

УДК 541.515: 547.024: 547.231

АДАМАНТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ТРИПЛЕТНЫЙ БИРАДИКАЛ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА[§]

© 2022 г. М. В. Михайлова¹, Е. М. Дудко^{1,2}, Д. И. Насырова^{1,2}, А. Я. Акыева¹,
М. А. Сыроешкин¹, А. С. Богомяков³, Н. А. Артюхова³, М. В. Федин³, Д. Е. Горбунов⁴,
Н. П. Грицан⁴, Е. В. Третьяков^{1,*}, академик РАН В. И. Овчаренко^{1,3}, академик РАН М. П. Егоров¹

Поступило 20.07.2022 г.
После доработки 11.10.2022 г.
Принято к публикации 14.10.2022 г.

Взаимодействием литиированного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с 1-нитрозоадамантаном с последующим окислением полученного гидроксилamina синтезирован стабильный бирадикал – 2- $\{N-[(3s,5s,7s)$ -адамантил-1]-*N*-оксиламино}-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил, являющийся гетероатомным аналогом триметиленметана. По данным РСА в парамагнетике значение двугранного угла между плоскостями парамагнитных фрагментов близко к 60°. Магнетохимические измерения показали, что в бирадикале энергетический зазор между триплетным и синглетными состояниями ($2J/k_B$; $H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$) составляет 880 К. Спектр ЭПР бирадикала моделируется с использованием параметров: $S = 1$, $g_{xx} = 2.007$, $g_{yy} = 2.005$, $g_{zz} = 2.006$, $D = 825$ МГц, $E = 60$ МГц. По данным циклической вольтамперометрии в анодной области бирадикал подвергается электрохимическому окислению при потенциалах 0.79, 1.63, 1.89 и 2.25 В, причем первый процесс химически и электрохимически обратим. В катодной области бирадикал восстанавливается квазиобратимо при –1.18 и необратимо при –2.59 В.

Ключевые слова: производные адамантана, стабильные органические радикалы, нитронилнитроксилы, триплетные бирадикалы, топология триметиленметана, обменное взаимодействие

DOI: 10.31857/S2686953522600532

ВВЕДЕНИЕ

Стабильные органические парамагнетики различного структурного типа находят применение в каталитических процессах, химии полимерных материалов, биологических исследованиях и медицине. Органические радикалы активно используются в дизайне магнетиков на молекулярной основе, устройств спинтроники, магнитно-

активных сенсоров, контрастных агентов для магнитнорезонансной томографии, перезаряжаемых электрических батарей [1–6]. При этом в последнее время заметно вырос интерес к изучению и практическому использованию стабильных би- и полирадикалов, в том числе с носителями спина разной природы [7–11]. Последнее стало возможным вследствие развития химии стабильных органических радикалов, в частности соединений нитронилнитроксильного ряда. Так, разработка синтеза разнообразных металлоорганических производных нитронилнитроксидов, изучение их реакционной способности открыли новые пути целенаправленной функционализации атома углерода парамагнитного фрагмента в нитронилнитроксилах [12–15]. К числу наиболее важных методов можно отнести реакции разнообразных электрофилов с литиированным нитронилнитроксидом 2-имидазолинового ряда [16–27], давшие возможность получения и последующего исследования целого ряда высокспиновых систем, в том числе топологически сходных с каноническими углеводородными бирадикалами (схема 1) [28–34]. В ряду последних можно выде-

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 109028 Москва, Россия

³Институт “Международный томографический центр” Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁴Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: tretjakov@ioc.ac.ru

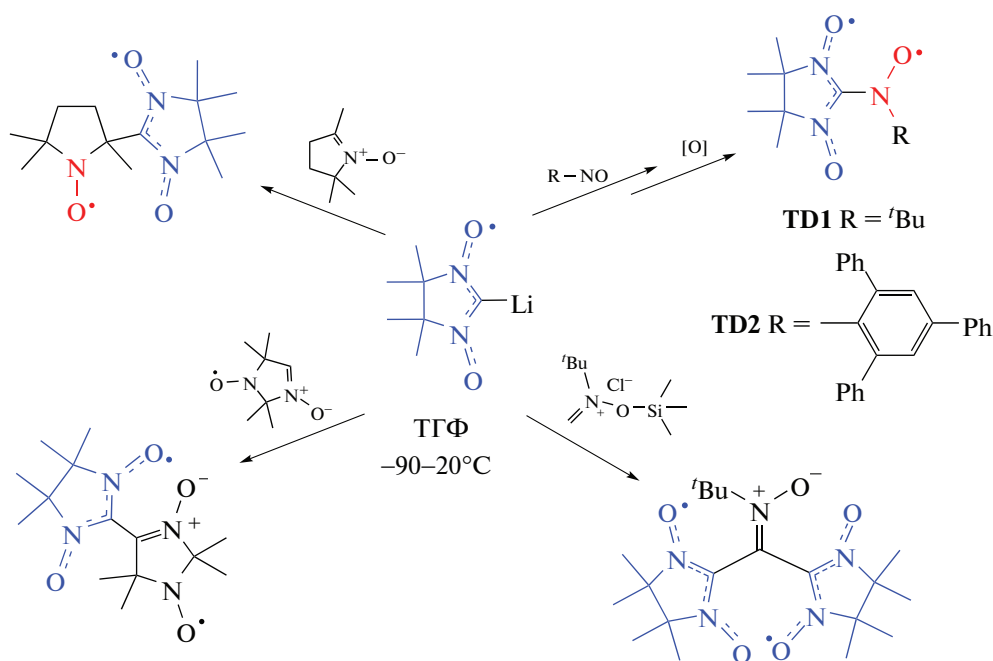


Схема 1. Примеры высокоспиновых систем, полученных с использованием литированного нитронитроксила 2-имидазолинового ряда.

лить уникальные двух-спиновые системы **TD1** и **TD2**, обладающие высокоспиновым основным состоянием и большими значениями энергий внутримолекулярного обменного взаимодействия ($2J/k_B > 700$ К).

С целью расширения ряда триплетных бирадикалов типа **TD** с последующей перспективой построения магнитно-структурных корреляций в ходе настоящего исследования синтезирован и полностью охарактеризован стабильный парамагнетик **TD3**, обладающий топологией триметиленметана и являющийся редким примером парамагнитного производного адамантана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез **TD3** осуществляли путем взаимодействия литиевого производного **NN-Li** [12] с 1-нитроадамантаном с образованием соответствующего продукта присоединения, который в процессе выделения подвергался гидролизу и окислению в целевой парамагнетик **TD3** (схема 2).

Бирадикал **TD3** менее устойчив, чем *трет*-бутильное производное **TD1**, и в растворе, а также при хранении в твердом виде (кристаллы) при -15°C он постепенно разлагается. Тем не менее, используя свежеприготовленные образцы, бирадикал **TD3** был полностью охарактеризован как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. На рис. 1 приведены экспериментальный и расчетный спектры ЭПР соединения **TD3** в стекле толуола при 80 К. Спектр в области $g = 2$ моделировали с

использованием следующего набора параметров: $S = 1$, $g_{xx} = 2.007$, $g_{yy} = 2.005$, $g_{zz} = 2.006$, $D = 825$ МГц, $E = 60$ МГц; где g_{ii} ($i = x, y, z$) – главные компоненты g -тензора, D и E – скалярные параметры тензора расщепления в нулевом поле. Дополнительный малоинтенсивный сигнал в центре спектра (отмечен знаком *), не описываемый расчетом, соответствует примеси монорадикала, интегральная интенсивность которого не превышает 10% относительно бирадикала **TD3**.

Электрохимические параметры процессов окисления и восстановления **TD3** определяли методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном дисковом электроде в растворе фонового электролита на основе ацетонитрила. В области окисления бирадикала зарегистрирован ряд пиков при 0.79 (**I**), 1.63 (**II**), 1.89 (**III**) и 2.25 В (**IV**) (рис. 2). На рис. 2 видно, что пики **II**, **III** и **IV** на кривых 2, 3 и 4 соответствуют химически необратимым процессам. Напротив, пик **I** (кривая 1 на рис. 2), отвечающий отрыву одного электрона от бирадикала, имеет обратный пик восстановления. Более детальный анализ обратимости данного процесса проведен путем обработки ЦВА кривых, полученных при различных скоростях развертки потенциала: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1 В с^{-1} (рис. 3). Показано, что отношение токов в обратном и прямом пиках не зависит от скорости развертки потенциала и близко к 1 ($I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} = 0.90$), а величина интервала между прямым и обратным пиками ($\Delta E = 0.063$ В) сопоставима с теоретическим

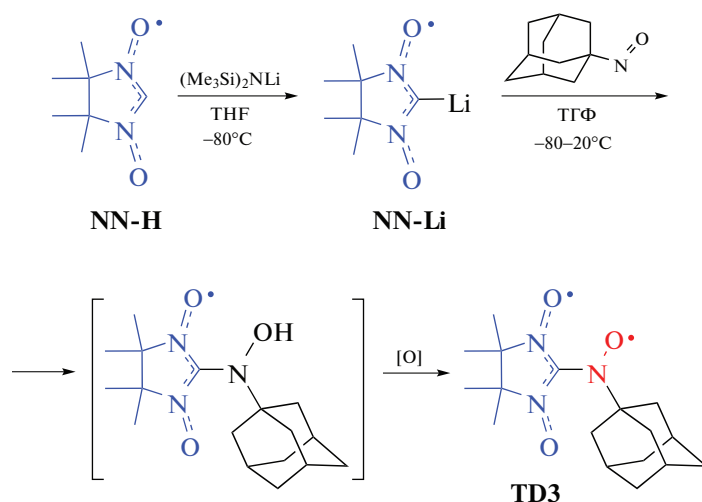


Схема 2. Синтез бирадикала TD3.

значением для электрохимически обратимых процессов ($\Delta E = 0.059$ В [35]). Это свидетельствует о химической и электрохимической обратимости процесса и стабильности образующегося парамагнитного катиона во временном диапазоне эксперимента. Для данного процесса также были определены потенциалы пиков окисления и ответного восстановления без влияния нескомпенсированного сопротивления ($E_p^{\text{ox}} = 0.780$ В и $E_p^{\text{red}} = 0.717$ В) и потенциал полуволны ($E_{1/2} = 0.749$ В).

На кривой восстановления TD3 наблюдаются два пика при -1.18 (V) и -2.59 В (VI). Пик VI химически необратим (кривая б на рис. 2), пик V имеет ответную волну окисления (кривая 5 на рис. 2). Обратный пик для последнего процесса

характеризуется сложной формой, что связано с протеканием двух электрохимических реакций при близких потенциалах. Эти реакции могут соответствовать окислению образовавшегося в прямом процессе парамагнитного аниона и продукта его химического превращения. На ЦВА кривых для пика V, полученных при различных скоростях развертки потенциала (рис. 4), прослеживается рост тока первой реакции по отношению ко второй с увеличением скорости развертки. Это говорит о снижении количества анион-радикальных частиц, подвергшихся химическому превраще-

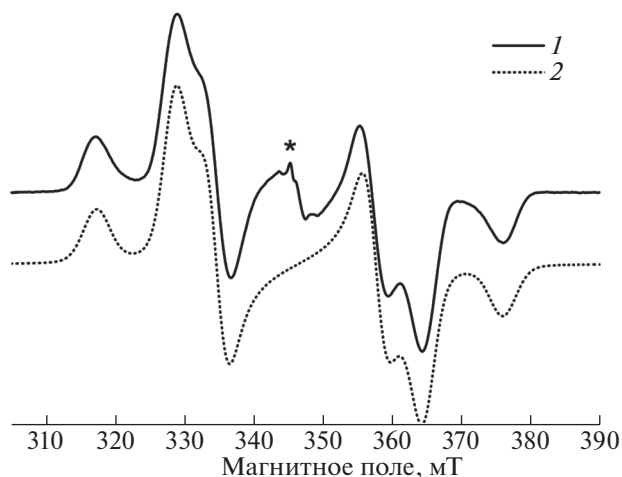


Рис. 1. Спектр стационарного ЭПР X-диапазона (9.73 ГГц) бирадикала TD3 в стекле толуола при 80 К. 1 – эксперимент, 2 – расчет (см. параметры в тексте; * – примесь монорадикала).

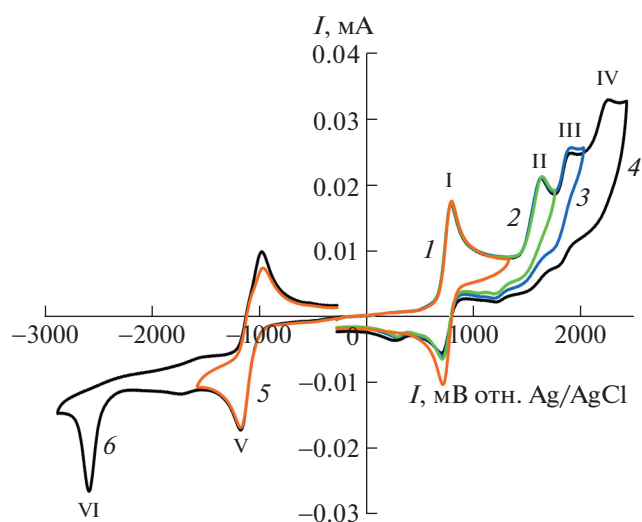


Рис. 2. ЦВА-кривые окисления и восстановления TD3 ($C = 2 \times 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В с^{-1} . Кривые 1, 2, 3 и 5 показывают обратимое (пик I), квазиобратимое (пик V) и необратимое (пики II, III) электрохимическое поведение TD3.

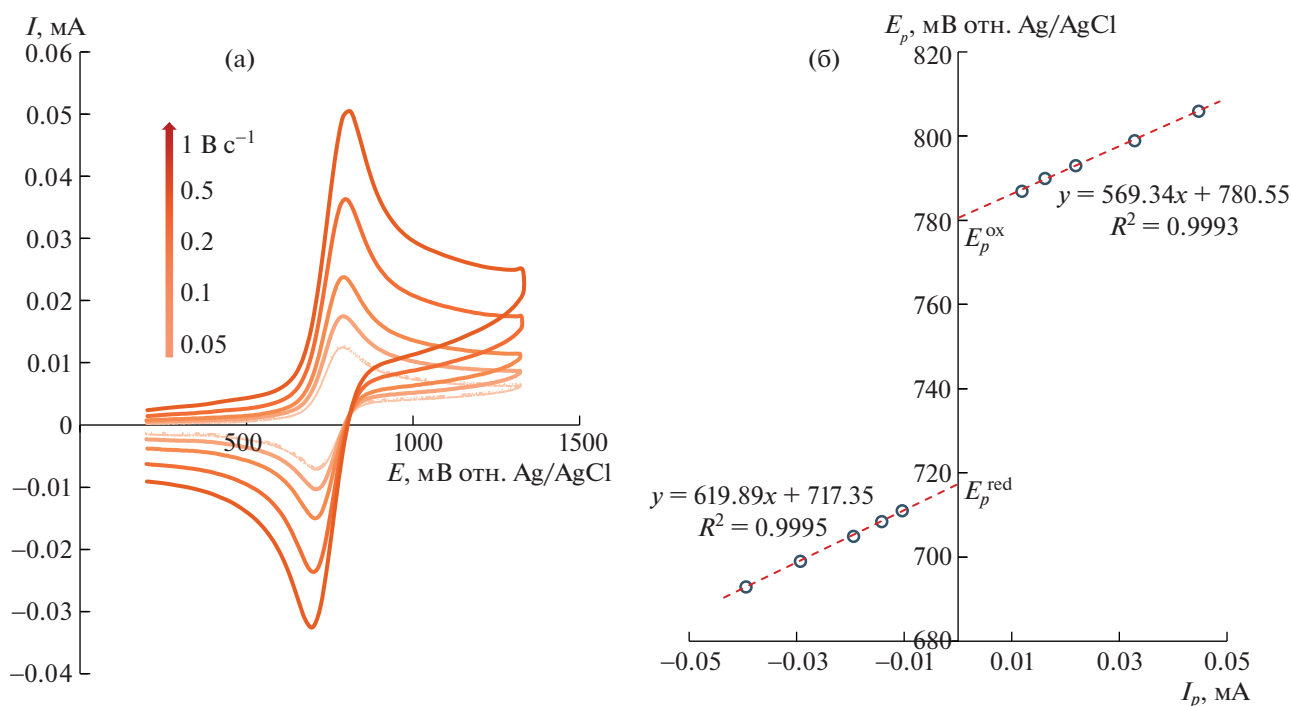


Рис. 3. (а) ЦВА кривые процесса окисления (пик I) **TD3** ($C = 2 \times 10^{-3}$ M) в 0.1 M растворе $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 V s^{-1} . (б) Зависимости потенциалов пиков окисления и ответного восстановления от тока в пике для соответствующего процесса. Аппроксимация зависимостей до нулевого тока дает потенциалы пиков окисления и ответного восстановления без влияния некомпенсированного сопротивления и потенциал полуволны.

нию, с уменьшением временного промежутка между прямым и обратным пиками.

Раствор бирадикала **TD3** обладает винным цветом (бургундский цвет), что согласуется с наличием малоинтенсивной полосы поглощения в ви-

димой области спектра с максимумом при 515 нм (рис. 5). Наблюдающаяся в УФ-диапазоне полоса с максимумом при 309 нм имеет гораздо большую интенсивность и, также, как и полоса в видимой области спектра, не имеет разрешенной колебательной подструктуры.

Кристаллы **TD3** винно-коричневого цвета, имеющие форму параллелепипедов, получены при медленном испарении раствора бирадикала **TD3** в смеси гептан–хлористый метилен. По данным рентгеноструктурного анализа бирадикал **TD3** кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе Pn . Длины связей N–O нитронилнитроксильного фрагмента равны 1.279(2) и 1.270(2) Å, длина связи другой нитроксильной группы (O(3)–N(3)) больше и составляет 1.280(2) Å (рис. 6), что является типичным для парамагнетиков данного типа [36]. В бирадикале **TD3** угол между плоскостями Π_{ONCNO} и Π_{Het} (табл. 1), характеризующий перегиб имидазольного цикла, равен 18.1°. Торсионный угол O3–N3–C1–N1 равен 56.2(3)°, тогда как в родственном бирадикале **TD1** или в его сольвате с *n*-гептаном величина данного угла заметно больше и составляет 65.3(3) или 67.1(2)° соответственно (по данным работ [28, 29]). В бирадикале **TD2**, закристаллизованном в виде сольвата с циклогексаном и содержащем ароматический заместитель

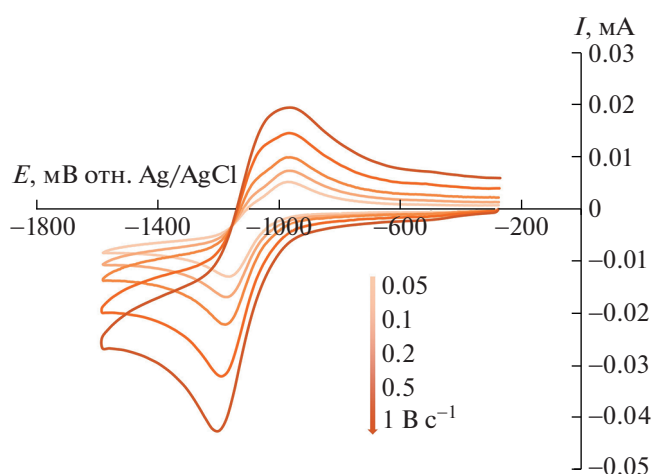


Рис. 4. ЦВА-кривые процесса восстановления (пик V) **TD3** ($C = 2 \times 10^{-3}$ M) в 0.1 M раствора $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 V s^{-1} .

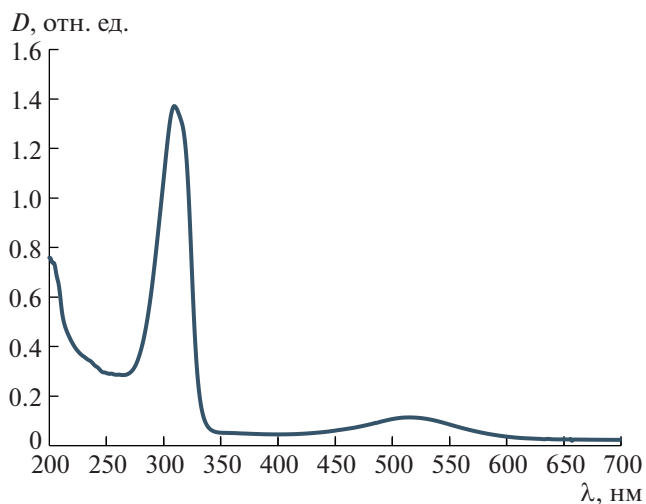


Рис. 5. УФ-видимый спектр для **TD3** ($C = 1 \times 10^{-4}$ М) в ацетонитриле.

при атоме азота нитроксильной группы, величина аналогичного торсионного угла составляет всего $15.1(2)^\circ$ [34]. Таким образом, в молекуле **TD3** величина торсионного угла, определяющего эффективность кросс-сопряжения магнитных орбиталей, оказывается между величинами соответствующих углов в бирадикалах **TD1** и **TD2**. Данное обстоятельство и в целом вся совокупность данных о строении **TD1–TD3**, являющихся аналогами триметиленметана, высокоценны для построения обсуждаемых ниже магнитно-структурных корреляций.

Распределение электронной плотности в молекуле **TD3** определяет рассчитанное с помощью программы CrystalExplorer [37] поле электростатического потенциала (рис. 7). Видно, что атомы

кислорода, особенно атомы O3 и O1, создают значительное отрицательное электростатическое поле, которое во многом предопределяет характер формирующихся коротких контактов и упаковки бирадикалов в кристалле. Так, с участием атомов кислорода O образуются короткие контакты типа $N-O \cdots H-C$. Последние включают в себя контакты типа $O3 \cdots H14A-C14$ с параметрами $l(O3 \cdots H14A) = 2.488 \text{ \AA}$, $\angle(O3 \cdots H14A-C14) = 157.47^\circ$ и короткие контакты типа $O2 \cdots H7A-C7$ с геометрическими параметрами $l(O2 \cdots H7A) = 2.516 \text{ \AA}$, $\angle(O2 \cdots H7A-C7) = 150.53^\circ$ (рис. 8).

По данным магнитных измерений, для бирадикала **TD3** величина произведения мольной магнитной восприимчивости на температуру (χT) равна $0.95 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при 300 К, а при температурах ниже 180 К несколько возрастает, выходя на плато $0.97 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ (рис. 9). Высокотемпературное значение χT выше теоретической чисто спиновой величины $0.75 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ для двух взаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$ при g -факторе, равном 2. Характер температурной зависимости и величина χT при температуре ниже 180 К, близкая к теоретической величине $1.0 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ для триплетного бирадикала с $S = 1$ и $g = 2$, указывают на наличие сильных обменных взаимодействий ферромагнитного характера между неспаренными электронами.

Для выбора модели анализа температурной зависимости χT была проведена оценка эффективности межмолекулярных обменных каналов с использованием квантово-химических расчетов. Фрагмент кристаллической решетки, представляющий собой пару молекул, между которыми реализуются кратчайшие расстояния между атомами с высокой спиновой плотностью (рис. 10а), показан на рис. 10б. Расчеты обменного взаимо-

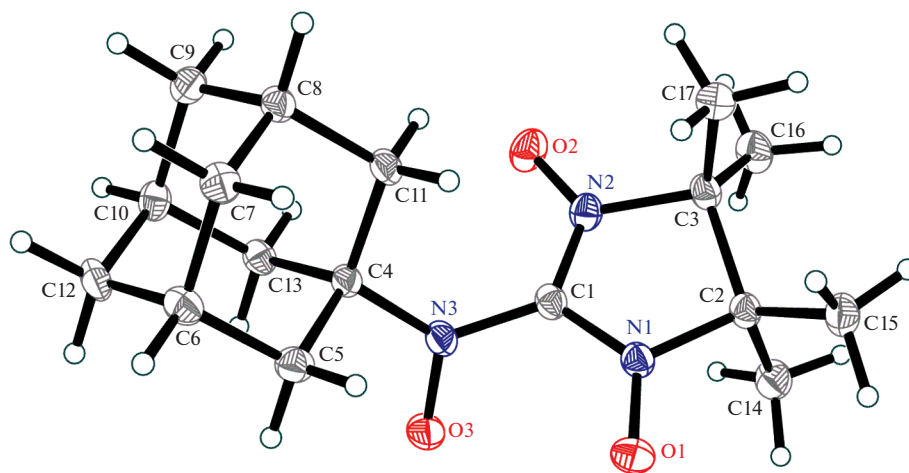


Рис. 6. Молекулярная структура бирадикала **TD3**. Тепловые колебания неводородных атомов показаны в анизотропном приближении ($p = 50\%$).

Таблица 1. Избранные длины связей (l , Å) и углы (\angle , град.) в **TD3**

| Параметр | l , Å | Параметр | \angle , град. |
|-----------|----------|---|------------------|
| O(1)–N(1) | 1.279(2) | C4–N3–O3 | 120.0(1) |
| O(2)–N(2) | 1.270(2) | O3–N3–C1 | 116.1(2) |
| O(3)–N(3) | 1.280(2) | C4–N3–C1 | 123.2(2) |
| N(1)–C(1) | 1.343(2) | N1–C1–N2 | 111.1(2) |
| N(1)–C(2) | 1.505(2) | C1–N2–O2 | 126.2(2) |
| N(2)–C(1) | 1.344(2) | C1–N1–O1 | 126.2(2) |
| N(2)–C(3) | 1.508(2) | N1–C1–N3–O3 | 56.2(2) |
| N(3)–C(1) | 1.398(2) | $\Pi_{\text{CNO}}-\Pi_{\text{ONCNO}}^a$ | 60.1 |
| N(3)–C(4) | 1.493(2) | $\Pi_{\text{ONCNO}}-\Pi_{\text{Het}}^b$ | 18.1 |

^a Π_{CNO} – плоскость, проходящая через атомы O3, N3 и C1; Π_{ONCNO} – средняя плоскость, проходящая через атомы O1, N1, C1, N2 и O2. ^b Π_{Het} – плоскость, проходящая через атомы C1, C2 и C3.

Таблица 2. Экспериментальное и рассчитанные различными методами значения параметра обменного взаимодействия J для **TD3**

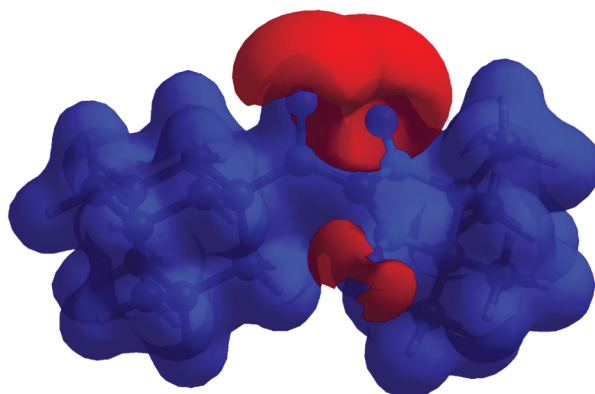
| Метод | J , см^{-1} | J/k_{B} , К |
|------------------------|------------------------|----------------------|
| BS-UB3LYP/def2-TZVP | 615 | 885 |
| CASSCF(10,7)/def2-TZVP | 266 | 383 |
| CASSCF(10,7)/NEVPT2 | 413 | 594 |
| Эксперимент | 306 ± 5 | 440 ± 7 |

действия между бирадикалами внутри данной пары методом неограниченной по спину теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) дали очень низкое значение обменного параметра $J = -0.13 \text{ см}^{-1}$ ($J/k_{\text{B}} = -0.19 \text{ К}$). Расчеты обменного взаимодействия в данной паре с использованием более точного и затратного метода CASSCF(4,4)/NEVPT2 с активным простран-

ством, включающим в себя четыре электрона на четырех орбиталях, предсказывают очень слабое антиферромагнитное взаимодействие бирадикалов с $J/k_{\text{B}} = -0.14 \text{ К}$.

Квантово-химические расчеты показали, что энергия межмолекулярных обменных взаимодействий существенно уступает по своей величине энергии внутримолекулярного обмена. Это позволяет при анализе зависимости $\chi T(T)$ учитывать только обменные взаимодействия внутри бирадикала **TD3** и использовать модель Блини–Бауэrsa [38] для обменно-связанного димера ($H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$). Экспериментальная зависимость $\chi T(T)$ хорошо описывается моделью обменно-связанного димера с оптимальным значением параметра обменного взаимодействия $J = 306 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ($J/k_{\text{B}} = 440 \pm 7 \text{ К}$).

Известно, что для бирадикалов, однократно заполненные орбитали которых пространственно не разделены, параметры обменных взаимодействий с удовлетворительной точностью удается рассчитывать методом BS-DFT [7]. К такого типа бирадикалам относятся, например, триметилметан и *m*-ксилилен, а также их гетероатомные производные, в том числе нитроксильные [7, 29]. Действительно, расчет методом BS-DFT (табл. 2) предсказал для **TD3** основное триплетное состояние и сильное ферромагнитное взаимодействие с $J = 615 \text{ см}^{-1}$ ($J/k_{\text{B}} = 885 \text{ К}$). Расчет методом CASSCF с достаточно большим активным пространством (10 электронов на семи молекулярных орбиталях, 5 из которых приведены на рис. 11) предсказывает существенно меньшее значение: $J = 266 \text{ см}^{-1}$. Учет динамической электронной корреляции методом NEVPT2 приводит к росту параметра J (табл. 2). Из табл. 2 видно, что оцененное из эксперимента значение параметра J хорошо согласуется с высокоуровневыми расчетами, попадая как раз в промежуток между результатами расчетов CASSCF и

**Рис. 7.** Поле электростатического потенциала молекулы **TD3** в кристалле (изоповерхность с потенциалом 3.642 В).

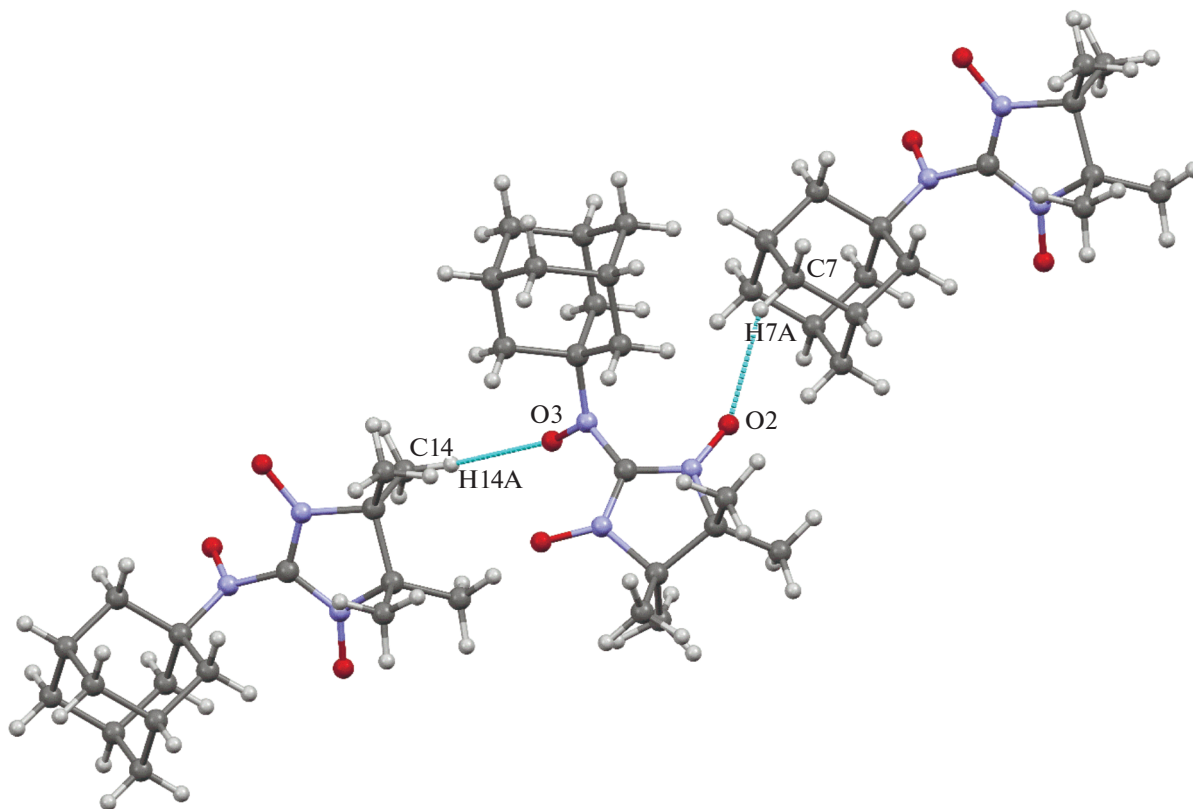


Рис. 8. Невалентные межмолекулярные взаимодействия C–H...O–N в кристаллах TD3.

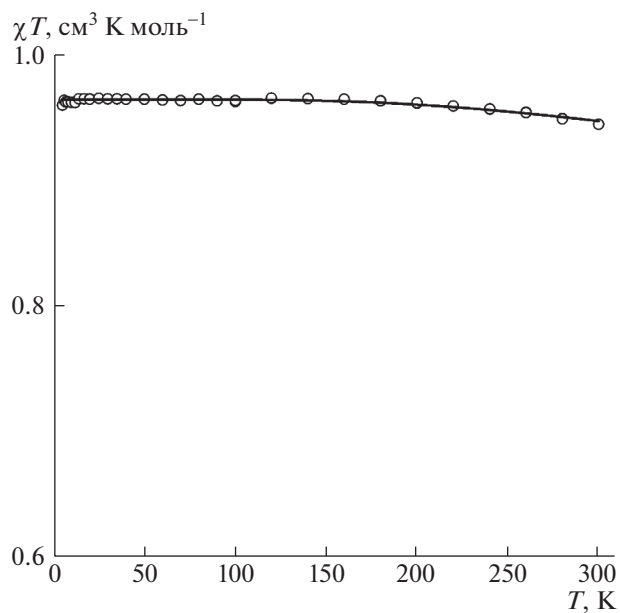


Рис. 9. Температурная зависимость мольной магнитной восприимчивости (χ) для бирадикала TD3 (в координатах $\chi(T) \times T$ от T).

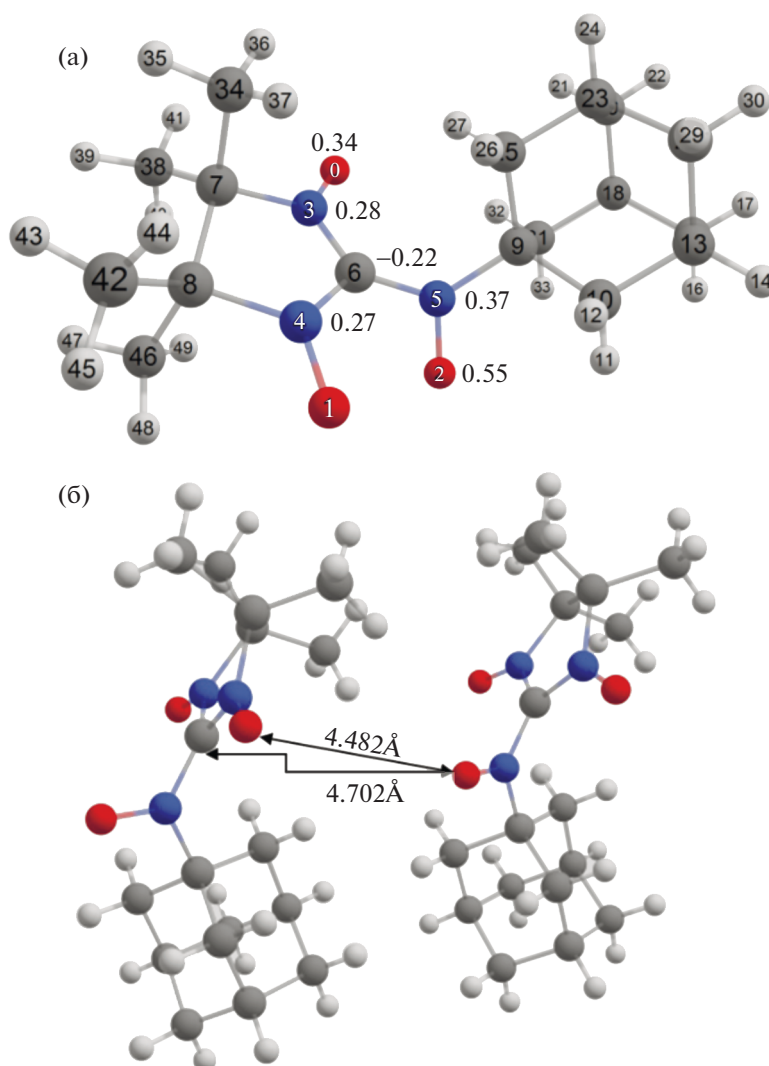


Рис. 10. Распределение спиновой плотности в основном триплетном состоянии бирадикала **TD3** (а) и структура обменно-связанного димера $\{\text{TD3}\}_2$ (б).

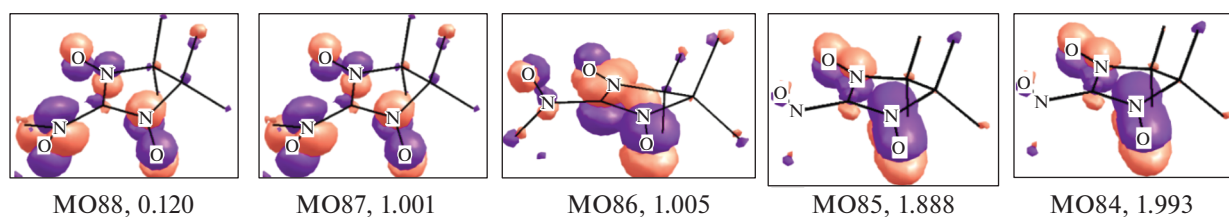


Рис. 11. Пять из семи молекулярных орбиталей активного пространства (MO82–MO88) с указанием их заселенности, использованных в расчетах CASSCF/NEVPT2 для **TD3**.

NEVPT2. Как это часто бывает [7], метод BS-DFT заметно завышает предсказанное значение J .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящего исследования получен и выделен в свободном виде первый

адамантил-замещенный триплетный бирадикал с большой величиной энергии синглет-триплетного расщепления. Бирадикал подвергается обратному электрохимическому окислению при потенциале 0.79 В и квазиобратимому восстановлению при -1.18 В. По данным РСА, в бирадикале значение угла между плоскостями парамагнит-

ных фрагментов составляет $\sim 60^\circ$, что обуславливает реализацию сильного внутримолекулярного обменного взаимодействия ферромагнитного характера $J/k_B = 440$ К ($H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$). Высокая стабильность, обратимое электрохимическое окисление и сильный ферромагнитный обмен открывают возможность применения синтезированного триплетного бирадикала в разнообразных областях наук о материалах и медицины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил **NN-H** синтезировали по известной методике [24]. Коммерческие реактивы и растворители использовали без дополнительной очистки. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ на пластинках “Sorblif” (алюминиевая основа). Для колоночной хроматографии использовали силикагель “Silica 60 0.04–0.63 мм для колоночной хроматографии” фирмы “Macherey Nagel”. ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометрах “BRUKER Vertex-70 FTIR” и “Vector-22”. Измерение спектров поглощения в УФ и видимом диапазоне проводили на спектрометре Agilent 8453 для 1×10^{-4} М раствора **TD3** в ацетонитриле, используя 10 мм кварцевую кювету с тефлоновой крышкой. Растворы готовили в сухом перчаточном боксе. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе “Bruker micrOTOF II” и “DFS Thermo scientific instrument”.

1-Нитрозоадамантиан получали по методике, близкой к ранее описанной [39]. Раствор метилхлоридбензойной кислоты (70%, 5.6 г, 33.1 ммоль) в этилацетате (10 мл) прибавляли по каплям в течение 30 мин к перемешиваемой смеси 1-аминоадамантиана (5.0 г, 33.1 ммоль), эфира (20 мл) и воды (15 мл). По окончании прибавления метилхлоридбензойной кислоты реакционную смесь, приобретшую голубой цвет, перемешивали в течение 30 мин, затем переносили в делительную воронку. Органический слой отделяли, водный экстрагировали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные органические вытяжки промывали 20%-м водным раствором Na_2CO_3 (3×10 мл), 8 N водным раствором HCl (3×10 мл) и водой (3×10 мл), затем сушили MgSO_4 и фильтровали. Раствор упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси эфира с гептаном. Выход 1-нитрозоадамантиана 1.6 г (30%), бесцветные кристаллы, т. пл. $150\text{--}151^\circ\text{C}$. Объединенные кислые экстракты подщелачивали NaOH до pH 9–10, экстрагировали эфиром (2×10 мл). Экстракты упаривали, сушили MgSO_4 , фильтровали и упаривали. Остаток перекристаллизовывали из смеси хлористого метилена с гептаном и получали 2.9 г (58%) исходного 1-аминоадамантиана.

2-{N-[(3*s*, 5*s*, 7*s*)-Адамантил-1]-N-оксиламино}-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил **TD3**. К интенсивно перемешиваемому при $-70\text{--}-80^\circ\text{C}$ раствору 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (314 мг, 2.0 ммоль) в сухом ТГФ (20 мл) прибавляли 1.0 М раствор $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ в гептане (2.2 мл, 2.2 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при -80°C в течение 25 мин, после чего к ней прибавляли раствор 1-нитрозоадамантиана (363 мг, 2.2 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл). Охлаждение прекращали и, после того как температура реакционной смеси достигала комнатной, к ней последовательно прибавляли концентрированный водный раствор NH_4Cl (5 мл), воду (20 мл) и CH_2Cl_2 (50 мл). Органический слой отделяли, водный экстрагировали CH_2Cl_2 (3×20 мл). Объединенные органические растворы сушили MgSO_4 и фильтровали. Фильтрат охлаждали, прибавляли к нему MnO_2 (400 мг, 4.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, фильтровали, упаривали в вакууме. Полученный остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент — этилацетат). Фракцию винного цвета упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси гептана с CH_2Cl_2 . Выход 160 мг (25%), кристаллы винно-коричневого цвета, имеющие форму параллелепипеда, разлагаются при нагревании выше $130\text{--}140^\circ\text{C}$; $R_f = 0.85$ (этилацетат), $R_f = 0.17$ (CHCl_3). ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2928, 2912, 2888, 2858, 1730, 1457, 1422, 1376, 1290, 1275, 1221, 1177, 1134, 1111, 1074, 1044, 985, 971, 937, 868, 816, 736, 670, 541. Масс-спектр, m/z : 322.2130 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3^+$: 322.2125. Найдено, %: С, 63.9; Н, 8.4; N, 13.0. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$, %: С, 63.5; Н, 8.5; N, 13.1.

Циклическая вольтамперометрия. Приготовление раствора соединения **TD3** и все измерения проводили в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона и показателями влажности и кислорода, не превышающими 2 м. д. Электрохимические испытания бирадикала, растворенного в фоновом электролите, проводили в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке при скоростях развертки потенциала $0.05\text{--}1$ В с^{-1} . Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод с диаметром диска 1.7 мм. Перед использованием поверхность электрода полировали наждачной бумагой и затем пастой ГОИ до достижения зеркального блеска. В качестве вспомогательного электрода выступала платиновая проволока, прокаленная в пламени газовой горелки для удаления с поверхности оксидов и других возможных загрязнений. Потенциалы изучаемых процессов измеряли относительно электрода сравнения, представляющего собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, отде-

Таблица 3. Кристаллографические данные

| Брутто-формула | C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₃ | |
|---|---|----------------------------|
| Молекулярная масса | 321.41 | |
| Температура эксперимента, К | 100.0(1) | |
| Длина волны, Å | 1.54184 | |
| Сингония | Моноклинная | |
| Пространственная группа | <i>Pn</i> | |
| Параметры кристаллической решетки | <i>a</i> = 6.29632(5) Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | <i>b</i> = 12.33545(11) Å | $\beta = 93.3234(7)^\circ$ |
| | <i>c</i> = 10.97899(8) Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Объем, Å ³ | 851.282(12) | |
| <i>Z</i> | 2 | |
| Рассчитанная плотность, г · см ⁻³ | 1.254 | |
| Коэффициент поглощения, мм ⁻¹ | 0.699 | |
| <i>F</i> (000) | 348 | |
| Диапазон <i>hkl</i> -индексов | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13 | |
| Кол-во собранных отражений | 11500 | |
| Кол-во независимых отражений | 2888 [<i>R</i> (int) = 0.0244] | |
| Кол-во наблюдаемых отражений, [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 2880 | |
| GOOF | 1.043 | |
| Итоговые значения <i>R</i> -факторов [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ = 0.0313, <i>wR</i> ₂ = 0.0828 | |
| <i>R</i> -факторы (с учетом всего массива) | <i>R</i> ₁ = 0.0313, <i>wR</i> ₂ = 0.0829 | |
| Остаточная электронная плотность, е Å ⁻³ | 0.266 and -0.218 | |

ленную от основного объема электролита электролитическим мостиком, заполненным раствором фонового электролита. Электрод сравнения калибровали относительно пары ферроцен/ферроцений ($E^0 = 0.400$ В относительно нормального водородного электрода). Фоновый электролит представлял собой 0.1 М раствор Bu₄NBF₄ (99%, Sigma Aldrich) в ацетонитриле (≥99.9%, HPLC Gradient grade, Fisher Chemical) с содержанием воды не более 20 м. д., согласно титрованию по Карлу Фишеру при использовании титратора Mettler-Toledo Titrator C10SD.

СКВИД-магнетометрия. Магнетохимические измерения проводили на магнетометре MPMSXL (Quantum Design) в диапазоне 2–300 К, парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости χ вычисляли с использованием констант Паскаля [40].

Рентгеноструктурное исследование. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов бирадикала **TD3** выполнен при 100 К на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оборудованном детектором NuPiX6000HE (каппа-геометрия, метод ω-сканирования) с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения (табл. 2). Интенсивности отражений были установлены и полуэмпирически скорректированы с учетом погло-

щения излучения кристаллом в программе CrysAlisPro [41]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXT [42] и уточнена МНК в полноматричном приближении по F^2 в программном пакете OLEX2 [43] с использованием программы SHELXL-2018 [44]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены с учетом относительных изотропных смещений.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур бирадикала **TD3** приведены в табл. 2. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2191144, их можно получить по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ЭПР исследования. Спектр стационарного ЭПР бирадикала **TD3** был получен в стекле толуола при 80 К на коммерческом спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне (9.73 ГГц) в условиях отсутствия микроволнового насыщения и модуляционного уширения. Моделирование спектра проводилось в среде EasySpin [45].

Квантово-химические расчеты. Для расчета параметров обменного взаимодействия ($\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$) использовали неограниченную по спину теорию функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) [46]. Параметр обменного взаимодействия J рассчитывали по формуле

$$J = -\frac{E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}}{\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{LS}}},$$

где E_{HS} — энергия высокоспинового состояния пары, а E_{LS} — энергия низкоспинового состояния нарушенной симметрии [47]. Все расчеты проведены с функционалом UB3LYP [48, 49] и базисным набором def2-TZVP [50]. Синглет-триплетное расщепление в бирадикале **TD3** ($E_{\text{ST}} = 2J$) и расщепление между квинтетом, триплетом и синглетом в паре бирадикалов были также рассчитаны методом CASSCF [51] и CASSCF/NEVPT2 [52, 53] с тем же базисным набором. Все расчеты проводили с использованием пакета программ Orca 5.0.3 [54] для геометрии бирадикала **TD3** и пары бирадикалов, полученной методом рентгеноструктурного анализа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hicks R.G. (Ed.) Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. Chichester: John Wiley and Sons, 2010. 606 p. <https://doi.org/10.1002/9780470666975>
- Ouari O., Gimes D. (Eds.) Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications. London: Royal Society of Chemistry, 2021. 592 p. <https://doi.org/10.1039/9781788019651>
- Likhtenshtein G.I. Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. In: Springer Series in Materials Science. Hull R., Jagadish C., Kawazoe Yo., Kruzic J., Osgood R.M., Parisi J., Pohl U.W., Seong T.-Ye., Uchida S., Wang Z.M. (Eds.). Cham: Springer, 2020. V. 292. 316 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-34822-9>
- Kumar S., Kumar Yo., Keshri S.K., Mukhopadhyay P. // Magnetochemistry 2016. V. 2. № 4. P. 42. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2040042>
- Studer A., Tebben L. // Angew. Chem., Int. Ed. 2011. V. 50. № 22. P. 5034–5068. <https://doi.org/10.1002/anie.201002547>
- Veciana J., Arçon D., Deumal M., Inoue K., Kinoshita M., Novoa J.J., Palacio F., Prassides K., Rawson J.M., Rovira C. (Eds.) Structure and Bonding in π -Electron Magnetism. Heidelberg: Springer Berlin, 2001. 208 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-44684-2>
- Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. //

- Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 2. <https://doi.org/10.1070/RCR5025>
- Baumgarten M. High Spin Molecules Directed Towards Molecular Magnets. In: EPR of Free Radicals in Solids. Trends in Methods and Applications. Lund A., Shiotani M. (Eds.). MA: Springer, 2003. P. 491–528. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5166-6_12
- Rajca A. Magnetism of Nitroxides. In: Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications. Ouari O., Gimes D. (Eds.). London: Royal Society of Chemistry, 2021. P. 359–391. <https://doi.org/10.1039/9781788019651-00359>
- Abe M. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 9. P. 7011–7088. <https://doi.org/10.1021/cr400056a>
- Baumgarten M. High Spin Organic Molecules. In: Materials and Energy. World Scientific Reference on Spin in Organics. Miller J.S. (Ed.). Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2018. V. 4. P. 1–93. https://doi.org/10.1142/9789813230200_0001
- Chupakhin O.N., Utepova I.A., Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V., Ovcharenko V.I. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. № 7. P. 2870–2872. <https://doi.org/10.1021/jo9000085s>
- Suzuki S., Nakamura F., Naota T. // Org. Lett. 2020. V. 22. № 4. P. 1350–1354. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04655>
- Suzuki S., Nakamura F., Naota T. // Mater. Chem. Front. 2018. V. 2. № 3. P. 591–596. <https://doi.org/10.1039/C7QM00565B>
- Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. // Chem. Lett. 2014. V. 43. № 5. P. 678–680. <https://doi.org/10.1246/cl.131162>
- Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Cherkasov V.K., Stass D.V., Ovcharenko V.I. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 11. P. 2325–2330. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0356-8>
- Zhivetyeva S.I., Zayakin I.A., Bagryanskaya I.Yu., Zaytseva E.V., Bagryanskaya E.G., Tretyakov E.V. // Tetrahedron. 2018. V. 74. № 28. P. 3924–3930. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.05.075>
- Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Kanzaki Y., Shiomi D., Sato K., Takui T., Tanaka R., Okada K. // Chemistry-Select. 2020. V. 5. № 36. P. 11170–11176. <https://doi.org/10.1002/slct.202002927>
- Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Gorbunov D.E., Zhurko I.F., Fedin M.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Gritsan N.P., Mazhukin D.G. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 41. P. 14598–14604. <https://doi.org/10.1002/chem.201602049>
- Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Utepova I.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Stass D.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 7. P. 1469–1473. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0190-7>
- Ovcharenko V.I., Chupakhin O.N., Kovalev I.S., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 10. P. 2227–2229. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0309-z>
- Chupakhin O.N., Tretyakov E.V., Utepova I.A., Varaksin M.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Ovcharenko V.I. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 4.

- P. 647–653.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.11.029>
23. Gurskaya L., Rybalova T., Beregovaya I., Zaytseva E., Kazantseva M., Tretyakov E.V. // *J. Fluor. Chem.* 2020. V. 237. P. 109613.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109613>
24. Tretyakov E.V., Utepova I.A., Varaksin M.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Stass D.V., Ovcharenko V.I., Chupakhin O.N. // *Arcivoc.* 2011. № 8. P. 76–98.
<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0012.806>
25. Tretyakov E.V., Fedyushin P.A., Panteleeva E.V., Stass D.V., Bagryanskaya I.Yu., Beregovaya I.V., Bogomyakov A.S. // *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. № 8. P. 4179–4185.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00144>
26. Fedyushin P., Panteleeva E., Bagryanskaya I., Maryunina K., Inoue K., Stass D., Tretyakov E. // *J. Fluor. Chem.* 2019. V. 217. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.10.016>
27. Fedyushin P., Gurskaya L., Panteleeva E., Koshcheev B., Maksimov A., Rybalova T.V., Zaytseva E., Tretyakov E. // *Fluorine Notes.* 2019. V. 123. P. 7–8.
<https://doi.org/10.17677/fn20714807.2019.02.04>
28. Suzuki S., Furui T., Kuratsu M., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 45. P. 15908–15910.
<https://doi.org/10.1021/ja107769z>
29. Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Stass D.V., Maryasov A.G., Gritsan N.P., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2608–2612.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0400-8>
30. Misochko E.Ya., Korchagin D.V., Akimov A.V., Masitov A.A., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 33. P. 8065–8072.
<https://doi.org/10.1021/jp405572n>
31. Tsujimoto H., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. № 10. P. 1801–1806.
<https://doi.org/10.1002/asia.201801615>
32. Tolstikov S., Tretyakov E., Fokin S., Suturina E., Romanenko G., Bogomyakov A., Stass D., Maryasov A., Fedin M., Gritsan N., Ovcharenko V. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 10. P. 2793–2803.
<https://doi.org/10.1002/chem.201302681>
33. Shundrin L.A., Irtegovaya I.G., Vasilieva N.V., Tretyakov E.V., Zueva E.M., Ovcharenko V.I. // *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. № 10. P. 1207–1210.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.01.134>
34. Kumagai T., Suzuki S., Kanzaki Yu., Shiomi D., Sato K., Takui T., Tanaka R., Okada K., Kozaki M. // *Chemistry Lett.* 2022. V. 51. № 4. P. 458–460.
<https://doi.org/10.1246/cl.220021>
35. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons, NY, 2001. 864 p.
36. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. № 11. P. 971–1012.
<https://doi.org/10.1070/rc2009v078n11abeh004093>
37. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. // *J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. № 3. P. 1006–1011.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
38. Bleaney B., Bowers K.D. // *Proc. Roy. Soc.* 1952. V. 214. P. 451–465.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0181>
39. Greer M.L., Sarker H., Mendicino M.E., Blackstock S.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 42. P. 10460–10467.
<https://doi.org/10.1021/ja00147a007>
40. Carlin R.L. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 339 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>
41. CrysAlisPro. Version 1.171.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
42. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
43. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
44. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
45. Stoll S., Schweiger A. // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178. P. 42–55.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
46. Nudlemann L., Case D.A., Mouesca J.M. // *Coord. Chem. Rev.* 1995. V. 144. P. 199–244.
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)07011-L](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)07011-L)
47. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., Takano Y., Shigeta Y., Nagao H., Yoshioka Y., Yamaguchi K. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 319. № 3–4. P. 223–230.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
48. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648–5652.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
49. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 2. P. 785–789.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
50. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297–3305.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
51. Frisch M., Ragazos I.N., Robb M.A., Schlegel B.H. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 189. № 6. P. 524–528.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85244-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85244-5)
52. Andersson K., Malmqvist P.A., Roos B.O. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 2. P. 1218–1226.
<https://doi.org/10.1063/1.462209>
53. Angeli C., Cimraglia R., Evangelisti S., Leininger T., Malrieu J.P. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. № 23. P. 10252–10264.
<https://doi.org/10.1063/1.1361246>
54. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2017. V. 8. e1327.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>

ADAMANTYL-SUBSTITUTED TRIPLET DIRADICAL: SYNTHESIS, STRUCTURE, REDOX AND MAGNETIC PROPERTIES

M. V. Mikhailova^a, E. M. Dudko^{a,b}, D. I. Nasyrova^a, A. Ya. Akyeva^a, M. A. Syroeshkin^a,
A. S. Bogomyakov^c, N. A. Artyukhova^c, M. V. Fedin^c, D. E. Gorbunov^d, N. P. Gritzan^d, E. V. Tretyakov^{a,#},
Academician of the RAS V. I. Ovcharenko^{a,c}, and Academician of the RAS M. P. Egorov^a

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*National Research University Higher School of Economics, 101000 Moscow, Russian Federation*

^c*Institute "International Tomographic Center", Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russian Federation*

^d*V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: tretyakov@ioc.ac.ru*

A stable diradical, 2- $\{N-[(3s,5s,7s)\text{-adamantyl-1}]-N\text{-oxylamino}\}$ -4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazole-3-oxide-1-oxyl, which is a heteroatomic analogue of trimethylenemethane, was synthesized via an interaction of lithiated 4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazole-3-oxide-1-oxyl with 1-nitrosoadamantane, followed by oxidation of the intermediate hydroxylamine. According to X-ray diffraction data, the value of the dihedral angle between the planes of paramagnetic fragments in the paramagnet is close to 60°. Magnetochemical measurements have shown that the energy gap between the triplet and singlet states ($2J/k_B$; $H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$) in the diradical is 880 K. The EPR spectrum of the diradical is modeled using the parameters: $S = 1$, $g_{xx} = 2.007$, $g_{yy} = 2.005$, $g_{zz} = 2.006$, $D = 825$ MHz, $E = 60$ MHz. According to the data of cyclic voltammetry in the anodic region, the diradical undergoes electrochemical oxidation at potentials of 0.79, 1.63, 1.89, and 2.25 V, the first process being chemically and electrochemically reversible. In the cathode region, the diradical is reduced quasi-reversibly at -1.18 and irreversibly at -2.59 V.

Keywords: adamantane derivatives, stable organic radicals, nitronyl nitroxides, triplet diradicals, trimethylenemethane topology, exchange interaction