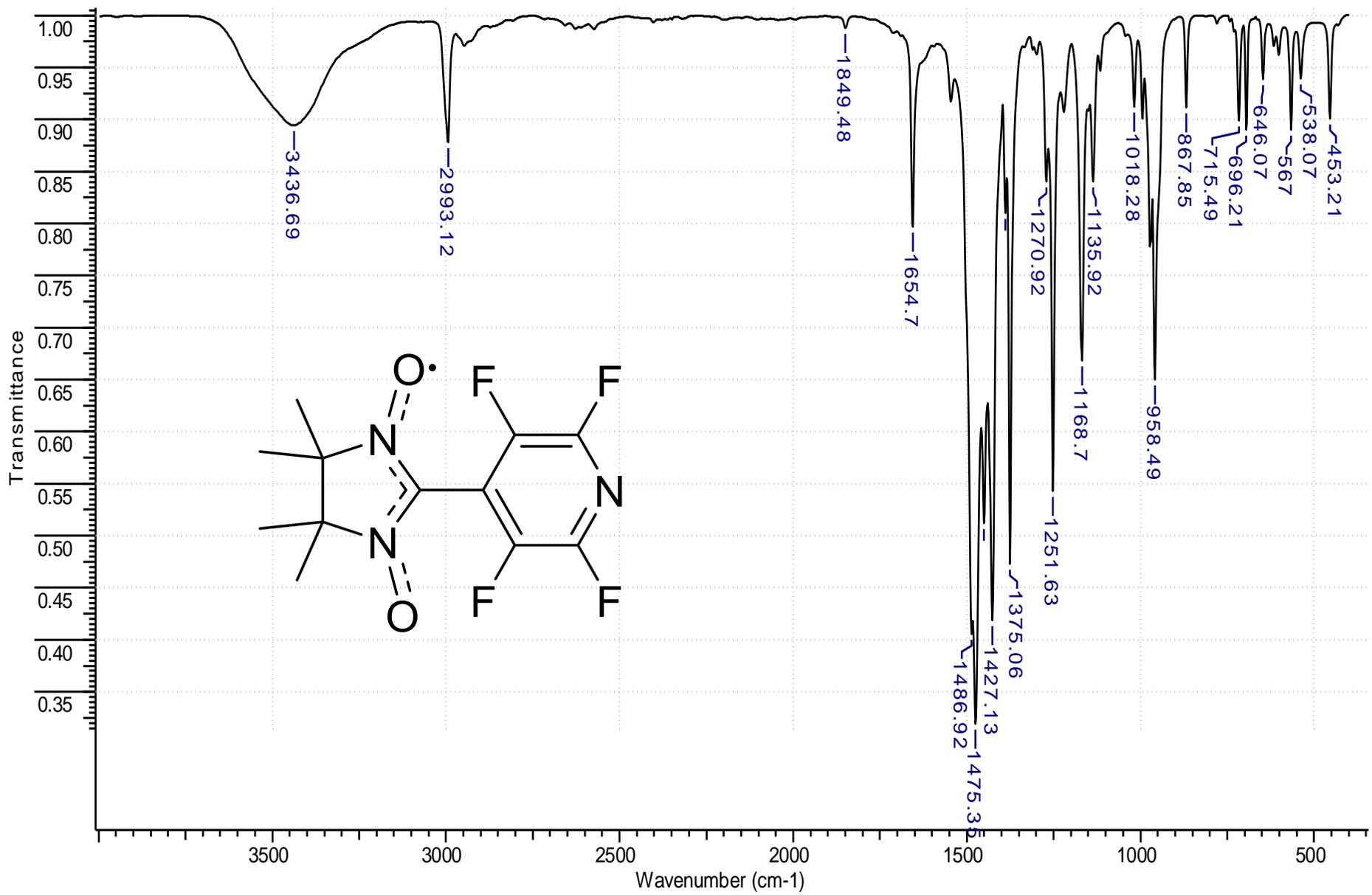


Figure S5. IR spectrum of 3 (KBr).

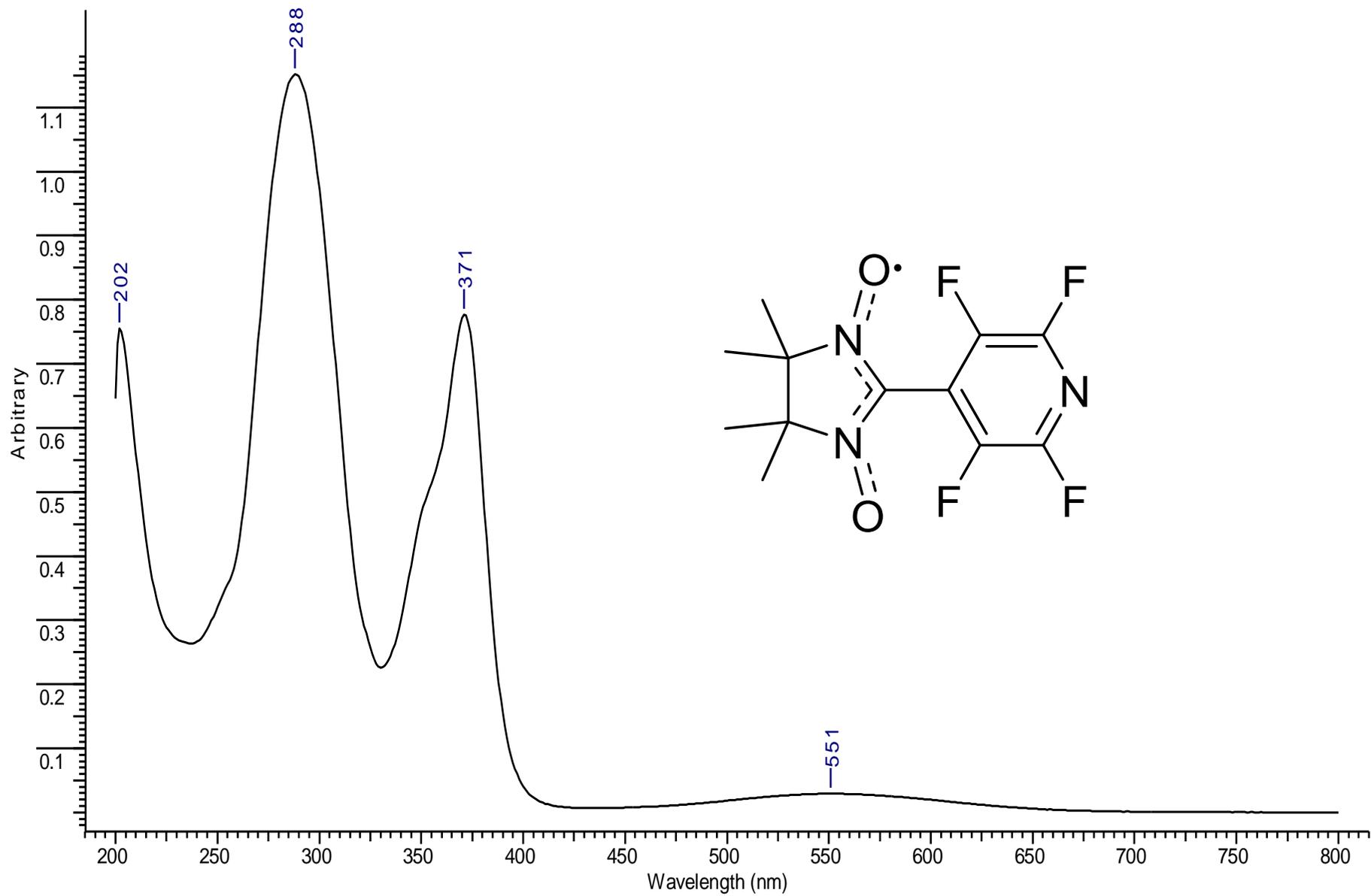


Figure S6. UV spectrum of **3** (EtOH; C = 0.786 mg/25 ml; L = 1 cm).

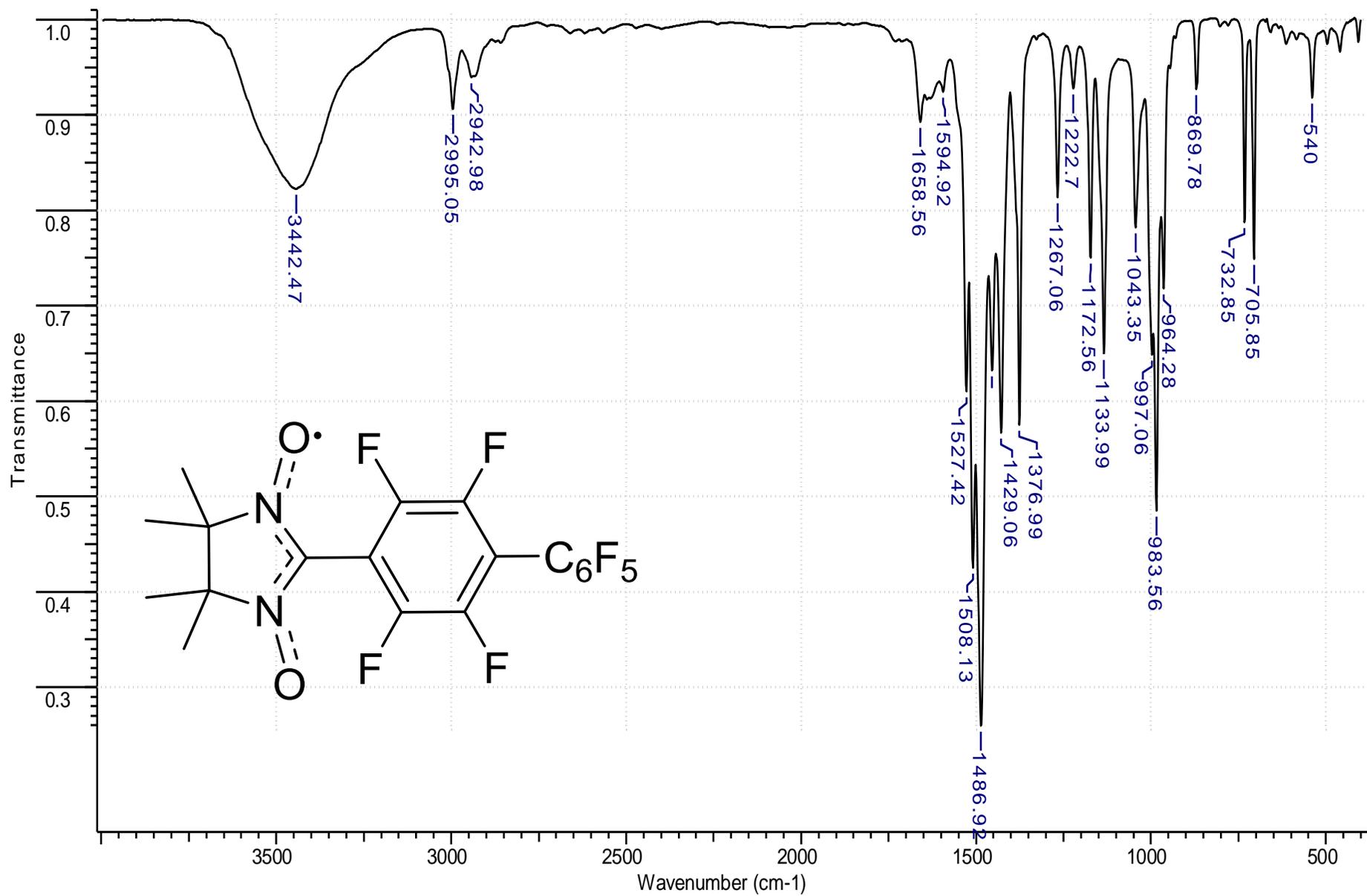


Figure S7. IR spectrum of 4 (KBr).

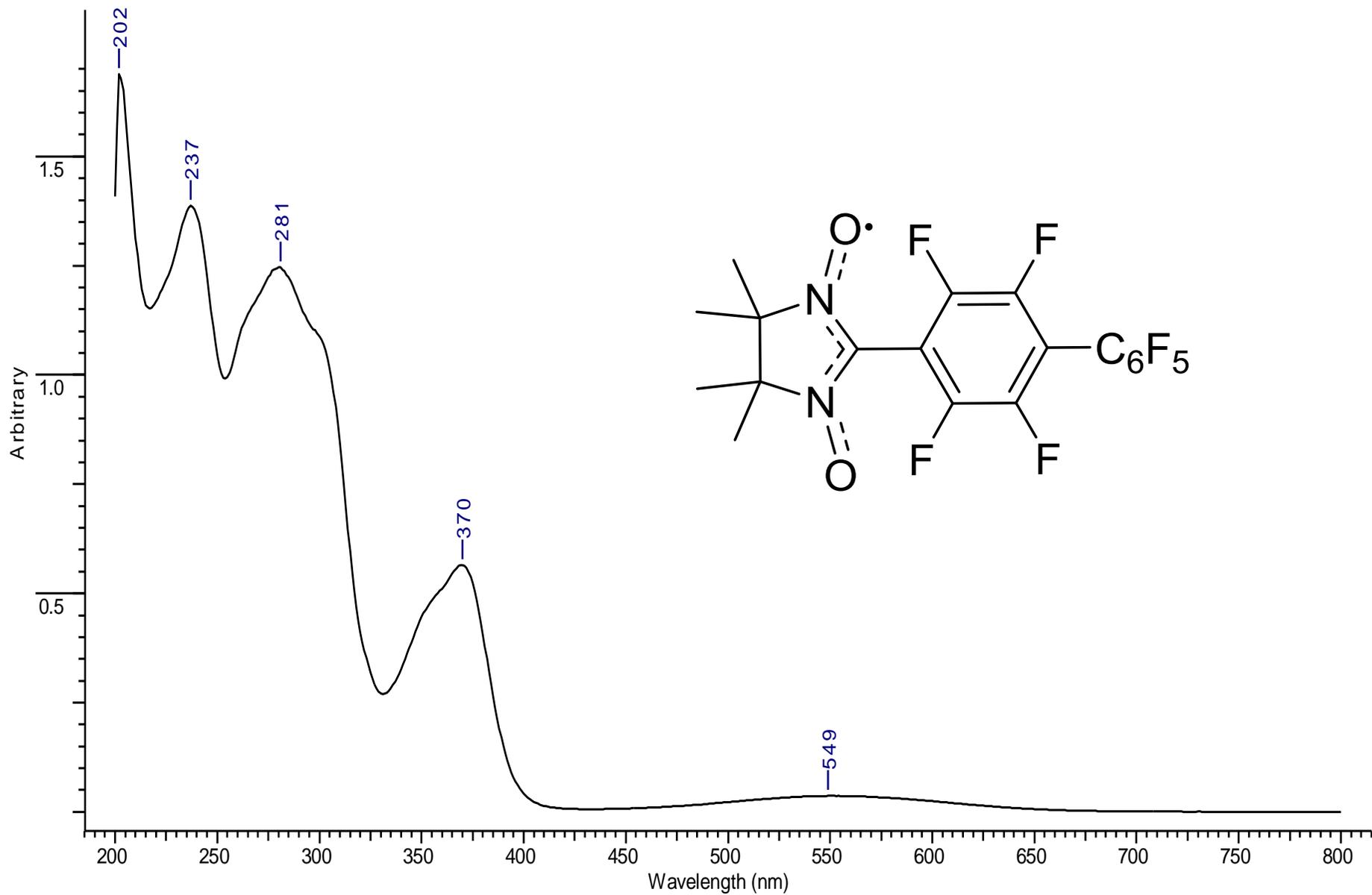


Figure S8. UV spectrum of **4** (EtOH; C = 1.181 mg/25 ml; L = 1 cm).