

НОВЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ТРИС(ТЕТРАТИАРИЛ)МЕТИЛЬНОГО РЯДА

© 2020 г. Д. В. Трухин*, О. Ю. Рогожникова, Т. И. Троицкая, С. С. Овчеренко,
Е. В. Амосов, В. М. Тормышев

ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9
*e-mail: trukhin@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 20 июля 2020 г.
После доработки 26 июля 2020 г.
Принята к публикации 28 июля 2020 г.

Взаимодействие алифатических содержащих терминальные ацетиленовые группы аминов, с тритильным радикалом Finland приводит к образованию моно-, ди- и триацетиленовых производных этого радикала – ценных реагентов для адресного введения спиновой метки, осуществляемого с использованием методологии CuAAC клик-реакции.

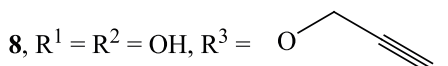
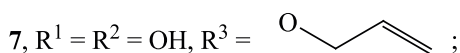
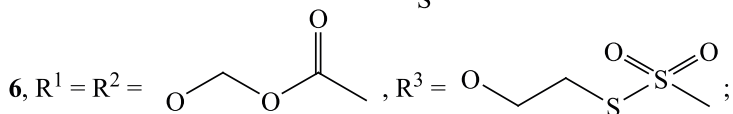
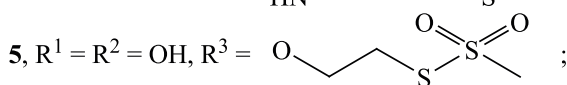
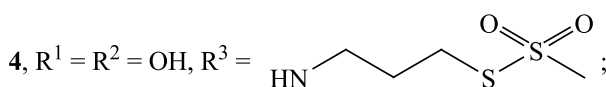
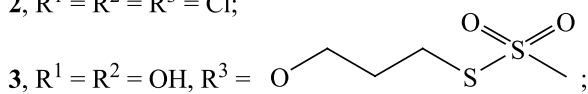
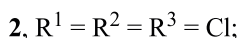
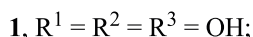
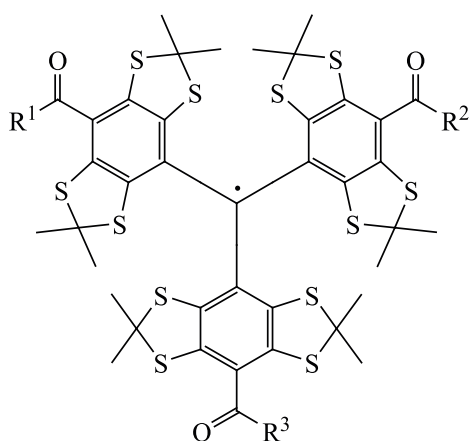
Ключевые слова: стабильные триарилметильные радикалы, ЭПР, ацетиленовые производные Finland ТАМ.

DOI: 10.31857/S0514749220110038

Стерически экранированные трис(тетраа-рил)метилы (ТАМ, тритилы) представляют собой группу стабильных органических радикалов, сравнительно недавно введенных в практику химических и спектроскопических исследований [1]. Они обладают рядом ценных свойств, значимых для исследований, проводимых с применением электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В частности, эти радикалы устойчивы к варьированию температуры и природы растворителя в широком интервале, в том числе при выборе условий, близких к физиологическим. Они весьма стабильны по отношению к окислителям и восстановителям биологической природы и обладают чрезвычайно узким и интенсивным сигналом в спектрах ЭПР, что облегчает их детекцию в ходе эксперимента и позволяет рассматривать их в качестве материалов, ценных для разнообразных биомедицинских приложений [1–5].

Типичными представителем тритильных радикалов является ТАМ 1 (см. рисунок) – трис-

(8-карбоксо-2,2,6,6-тетраметилбензо[1,2-*d*;4,5-*d'*]-бис[1,3]дитиол-4-ил)метил (**1**, Finland trityl). Доступность ТАМ 1 для широкого круга исследований [6] стимулирует активный поиск методов получения функциональных производных этого соединения, позволяющих проводить ковалентное спин-мечение различных химических и биологических объектов, а также синтез мультиспиновых систем на основе ТАМ [7–11]. Так, использование хлорангидрида **2** обеспечивает селективное присоединение спиновой метки по аминок группам молекул-мишеней [2, 3, 12, 13] с образованием амидов. Введение метантиосульфатной и винильной групп (ТАМ **3–7**) нацелено на функционализацию тиолсодержащих соединений [14–16] с образованием в точке сшивки SS и CH₂S связей, соответственно. Тритил с терминальной ацетиленовой группой (ТАМ **8**) был предложен в качестве метки для присоединения к полипептидам, содержащим искусственно введенные азидогруппы [15]. Реализуемая при этом реакция приводит к селек-



Радикал Finland (TAM 1) и некоторые его функциональные производные (2–8), используемые для региоселективного введения тритильной метки [12–15].

тивному образованию триазольного цикла в месте присоединения реагента к биополимеру [15].

Безотносительно к природе реакционной группы (см. рисунок), непосредственно участвующей в процессе спин-мечения, показано, что использование функциональных производных радикала **1** в качестве спиновой метки обеспечивает высокую селективность ее ковалентного связывания по определенному положению молекул-мишеней, в том числе макромолекул биологической природы, и высокую чувствительность последующих измерений методом ЭПР [12–16].

В последнее время активно развиваются методы сборки сложных молекул, реализуемые за счет соединения отдельных структурных фрагментов при помощи так называемых клик-реакций [17, 18]. Последние должны удовлетворять ряду требований, включающих применимость методики на максимально широком круге объектов, использование простых и удобных в исполнении процедур проведения реакции и получение единственного или преобладающего продукта с высоким выходом. В случае экспериментов по спин-мечению биополимеров используемый парамагнитный реагент должен быть стабильным в условиях, близких к физиологическим [17–18].

Метки **7–8** вполне удовлетворяют вышеупомянутым требованиям и могут, таким образом, рассматриваться в качестве перспективных спин-содержащих реагентов, применяемых в клик-химии [15, 17, 18]. Вместе с тем обращает на себя внимание ограниченность круга известных тритил-содержащих спиновых меток в сочетании с малой изученностью химии ацетиленовых производных ТАМ и узкой представленностью соответствующих соединений.

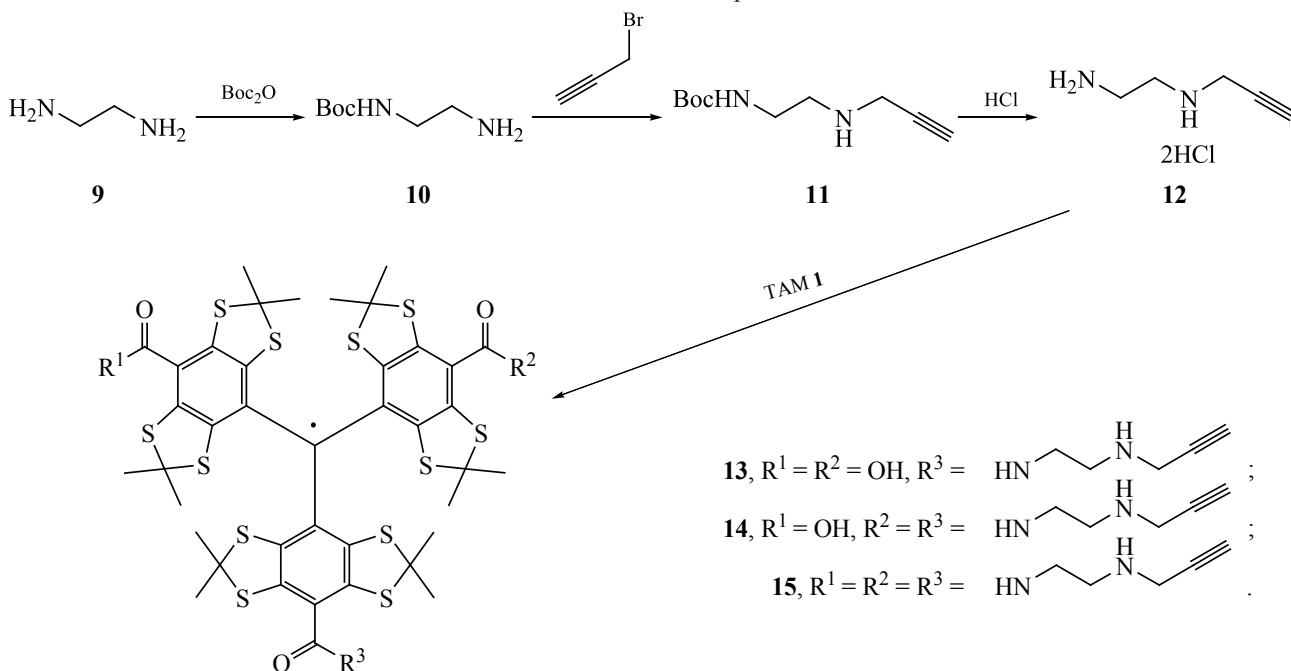
В связи с этим, данная работа посвящена разработке методов получения новых триарилметильных радикалов, содержащих реакционноспособные группы в виде терминальных ацетиленовых фрагментов. В качестве исходного реагента для введения ацетиленовой функции в структуру ТАМ мы выбрали пропаргиламин, полагая, что полученные производные могут использоваться в CuAAC (Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition) клик-реакциях, гладко протекающих в региоселективном режиме, в мягких условиях (в водно-органических бинарных растворителях, обычно при комнатной температуре в присутствии солей одновалентной меди) [15]. Следует отметить, что, в отличие от известного представителя тритилов с терминальной ацетиленовой группой (ТАМ **8**, [15]), мы предпочли использовать формирование

амидной, а не сложноэфирной функции в месте введения заместителя в остов ТАМ. Это обстоятельство связано с обнаруженным недавно на примере ТАМ **3** эффектом частичной деструкции сложноэфирных связей в физиологических условиях. Примечательно, что в этих же условиях амидное производное (ТАМ **4**) показало высокую устойчивость [16]. Наблюдаемое при этом в спектрах ЭПР незначительное уширение сигнала неспаренного электрона, вызванное сверхтонким взаимодействием с ядрами азота и водорода NH-группы, не оказывает заметного влияния на удобство проведения спектроскопических измерений [16]. В реакциях, предполагающих функционализацию карбоксильных групп (схема), представленность исходного ТАМ **1** в виде трикарбоновой кислоты влечет за собой получение многокомпонентных смесей, включающих, наряду с исходным ТАМ, моно-, ди- и тризамещенные производные тритила **1**. Разделение смесей на индивидуальные компоненты является вполне разрешимой задачей [12, 13] и открывает одновременно перспективы использования полученных соединений не только в роли монофункциональных спинсодержащих реагентов (например, спиновых меток в виде монозамещенных производных), но и в качестве центров сборки сложных ансамблей, например дендрито-подобных молекул (случай ди- и тризамещения).

Для достижения поставленной цели, по аналогии с известными литературными методиками [19–21], был синтезирован *трет*-бутоксикарбонилзащищенный этилендиамин **10**, который после взаимодействия с пропаргилбромидом и снятием защитной группы был преобразован в дихлорид *N*-(проп-2-ин-1-ил)этилен-1,2-диамина **12** (схема 1). Далее, с использованием методики, разработанной нами ранее [16] для получения ТАМ **4**, действием избытка реагента **12** (1.4 экв) на ТАМ **1** была получена смесь моно-, ди- и трипропаргилзамещенных производных тритила **1**. Хроматографическим разделением этой смеси были получены и охарактеризованы новые алкинильные производные ТАМ **13–15** в индивидуальном виде.

Новые алкинильные производные ТАМ стабильны как в кристаллическом состоянии, так и в виде растворов в средах различной полярности. В пределах погрешности метода ЭПР, при комнатной температуре, в последних обеспечивается постоянство концентрации растворенного парамагнитного материала по меньшей мере в течение 2 недель. Радикалы **13–15** демонстрируют хорошую растворимость в органических растворителях (первичные спирты, ДМФА, ДМСО) и дают весьма узкий синглетный сигнал в спектрах

Схема 1. Синтез ацетиленовых производных ТАМ **1**.



электронного парамагнитного резонанса (70–90 мкТл в деоксигенированном растворе). Ширина сигнала вполне сопоставима с характеристиками ранее описанных тритилов **1–8** [2, 3, 12–16]. Моноалкинилзамещенный ТАМ **13** растворим в воде при pH 6.0–9.0 с получением достаточно концентрированных растворов (1–5 мМ), что соответствует уровню концентраций, типичных для процедур спин-мечения биополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов индивидуальных соединений в CDCl_3 (концентрация 5 масс %) регистрировали на спектрометре Bruker AM 400 (ФРГ) (рабочие частоты 400.13 МГц для ^1H и 100.61 МГц для ^{13}C). В качестве внутренних стандартов при записи спектров ЯМР ^1H использованы остаточные сигналы CHCl_3 (δ_{H} 7.26 м.д.), а при записи спектров ЯМР ^{13}C – сигнал CDCl_3 (δ_{C} 77.16 м.д.). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на спектрометре Bruker micrOTOF-Q (ФРГ) с ионизацией пробы электро-распылением в режиме регистрации положительных ионов (ЭС-МС) и использованием метанола в качестве растворителя. ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 (ФРГ) при стандартных условиях в диапазоне 4000–400 cm^{-1} при разрешении 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры ЭПР регистрировали с помощью ЭПР-спектрометра Bruker ELEXSYS E540 (ФРГ). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EURO EA3000 (Италия). Температуру плавления измеряли на нагревательном столике Voëtius (ФРГ) и не корректировали. Используемые растворители чистили перегонкой. Глубину протекания реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (Россия). Используемые растворители квалификации «Ч» и «ОСЧ» очищали по стандартным методикам с последующей их перегонкой. В работе использованы коммерческие реактивы фирм «Aldrich», «Sigma» (США) и «Acros Organics BVBA» (Бельгия) с чистотой 98–99%.

Тритил 1 получен по методике [6].

трет-Бутил(2-аминоэтил)карбамат (10). Получен из 0.6 г (10 ммоль) этилендиамина **9** по ме-

тодике [19]. Выход 1.52 г (9.5 ммоль, 95%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.13 с (2H, NH_2), 1.41 с (9H, 3CH_3), 2.72–2.76 м (2H, NH_2CH_2), 3.09–3.11 м (2H, CH_2NH), 4.98 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.40 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.71 (CH_2NH_2), 42.90 (CH_2NH), 79.32 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 156.34 (CO). Найдено, %: C 52.37; H 10.10; N 17.23. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 52.48; H 10.07; N 17.48.

трет-Бутил[2-(проп-2-ин-1-иламино)этил]-карбамат (11). Получен из 1.40 г (8.75 ммоль) карбамата **10** аналогично методике [20]. Выход 0.94 г (4.72 ммоль, 54%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.41 с (9H, 3CH_3), 2.19 уш.с (HCC), 2.76–2.80 м (2H, CH_2NHCH_2), 3.18–3.20 м (2H, CH_2NHCO), 3.36–3.40 м (2H, CH_2CCH), 4.98 уш.с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.50 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.85 (CH_2CCH), 40.06 (CH_2NHCO), 47.91 (CH_2NHCH_2), 71.66 (HCC), 79.27 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 81.99 (HCC), 156.16 (CO). Найдено, %: C 60.48; H 9.17; N 14.23. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 60.58; H 9.15; N 14.13.

N-(Проп-2-ин-1-ил)этилен-1,2-диамина дигидрохлорид (12). Получен из 0.5 г (2.52 ммоль) соединения **11** аналогично методике [21]. Выход 0.42 г (2.45 ммоль, 97%), т.пл. 190–192°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м.д.: 3.01 уш.с (HCC), 3.36–3.40 м (2H, NH_2CH_2), 3.48–3.50 м (2H, CH_2NHCH_2), 3.98–4.00 м (2H, CH_2CCH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 35.49 (CH_2NH_2), 36.11 (CH_2CCH), 43.51 (CH_2NHCH_2), 75.06 (HCC), 80.20 (HCC). Найдено, %: C 34.90; H 7.14; Cl 41.37, N 16.23. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: C 35.11; H 7.07; Cl 41.45, N 16.38.

Взаимодействие ТАМ 1 и N-(проп-2-ин-1-ил)этилен-1,2-диамина дигидрохлорида (12). В реактор (Wheaton V) емкостью 5 мл загружали 50 мг (0.05 ммоль) тритила **1**, 12 мг (0.07 ммоль) N-(проп-2-ин-1-ил)этилен-1,2-диамина дигидрохлорида, 8.1 мг (0.06 ммоль) гидрата гидроксibenзотриазола ($\text{HOBT}\cdot\text{H}_2\text{O}$), 12.4 мг (0.06 ммоль) 1,3-дициклогексилкарбодиимида (DCC) и 1 мл ДМФА. Образовавшуюся краснокоричневую смесь перемешивали 30 минут при комнатной температуре, после чего добавляли 18 мг (0.140 ммоль) диизопропилэтиламина (DIPEA). Реактор заполняли аргоном, закрывали, полученную смесь темно-зеленого цвета пе-

ремешивали при комнатной температуре 24 ч. Реакционную смесь прикапывали к 20 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 , выпавший осадок отфильтровывали, промывали раствором Na_2SO_4 , сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Фильтрат и промывные воды бледно-зеленого цвета могут быть использованы для регенерации непрореагировавшего исходного ТАМ **1**, однако его количество при данной загрузке не превышает 1 мг. Смесь продуктов реакции разделяли хроматографически (силикагель, элюент – градиент метанола в дихлорметане 0–30%).

Бис(8-карбокси-2,2,6,6-тетраметилбензо[1,2-*d*;4,5-*d'*]бис[1,3]дитиол-4-ил)моно{8-[2-(проп-2-ин-1-иламино)этил]карбамоил-2,-2,6,6-тетраметилбензо[1,2-*d*;4,5-*d'*]бис[1,3]дитиол-4-ил}метил (13). Темно-зеленое вещество, выход 20 мг (37%), т.пл. > 230–235°C (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3423, 2958, 2923, 2856, 1727, 1579, 1525, 1490, 1452, 1384, 1294, 1236, 1166, 1147, 1120, 1074, 730. Масс-спектр (ЭС-МС), (m/z): 1080.0193 [$M + H$]⁺. $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_{12}$. [$M + H$]⁺ 1080.0206. ЭПР спектр (0.5 мМ раствор в освобожденном от растворенного кислорода метаноле): мультиплет, ширина линии 84 мкТл, a_N 199 мкТл, a_H 74 мкТл, g -фактор 2.00373.

Моно(8-карбокси-2,2,6,6-тетраметилбензо[1,2-*d*;4,5-*d'*]бис[1,3]дитиол-4-ил)бис{8-[2-(проп-2-ин-1-иламино)этил]карбамоил-2,-2,6,6-тетраметилбензо[1,2-*d*;4,5-*d'*]бис[1,3]дитиол-4-ил}метил (14). Темно-зеленое вещество, выход 18 мг (31%), т.пл. > 220–210°C (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3396, 3386, 3286, 2956, 2921, 2852, 1645, 1575, 1517, 1452, 1434, 1382, 1365, 1346, 1309, 1236, 1166, 1149, 1112, 723. Масс-спектр (ЭС-МС), (m/z): 1160.0892 [$M + H$]⁺. $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_{12}$. [$M + H$]⁺ 1160.0945. ЭПР спектр (0.5 мМ раствор в освобожденном от растворенного кислорода метаноле): мультиплет, ширина линии 80 мкТл, a_N 192 мкТл, a_H 77 мкТл, g -фактор 2.00374.

Трис{8-[2-(проп-2-ин-1-иламино)этил]карбамоил-2,2,6,6-тетраметилбензо[1,2-*d*;4,5-*d'*]бис[1,3]дитиол-4-ил}метил (15). Темно-зеленое вещество, выход 8 мг (13%), т.пл. > 200–205°C (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3286, 2956, 2919, 2850, 1648, 1517, 1452, 1434, 1382, 1365, 1295, 1240, 1166, 1149, 1110, 721, 669, 649. Масс-спектр

(ЭС-МС), (m/z): 1240.1552. $\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_{12}$. [$M + H$]⁺ 1240.1683. ЭПР спектр (0.5 мМ раствор в освобожденном от растворенного кислорода метаноле): мультиплет, ширина линии 76 мкТл, a_N 186 мкТл, a_H 75 мкТл, g -фактор 2.00370.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе предложены и реализованы последовательности превращений, позволивших получить ранее неизвестные функциональные производные ТАМ **1**, содержащие терминальные ацетиленовые группы. Новые тритилы имеют узкий синглетный сигнал в спектрах ЭПР и предназначены для использования в спин-мечении органических азидов и введения устойчивых в физиологических условиях спиновых меток в макромолекулы биологического происхождения (ТАМ **13**). Значительный интерес представляет применение мультифункциональных ТАМ **14** и **15** в синтезе сложных и разветвленных молекул в условиях CuAAC клик-реакции. В настоящее время проводятся дальнейшие исследования полученных соединений в качестве спиновых меток и спин-содержащих структурных блоков, предназначенных для функционализации биополимеров и синтеза мультиспиновых систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетного финансирования по государственному заданию НИОХ СО РАН (ТИТ, ССО, ЕВА) и гранта Министерства образования и науки (грант № 14.W03.31.0034, ДВТ, ОЮР, ВМТ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tidwell T.T. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-electron Compounds*. Ed. R.G. Hicks. New York: Wiley and Sons, **2010**, 1–31. doi 10.1002/9780470666975

2. Shevelev G.Y., Gulyak E.L., Lomzov A.A., Kuzhelev A.A., Krumkacheva O.A., Kupryushkin M.S., Tormyshev V.M., Fedin M.V., Bagryanskaya E.G., Pyshnyi D.V. *J. Phys. Chem. B*. **2018**, *122*, 137–143. doi 10.1021/acs.jpcc.7b10689
3. Kuzhelev A.A., Trukhin D.V., Krumkacheva O.A., Strizhakov R.K., Rogozhnikova O.Yu., Troitskaya T.I., Fedin M.V., Tormyshev V.M., Bagryanskaya E.G. *J. Phys. Chem. B*. **2015**, *119*, 13630–13640. doi 10.1021/acs.jpcc.5b03027
4. Poncelet M., Driesschaert B., Bobko A.A., Khramtsov V.V. *Free Radic. Res.* **2018**, *52*, 373–379. doi 10.1080/10715762.2017.1369058
5. Epel B., Krzykawska-Serda M., Tormyshev V., Maggio M.C., Barth E.D., Pelizzari C.A., Halper H.J. *Biophys.* **2017**, *75*, 295–298. doi 10.1007/s12013-017-0825-2
6. Rogozhnikova O.Yu., Vasiliev V.G., Troitskaya T.I., Trukhin D.V., Mikhailina T.V., Halpern H.J., Tormyshev V.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3347–3345. doi 10.1002/ejoc.201300176
7. Трухин Д.В., Рогожников О.Ю., Троицкая Т.И., Кузелев А.А., Амосов Е.В., Halpern H.J., Коваль В.В., Тормышев В.М. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 347–353. [Trukhin D.V., Rogozhnikova O.Yu., Troitskaya T.I., Kuzhelev A.A., Amosov E.V., Halpern H.J., Koval' V.V. Tormyshev V.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 296–301.] doi 10.1134/S1070428019030035
8. Sato K., Hirao R., Timofeev I., Krumkacheva O., Zaytseva E., Rogozhnikova O., Tormyshev V.M., Trukhin D., Bagryanskaya E., Gutmann T., Klimavicius C., Buntkowsky G., Sugisaki K., Nakazawa S., Matsuoka H., Toyota K., Shiomi D., Takui T. *J. Phys. Chem. A*. **2019**, *123*, 7507–7517. doi 10.1021/acs.jpca.9b07169
9. Bothe S., Nowag J., Klimavicius V., Hoffmann M., Troitskaya T.I., Amosov E.V., Tormyshev V.M., Kirilyuk I., Taratayko A., Kuzhelev A., Parkhomenko D., Bagryanskaya E., Gutmann T., Buntkowsky G. *J. Phys. Chem. C*. **2018**, *122*, 11422–11432. doi 10.1021/acs.jpcc.8b02570
10. Trukhin D.V., Rogozhnikova O.Y., Troitskaya T.I., Vasiliev V.G., Bowman M.K., Tormyshev V.M. *Synlett*. **2016**, *27*, 893–899. doi 10.1055/s-0035-1561299
11. Tormyshev V.M., Rogozhnikova O.Yu., Bowman M.K., Trukhin D.V., Troitskaya T.I., Vasiliev G.V., Shundrin L.A., Halpern H.J. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 371–380. doi 10.1002/ejoc.201301161.
12. Shevelev G.Y., Krumkacheva O.A., Lomzov A.A., Kuzhelev A.A., Trukhin D.V., Rogozhnikova O.Y., Tormyshev V.M., Pyshnyi D.V., Fedin M.V., Bagryanskaya E.G. *J. Phys. Chem. B*. **2015**, *119*, 13641–13646. doi 10.1021/acs.jpcc.5b03026
13. Shevelev G.Y., Krumkacheva O.A., Lomzov A.A., Kuzhelev A.A., Rogozhnikova O.Y., Trukhin D.V., Troitskaya T.I., Tormyshev V.M., Fedin M.V., Pyshnyi D.V., Bagryanskaya E.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9874–9877. doi 10.1021/ja505122n
14. Yang Z.Y., Bridges M.D., Lopez C.J., Rogozhnikova O.Y., Trukhin D.V., Brooks E.K., Tormyshev V.M., Halpern H.J., Hubbell W.L. *J. Magn. Res.* **2016**, *269*, 50–54. doi 10.1016/j.jmr.2016.05.006
15. Jassoy J.J., Berndhauser A., Duthie F., Kuhn S.P., Hagelueken G., Schiemann O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 177–181. doi 10.1002/anie.201609085
16. Tormyshev V., Chubarov A., Krumkacheva O., Trukhin D., Rogozhnikova O., Spitsina A., Kuzhelev A., Koval V., Fedin M., Godovikova T., Bowman M., Bagryanskaya E.G. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2705–2712. doi 10.1002/chem.201904587
17. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021. doi 10.1002/1522-3773(20010601)40:11%3C2004::AID-ANIE2004%3E3.0.CO;2-5
18. Hoyle C.H., Bowman C.N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540–1573. doi 10.1002/anie.200903924
19. Eisenfuehr A., Arora P.S., Sengle G., Takaoka L.R., Nowick J.S., Famulok M. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 235–249. doi 10.1016/S0968-0896(02)00311-5
20. Fiers G., Chouikhi D., Oswald L., Al Ouahabi A., Chan-Seng D., Charles L., Lutz J.-F. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17945–17948. doi 10.1002/chem.201604386
21. Bierbach U., Ding S. Междунар. заявка WO2013/33430. *C.A.* **2013**, *158*, 408718.

New Acetylene Derivatives of Persistent Tris(tetrathioaryl)methyl Radicals

D. V. Trukhin*, **O. Yu. Rogozhnikova**, **T. I. Troitskaya**, **S. S. Ovcherenko**,
E. V. Amosov, and **V. M. Tormyshev**

*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva 9
e-mail: trukhin@nioch.nsc.ru

Received July 20, 2020; revised July 26, 2020; accepted July 28, 2020

Interaction of aliphatic amines, containing terminal acetylene groups, with Finland trityl affords mono-, bi- and triacetylene derivatives of this radical. These derivatives are valuable reagents for targeted insertion of spin labels by CuAAC click-reaction.

Keywords: Persistent triarylmethyl radicals, EPR, acetylene derivatives of Finland TAM