

CHAPTER «CHEMICAL SCIENCES»

NITRONE AS LIGANDS: STRUCTURE, PROPERTIES AND FUNCTIONALITY

НІТРОНИ В ЯКОСТІ ЛІГАНДІВ: БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ

Ilona Raspertova¹
Rostyslav Lampeka²

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-151-0-36>

Abstract. This paper aims to analyze and systematize aspects of coordination chemistry of nitrones and the field of application of coordination compounds based of nitrones. Nitrones as a class of organic compounds have been known for a long time. They are used in organic synthesis as starting materials for acyclic compounds and as «spin trapping agents» for studying various processes in biological systems. A significant amount of nitrone derivatives has pharmacological activity and is a part of some drugs. The high electron density on the oxygen atom of the nitrone group promotes the formation of coordination compounds. This property of nitrones is widely used to influence their reactivity. Nitrones can also be potential corrosion inhibitors due to their ability to form stable complexes. But the coordination chemistry of this class of compounds remains poorly studied. The literature describes coordination compounds of metals with aliphatic, six-membered aromatic and some heterocyclic compounds. Analysis of the literature showed that nitrone-based coordination compounds attract considerable attention with their useful properties, in particular: they can affect the passage of 1,3-dipolar cycloaddition reactions, act as catalysts in Heck, Kumada and ketone hydrogenation reactions, show antitumor

¹ PhD in Chemistry, Research Associate,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

² Doctor of Sciences in Inorganic Chemistry,
Professor of the Department of Inorganic Chemistry,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

activity against HepG2 cells. The wide range of applications of coordination compounds of nitrones and their small number indicate the ability to generate a significant number of new compounds with new properties.

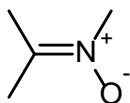
1. Вступ

Нітрони як клас органічних сполук відомі доволі давно [1–4]. Вони застосовуються в органічному синтезі як вихідні речовини для отримання ациклічних сполук [3–5] та як «спінові пастки» для вивчення різних процесів у біологічних системах [6–7]. Значна кількість похідних нітронів має фармакологічну активність та є складовою частиною деяких препаратів [8; 9]. Нітрони знаходять застосування у біоортогональних реакціях [10]. Швидкість таких реакцій, співставима зі швидкістю, виявленою для «азид-алкін» диполярного циклоприєднання [10]. Контроль стереохімії в реакціях диполярного циклоприєднання є необхідним та і важливим аспектом цього типу реакцій і може бути досягнутий шляхом вибору або відповідних субстратів, або введенням в реакцію комплексів металів [11; 12].

Висока електронна густина на атомі кисню нітронної групи сприяє утворенню координаційних сполук. Ця властивість нітронів широко використовується для впливу на їх реакційну здатність [13]. Також нітрони можуть виступати потенційними інгібіторами корозії завдяки властивості формувати стабільні комплекси [13]. Але координаційна хімія даного класу сполук залишається маловивченою. В літературі описані координаційні сполуки металів з аліфатичними, шестичленими ароматичними та деякими гетероциклічними сполуками. Дана робота має перед собою мету проаналізувати та систематизувати аспекти координаційної хімії нітронів та галузі застосування координаційних сполук на основі нітронів.

2. Нітрони. Загальні відомості

Нітрони або азометин-N-оксиди – сполуки, до складу яких входить група:



Вперше нітрони були синтезовані Бекманом в 1880 році шляхом N-алкілювання оксимів. Назва нітрони запропонована Пфайфером у 1916 році [14] та походить від “nitrogenketone”, що вказує на хімічну спорідненість між нітронами та кетонами. Так, нітрони аналогічно до кетонів депротонуються в *-положенні під дією основ, окиснюються SeO₂ з утворенням *-карбонільних сполук, приєднують металоорганічні реагенти та ціановодневу кислоту; відновлюються комплексними гідрідами металів.

Нітрони зазвичай отримують шляхом конденсації N-монозаміщених гідроксиламінів з карбонільними сполуками (рис. 1) [2]. За умови, що R¹ –алкільний або арильний замісник, а R та R² – замісники невеликого об'єму, реакція відбувається з високими виходами кінцевих продуктів.

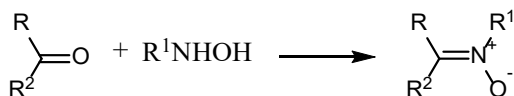


Рис. 1. Загальний спосіб отримання нітронів

3. Координаційна хімія нітронів

На відміну від органічної хімії нітронів, координаційна хімія є мало вивченою. Зустрічається незначна кількість робіт, присвячених цій проблемі. Вони епізодичні, майже незв'язані між собою як з точки зору органічних лігандів, так і з точки зору мети дослідження.

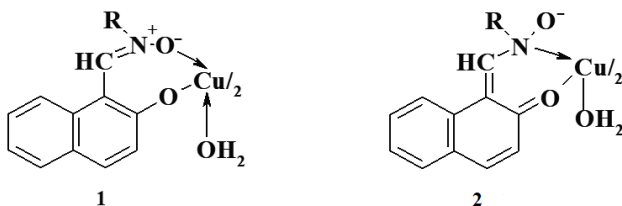
Вперше комплексні сполуки нітронів були отримані в 1969 році [15]. В даній роботі були синтезовані комплексні сполуки нікелю з N-метил-α-(2-піридил)нітроном (L14) та його метильними похідними. Піридилнітронні ліганди представляють собою новий клас бідентатних хелатуючих агентів. Сполуки Ni(L14)₂Cl₂, Ni(3-CH₃-L14)₂Cl₂, Ni(4-CH₃-L14)₂Cl₂, Ni(5-CH₃-L14)₂Cl₂, Ni(6-CH₃-L14)₂Cl₂ синтезовані та охарактеризовані за допомогою елементного аналізу, ІЧ, ПМР та електронної спектроскопії. Комплекси нікелю є шестикоординованими. Чотири позиції займають два ліганди, які координуються бідентатно-хелатно через атом азоту піридинового кільця та атом кисню нітронної групи. Два координаційних місця, які залишаються, в твердому стані займають йони хлору, а в розчині – молекули води. На підставі аналізу ізотропних зсувів в ПМР спектрах парамагнітних комплексів металів

було показано, що в делокалізації електронної густини при координації приймають участь як σ - так і π - молекулярні орбіталі ліганду.

Продовженням вивчення електронної делокалізації в координованих нітронах було дослідження α -феніл N-метилнітрона, α -p-толіл-N-метилнітрона, α -феніл- α ,N-диметилнітрона, α -p-толіл- α ,N-диметилнітрона [16]. Проте, координаційні сполуки були синтезовані лише з α -p-толіл-N-метилнітроном та α -феніл- α ,N-диметилнітроном. Результати досліджень свідчать про те, що електронна густина в комплексах нікелю делокалізована, в основному, за рахунок π -орбіталей нітрону.

В роботі [17] вивчалася координаційна поведінка похідних α -(2-окси-1-нафтил)-N-R-нітронів по відношенню до Cu(II). Зазвичай, координація відбувається через атом кисню нітронної групи та фенольний кисень з утворенням семичленного металоциклу.

Робота [17], на нашу думку, привертає до себе увагу тим, що, на відміну від інших робіт, автори пропонують на підставі даних ЕПР-спектроскопії координацію нітронної групи через атом азоту нітронної групи. В більш ранній роботі [17] цих же авторів на прикладі комплексів міді координаційна поведінка нітронів порівнюється з поведінкою N-оксидів та оксимів. Віддається перевага утворенню семичленного хелатного метало циклу **1** за рахунок атома кисню нітронної групи та кисню фенольної групи, тобто при координації нітрони ведуть себе як N-оксиди. Автори проводять переоцінку своїх попередніх уявлень в роботі [18] та пропонують координацію нітронної групи через атом азоту, як це відбувається в оксимах, та фенольний кисень з утворенням шестичленного метало циклу **2**.



На жаль, крім даних спектрів ЕПР (при умові, що в системі присутні інші ліганди, які містять здатні до координації атоми азоту) нема інших підтверджень координації нітронного азоту.

Рентгенографічні дослідження були виконані для незначної кількості комплексних сполук з нітронами, причому більшість з них відносяться до не зовсім стандартних сполук. Так, на сьогоднішній день опубліковано близько 40 статей в яких описано структури координаційних сполук з нітронами (CSDversion 5.41; November 2020). Вони охоплюють 25 різноманітних лігандів, які можна поділити на ароматичні та аліфатичні (рис. 2, рис. 3). В таблиці 1 зведено дані стосовно комплексних сполук йонів металів з нітронами.

Таблиця 1

**Зведені дані про координаційні сполуки металів з нітронами,
що досліджені методом РСТА**

| Ліганд | Метал, [Посилання] | Ліганд | Метал, [Посилання] |
|--------|-----------------------|--------|---------------------------------|
| L1 | Au [19, 20] | L14 | Cu[27], Cd, Zn[28]. Hg [29] |
| L2 | Pd [21] | L15 | Au [30], Ag [31], Zn [32] |
| L3 | Au[19] | L16 | Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Zn [33, 34] |
| L4 | Au[19] | L17 | Pd, Ni [35], Ru, [36] |
| L5 | Ni [22] | L18 | Cu, Co, Ni, Cr [37] |
| L6 | Ir [23] | L19 | Cu [27], Ni[38] |
| L7 | Cr [24] | L20 | Cd, U [39] |
| L8 | Cr [24] | L21 | U [40] |
| L9 | Cr [24] | L22 | Ni, Fe [41] |
| L10 | Cr [24] | L23 | Pr [42] |
| L11 | Cr [24] | L24 | Zn, Co, Mn [43] |
| L12 | Cu [25] | L25 | Co, U [44] |
| L13 | Ir [26] | | |

Так в роботах [19; 20], які присвячені дослідженню каталітичної активності комплексів Au(I)-нітрон (L1, L4) в реакціях циклоприєднання було отримано ряд комплексів, де в якості додаткових лігандів було використано Ph₃P та JohnPhos. Згідно рентгеноструктурних досліджень кут кисень нітрону–Au(I)–P майже 180° в синтезованих комплексах (рис. 4). Довжини зв'язків вказують на те, що нітрон зв'язаний більш міцно з Au(I) ніж додатковий ліганд. Результати каталітичних досліджень в реакціях [2+2+2] циклотримеризації diarилпропаргіл-триацеталей демонструють універсальність систем золото(I)-нітрон

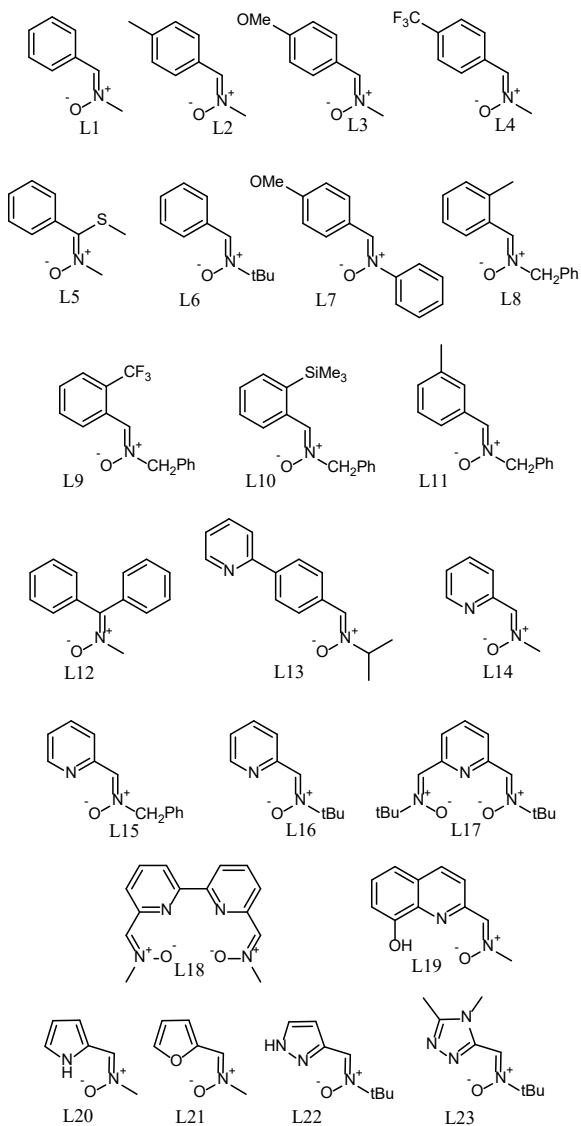


Рис. 2. Ароматичні нітрони, що використовувалися для синтезу координаційних сполук

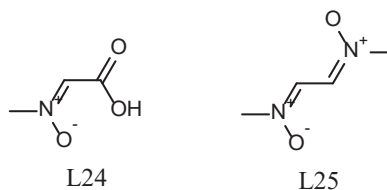


Рис. 3. Аліфатичні нітрони, що використовувалися для синтезу координаційних сполук

завдяки контрольованій здатності до комплексоутворення та їх селективній корисності.

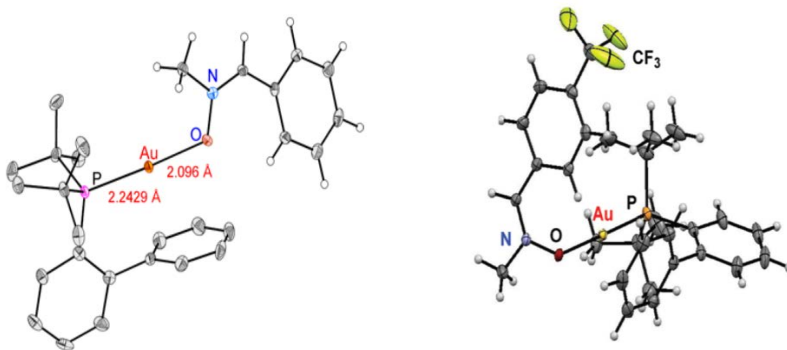


Рис. 4. Молекулярна будова комплексів Au(I) з нітронами L1 та L4

В роботі [21] вперше представлені результати синтезу координаційних сполук паладію з нітронами (рис. 5). Комплекс **3** є ключовим інтермедіатом, щонайменше, в двох подальших реакціях, а саме, циклопаладуванні з утворенням димерного комплексу $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{L2})_2]$ та дезоксигенації нітрону з утворенням координаційної сполуки паладію із синтезованим *in situ* іміном $[\text{PdCl}_2\{\text{N}(\text{Me})=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p})\}_2]$. З огляду на координаційну поведінку нітрону L2 лабільний йон Pd(II) реагує як з диполарофілом, так і з диполем. Остання взаємодія, а саме легування нітрону паладієм, на жаль, інгібує 1,3-диполярне циклоприєднання за рахунок координації.

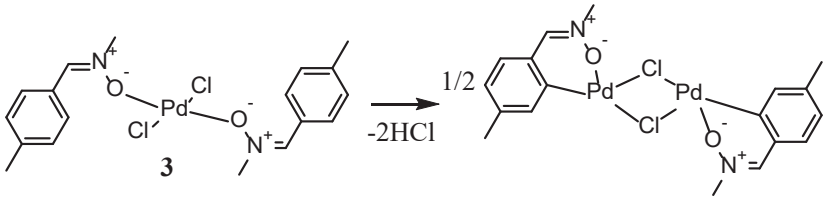
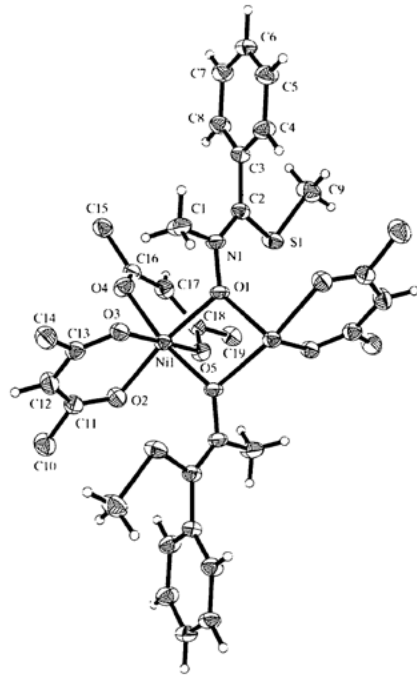


Рис. 5. Комплекси Pd з нітроном L2

В роботі [22] отримано димерний комплекс нікелю з лігандом L5 (рис. 6). Нітрон-тіоефірна група майже планарна. Дієдральний кут між фенільним кільцем та нітрон-тіоефірною групою складає $66.0(4)^\circ$, що майже не відрізняється для некоординованого нітрону (65.6°). Інші геометричні параметри також не зазнають значних змін. Виключення: зв'язок N-O, він подовжується при координації та дорівнює $1.357(2) \text{ \AA}$.

⟨-Феніл-N-трет-бутилнітрон та його похідні – відомі антиоксиданти. В роботі [23] автори повідомляють про розробку та синтез серії нових циклометалюваних гідридів іридію, отриманих активацією зв'язку C-H ароматичних нітронів. Там же представлена також оцінка описаних гідридів іридію як протипухлинних засобів. Порівняно з цисплатином, гідриди іридію виявляють чудову протипухлинну активність на клітинах HerG2. Комплекс, $[\text{IrH}(\text{L6-Cl})(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]\text{SbF}_6$, з найбільшою протипухлинною активністю було обрано для подальшого скринінгу на лініях клітин NCI-60. Подальший аналіз під-

Рис. 6. Будова димерного комплексу нікелю $[\text{Ni}_2(\text{L5})_2(\text{hfac})_4]$

твердив його здатність індукувати апоптоз. Нарешті, було показано, що комплекс може бути ефективним *in vivo* з використанням моделей ксенотрансплантату пухлини у мишей ICR, та виявляє меншу токсичність, ніж цисплатин. Попередні дослідження вказують на перспективність подальших досліджень біологічної активності гідридів металів з нітронами.

Про синтез комплексних сполук на основі нітронів L7-L12 з карбонілом хрому повідомляється в роботі [24]. Ці нові площинно-хіральні комплекси були охарактеризовані за допомогою ^1H , ^{13}C ЯМР та ІЧ-спектроскопії, а також циклічної вольтамперометрії. Були отримані також структурні дані для ряду синтезованих комплексів (рис. 7). Реакційна здатність згаданих хіральних комплексів з нітронами була досліджена в «*pinacol-type*» реакціях індукованих SmI_2 . Відновлюване крос-сполучення нітронів з карбонільними сполуками виявилось хемо- та діастероселективним. Таким чином були синтезовані прекурсори енантіонасичених β -аміноспиртів з високими виходами.

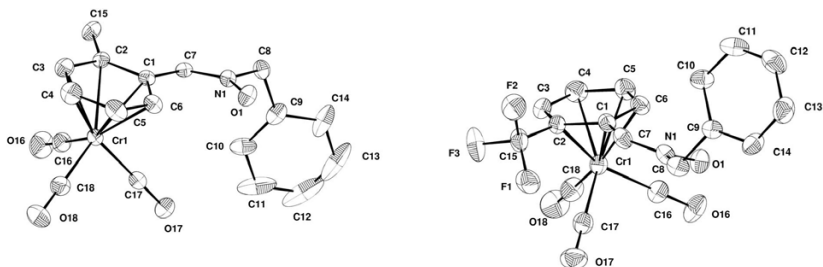


Рис. 7. Молекулярна будова комплексів хрому з нітронами L8 та L9

Авторами роботи [25] запропонований новий синтетичний підхід для отримання 2,3-дигідро-1,2,4-оксадіазолів. Він базується на каталітичній дії комплексів Cu(I) з кетонітронами в реакціях циклоприєднання з дизаміщеними ціанамідами, в результаті яких можливо отримати 5-амінозаміщені циклічні системи. Реакція відбувається в м'яких умовах (кімнатна температура або 45°C) та потребує біля 10% відповідного мідного каталізатора. Використання цього методу дозволяє отримувати гетероцикли з виходами від помірних до гарних.

Координаційні сполуки іридію привертають останнім часом до себе увагу при розробці нових лікарських засобів. В роботі [26] представлено синтез, будову та протипухлинні властивості комплексу іридію з нітроном L13 (рис. 8). Комплекс виявив значну антипролиферативну активність по відношенню до клітин раку A2780.

В роботі [27] досліджено комплексоутворення міді з нітронами L14 та L19. Синтезовано два нових комплекси складу $\text{Cu}(\text{L14})_2(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Cu}_2(\text{L19})_2(\text{NO}_3)_2$. Сполуки досліджено методами ЕПР, ІЧ та електронної спектроскопії. Для обох сполук проведено рентгеноструктурні дослідження (рис. 9). В сполуці $\text{Cu}(\text{L14})_2(\text{NO}_3)_2$ йон міді має викривлене октаедричне оточення. Нітрон координований бідентатно-хелатно. Сполука $\text{Cu}_2(\text{L19})_2(\text{NO}_3)_2$ є димером, в якому атоми кисню гідрокси-груп виступають містками між атомами міді. Нітрон L19 координується тридентатно, утворюючи п'яти- та шестичленні хелатні

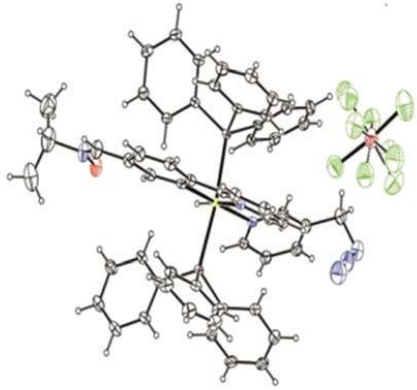


Рис. 8. Молекулярна будова комплексу $\text{IrH}(\text{L13}) (\text{PPh}_3)_2(\text{Py-N}_3)$ з нітроном L13

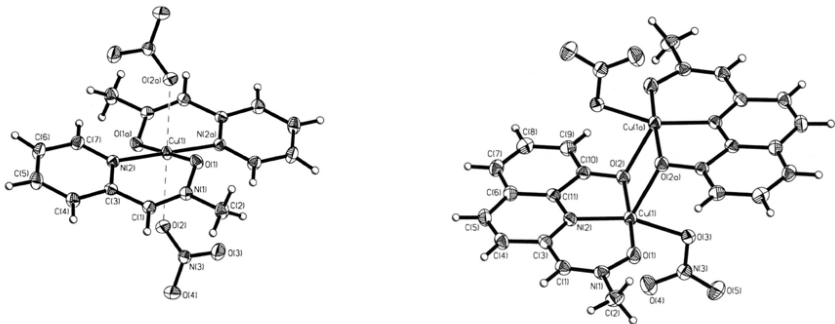


Рис. 9. Молекулярна будова комплексів міді з нітронами L14 (ліворуч) та L19 (праворуч)

цикли. Атоми міді знаходяться в квадратно-пірамідальному оточенні. Атом кисню займає апікальну позицію.

Робота [28] стала продовженням досліджень, що описані в [27], де представлено результати досліджень комплексоутворення цинку та кадмію з L14. Синтезовані комплекси складу $M(L14)_2(NO_3)_2$ досліджені методом рентгеноструктурного аналізу, ІЧ та ЯМР спектроскопії. Також проведено дослідження флуоресцентних властивостей. Показано, що при кімнатній температурі комплекси демонструють сильну емісію.

Fard M.A. et. al проводять роботу по вивченню координаційних властивостей N-метил-(2-піридил)-нітрону. Вони вивчають комплексоутворення галогенів ртуті(II) з L14 та L16 [29]. Потенційно бідентатні ліганди, що містять фрагмент піридин-нітрон можуть існувати як в *syn*-, так і в *anti*-конформаціях. Певна конформація може сприяти утворенню хелату або містка в координаційних сполуках. Для галогенів також притаманна «роль» містка, що надає змогу отримувати полімерні комплекси. В даній роботі детально вивчено вплив конформації ліганду, розміру замісників та різних аніонів галогенів на утворення тривимірних супрамолекулярних архітектур координаційних сполук ртуті(II). Структури комплексів складу 1:1 $[HgX_2L]$ ($X=Cl$, $L=L14$; $X=Br$, $L=L16$), 2:1 $[(HgX_2)_2L]$ ($X=Br$ або I , $L=L14$; $X=Cl$ або I , $L=L16$) та незвичайної сполуки $[(HgBr_2)_5(L16)_3]$ було вивчено за допомогою РСТА. Способи координації піридил-нітронів у вище згаданих комплексах ртуті наведені на рисунку 10.

Координаційні сполуки золота(III) і золота(I), а також їх металоорганічні похідні здатні каталізувати реакції 1,3-диполярного циклоприсєднання N-бензил-С(2-піридил)нітрону та метилакрилату [30]. При цьому зменшується час проходження реакції та переважно утворюється *cis*-ізомер. Автори роботи припускають, що відбувається розрив зв'язку Au–Cl або Au–C₆F₅ та наступна координація метилакрилату. Це призводить до утворення інтермедіату, який виявляє більшу реакційну здатність по відношенню до нітрону L15. Вихідною сполукою для синтезу комплексу з нітроном L15 була $[AuCl_3(tht)]$ (tht – тетрагідротіофен). Неочікувано утворюється іонна сполука $[L15-H][AuCl_4]$ (**8**) (рис. 11). Вона проявляє каталітичну активність та помірну селективність в реакціях 1,3-диполярного циклоприсєднання. Ці дані дозволили знайти схожі за будовою, але більш активні каталізатори на основі золота (III) і золота (I).

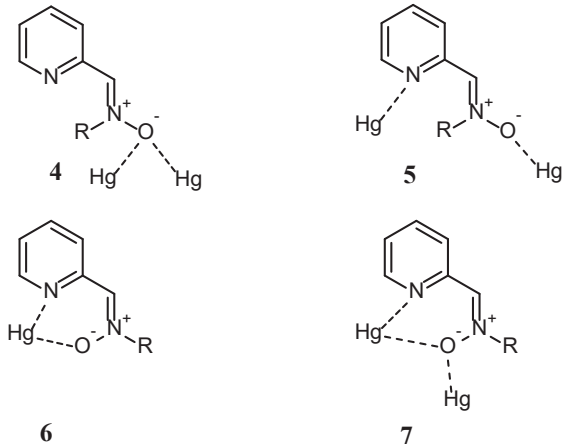


Рис. 10. Знайдені способи координації піридил-нітронів

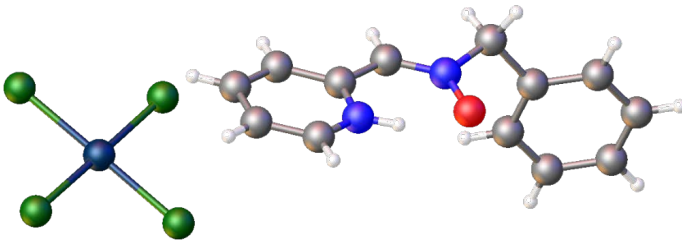


Рис. 11. Молекулярна будова сполуки 8

В даній роботі також отримані нові комплекси з нітроном L15: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{L15})]$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{L15})]$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{L15})]$. Отримані комплекси не реагують з метилакрилатом з утворенням продуктів циклоприсаднання. Автори роблять припущення, що комплекси не є ймовірними проміжними продуктами в реакції 1,3-диполярного циклоприсаднання, на відміну від аналогічних комплексів $\text{Ag}(\text{I})$ [31] та $\text{Zn}(\text{II})$ [32].

Робота [33] присвячена комплексоутворенню N-третбутил-(2-піридил)нітрону (L16) з гексафтороацетилацетонатами 3-d металів. Рентгеноструктурні дослідження показали, що поведінка нітрона при комплексоутворенні різноманітна. З бідентатним нітроном мідь утво-

рює нейтральний комплекс **9** (рис. 12), в той час як Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Fe^{2+} утворюють комплексні солі, що складаються з $M(L16)_2(hfac)$ катіонів та $M(hfac)_3$ аніонів. Рушійні сили утворення солі з нейтрального L16 незрозумілі, але це, можливо, пов'язано з меншою розчинністю іонної кристалічної форми в неполярних розчинниках. Геометричні зміни в L16 при координації показують, що зв'язок C=N більш локалізований в комплексах.

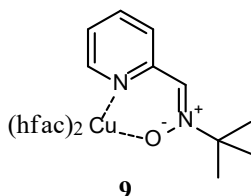


Рис. 12. Будова комплексу міді з L16

В той час як в твердому стані вищезазначені комплекси бідентатного нітрону L16 з Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} – комплексні солі, в CH_2Cl_2 вони знаходяться у вигляді нейтральних комплексів, подібно комплексу міді (**9**) [33]. Проведення експериментів по вивченню «спінових пасток» в присутності іонів металів є типовим. Такий експеримент дає можливість змоделювати утворення спінового аддукту L16 з фенільним радикалом у відсутності металу. При додаванні $Ni(hfac)_2$ або $Mn(hfac)_2$ був отриманий ЕПР спектр аналогічний спектру, отриманому для $M(L16)(hfac)_2$, де $M - Ni^{2+}$, Mn^{2+} . Цей результат говорить про те, що експерименти по вивченню «спінових пасток» в присутності іонів металів більш зручні за рахунок більшої інформативності спектрів спінових аддуктів з комплексами металів в порівнянні з самими спіновими аддуктами [34].

Каталітична активність комплексів паладію, нікелю [35] та рутенію [36] з дінітроном L17 в реакціях Хека, Кумада та гідрування кетонів, відповідно, виявилась досить високою. Кількість послідовних циклів для Pd та Ni сягає 950000, а для Ru 590000. Для всіх комплексів було проведено рентгеноструктурні дослідження (рис. 13). Слід зазначити, що це перший приклад «rinser» комплексів з нітронами.

В роботі [37] представлені синтез та вивчення координаційних властивостей 2,2'-дипіридилного ліганду L18, що містить дві нітро-

нні групи в 6 та 6'положеннях. Координаційні властивості L18 було протестовано на Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III) йонах. Отримані комплекси мають склад $[\text{Cu}(\text{L18})][\text{CuCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{L18})(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{L18})(\text{NO}_3)_2]$ та $[\text{Cr}(\text{L18})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В усіх випадках ліганд координований тетрадентатно-хелатно.

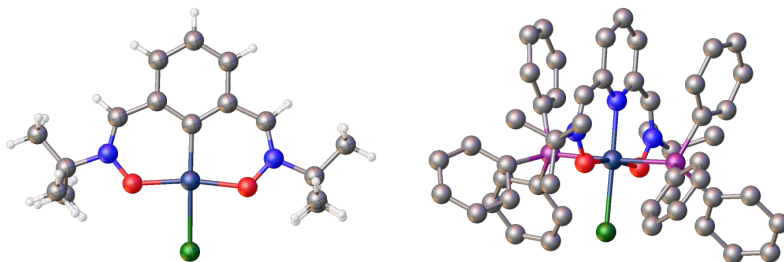


Рис. 13. Молекулярна будова комплексів PdL17Cl (ліворуч) та $[\text{RuL17}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (праворуч), атоми водню видалені для наочності

Вище ми згадували комплекс міді с нітроном L19. У випадку нікеля було отримано координаційну сполуку іншої будови, а саме $[\text{Ni}(\text{L19})(\text{L19-H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 14) [38]. Координаційне оточення нікелю формується за рахунок чотирьох атомів кисню та двох атомів азоту нейтральної та аніонної форм ліганду. Катіони $[\text{Ni}(\text{L19})(\text{L19-H})]^+$ димеризуються з утворенням супрамолекулярних дикатіонів $[\text{Ni}(\text{L19})(\text{L19-H})]_2^{2+}$. Стабільність димеру зумовлена утворенням міцних водневих зв'язків та $\pi \cdots \pi$ стекінгом між двома парами паралельних хінолінових фрагментів.

Існує декілька робіт присвячених синтезу координаційних сполук з нітронами, що містять п'ятичленні гетероцикли. Так, в роботі [39] синтезовано сполуки цинку, кадмію, паладію, мангану та уранілу з L20. Отримані сполуки досліджені за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. Для сполук $\text{Cd}_2(\text{L20})_4(\text{NO}_3)_4$ та $\text{UO}_2(\text{L20})_2(\text{NO}_3)_2$ проведено рентгеноструктурні дослідження. З нітроном L21 також було синтезовано ряд сполук з цинком, кадмієм, паладієм, манганом, міддю та уранілом [40].

На основі N-третбутил-3-піразоліл нітрону (L22) було синтезовано триядерні комплекси нікелю та заліза ($[\text{Ni}_3(\text{L22})_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ та

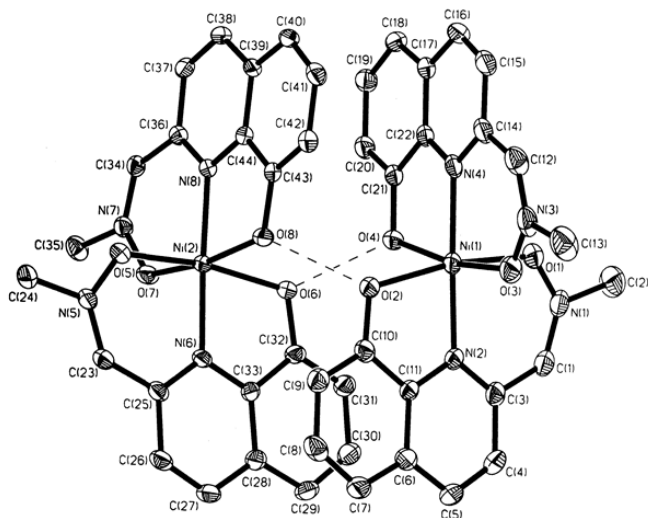


Рис. 14. Димерний супрамолекулярний ансамбль $[\text{Ni}(\text{L19})(\text{L19-H})]_2^{2+}$, атоми водню видалені для наочності

$[\text{Fe}_3(\text{L22})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [41]. Було вивчено магнітні властивості цих сполук та показано наявність антиферомагнітних/феромагнітних обмінних взаємодій між парамагнітними центрами у комплексах. У випадку нікеля антиферомагнітна взаємодія між сусідніми атомами з $J/k_B = -28,2(2)\text{K}$, в термінах механізму суперобміну. У випадку заліза проявляються феромагнітні взаємодії з $J/k_B = +0,292(8)\text{K}$ між двома термінальними йонами $S = 5/2 \text{Fe}^{3+}$ через проміжний діамагнітний йон Fe^{2+} . Домішка низько розташованих збуджених станів до основного стану стабілізує феромагнітно-обмінний стан подібно тому, як це відбувається в «берлінській лазурі».

Ще одна робота [42] присвячена вивченню магнітних властивостей координаційних сполук нітронів. У цьому дослідженні розглядається проблема взаємодії між йонами $\text{Ln}(\text{III})$, що проявляють власну спіно-орбітальну взаємодію, та органічним радикалом. Було досліджено магнітні властивості серії ізоструктурних сполук складу $\{\text{Ln}(\text{organic radical})_2(\text{NO}_3)_3\}$, в яких іон $\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{Ln} = \text{від Ce до Dy}$), оточений двома N,O-хелатуючими аміноксильними радикалами ($\text{organic radical} =$

3-нітроніл-нітроксид-4,5-диметилтриазол). Експериментальний підхід, який використовувався для отримання уявлення про взаємодію {Ln-Радикал}, що відбувається у цих сполуках, базувався на визначенні власного парамагнітного внеску іона металу. Цей внесок знаходився з відповідних даних для похідних $\{Ln(L23)_2(NO_3)_3\}$, в яких іон Ln (III) знаходиться в діамагнітному оточенні. Проста математична різниця магнітної сприйнятливості $\{Ln(\text{organicradical})_2(NO_3)_3\}$ та відповідного похідного $\{Ln(L23)_2(NO_3)_3\}$ дозволила встановити природу кореляцій у досліджуваних сполуках. Систематичне дослідження ізоструктурних рядів сполук дозволило порівняти еволюцію цих взаємодій як функцію електронної конфігурації 4f-орбіталей. Для Ln (III) з електронними конфігураціями $4f^1 - 4f^5$ взаємодія {Ln-органічний радикал} є антиферромагнітною. І навпаки, ця взаємодія виявилася ферромагнітною для конфігурацій $4f^7 - 4f^{10}$.

В процесі вивчення N-метил- α -карбонілметанімін-N-оксиду було здійснено ряд спроб синтезу ліганду L24. В зв'язку з тим, що ліганд виявився нестійким синтез координаційних сполук на його основі проводили шляхом темплатного синтезу [43]. Так було синтезовано сполуки складу $M(L24)_2 \cdot 2H_2O$, де $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$. Для остаточного з'ясування будови синтезованих сполук було проведено рентгеноструктурні дослідження. Комплекси нікелю, мангану, кобальту та цинку на основі L24 виявилися ізоструктурними. Координаційна сфера атома металу являє собою викривлений октаедр та утворена двома молекулами ліганду та двома молекулами води (рис. 15). Ліганд координований бідентатно-хелатно через атом кисню карбоксильної групи та атом кисню нітронної групи.

В роботі [44] представлені результати досліджень координаційної поведінки гліоксалевого динітрону (L25). На його основі було синтезовано ряд координаційних сполук з деякими 3d-металами та йоном уранілу. Шляхом повільної кристалізації з реакційної суміші отримано монокристали $Co(L25)Cl_2 \cdot 2H_2O$. Сполука являє собою координаційний полімер (рис. 16). Координаційний поліедр атома кобальту має дещо викривлену октаедричну будову. Координаційна сфера утворена двома атомами хлору, двома атомами кисню ліганду та двома атомами кисню води. Ліганд координується бідентатно-містково, утворюючи полімерні ланцюги.

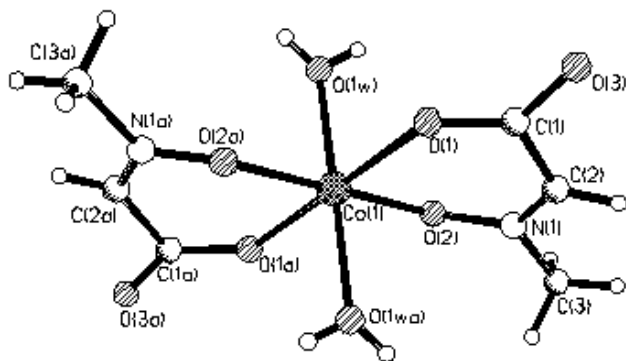


Рис. 15. Молекулярна будова комплексів на основі L24 на прикладі кобальту

Для сполуки $\text{UO}_2(\text{L25})_2(\text{NO}_3)_2$ були проведені рентгеноструктурні дослідження. Координаційне оточення центрального атому має вигляд гексагональної біпіраміди (рис. 17). Її утворюють 2 атоми кисню, що аксіально зв'язані з йоном урану і таким чином утворюють головну вісь, 2 ліганди і 2 нітратні групи, що координуються відповідно моно- і бідентатно через атоми кисню і лежать в екваторіальній площині. При цьому ліганди зберігають транс-форму, а дві нітронні групи залишаються вільними.

Таким чином, на прикладі L25 показано, що дінітрони можуть виступати в ролі бідентатних місткових лігандів по відношенню до 3d-металів, утворюючи 1Dполімерні ланцюги. У випадку UO_2^{2+} відбу-

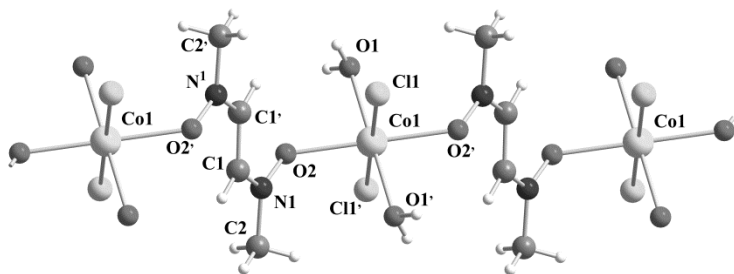


Рис. 16. Фрагмент кристалічної структури $\text{Co}(\text{L25})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

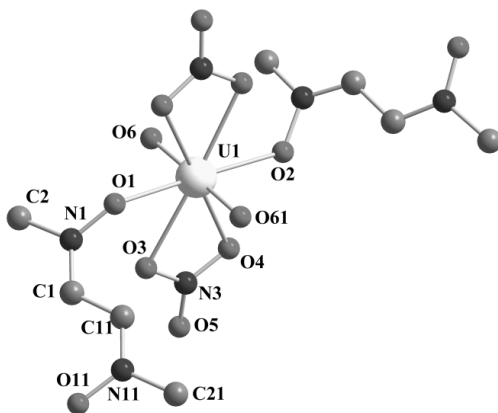


Рис. 17. Молекулярна будова $\text{UO}_2(\text{L25})_2(\text{NO}_3)_2$

вається монодентатна координація нітрону. Друга нітронна група залишається вільною, що відкриває можливості для синтезу гетероядерних координаційних сполук.

4. Висновки

Аналіз літературних даних стосовно координаційної хімії нітронів показав, що інтерес до вивчення цього класу сполук не згасає завдяки їх придатності для побудови різноманітних координаційних сполук. Останні в свою чергу привертають значну увагу своїми корисними властивостями, зокрема: здатні впливати на проходження реакцій 1,3-диполярного циклоприєднання, виступати каталізаторами в реакціях Хека, Кумада та гідрування кетонів, виявляють протипухлинну активність по відношенню до клітин HepG2. Широкий спектр застосування координаційних сполук нітронів та їх незначна кількість вказують на можливість генерувати значну кількість нових сполук з новими властивостями.

Список літератури:

1. Huisgen R. (1963). 1,3-Dipolar Cycloadditions: Past and Future. *Angewandte Chemie*, 2: 565–598.
2. Feuer H. (Ed.) (2008). Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis, pp. 129–434, John Wiley & Sons, New York.

3. Kowalski M., Mlostoń G., Obijalska E., Linden A., Heimgartner H. (2016). First application of fluorinated nitrones for the synthesis of fluoroalkylated β -lactams *via the* Kinugasa reaction. *Tetrahedron*, 72: 5305–5313.
4. Racine E., Burchak O. & Py S. (2016). Synthesis of α -Acyloxynitrones and Reactivity towards Samarium Diodide. *Eur. J. Org. Chem.*, 23: 4003–4012.
5. J.J. Tufariello, A. Padwa (Ed.) (1984) *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 2, pp. 83–168, John Wiley & Sons, New York.
6. Villamena F. & Zweier J. (2004). Detection of reactive oxygen and nitrogen species by EPR spin trapping. *Antioxid. Redox Signal.*, 6: 619–629.
7. Rosselin M., Choteau F., Zéamari K., Nash K., Das A., Lauricella R., Lojou E., Tuccio B., Villamena F. & Durand G. (2014). Reactivities of Substituted α -Phenyl-*N-tert*-butyl Nitrones. *J. Org. Chem.*, 79: 6615–6626.
8. Floyd R., Kopke R., Choi C.-H., Foster S., Doblaz S. & Towner R. (2008). Nitrones as therapeutics. *Free Radic. Biol. Med.*, 45:1361–1374.
9. Floyd R., Neto H., Zimmerman G., Hensley K. & Towner R. (2013). Nitrone-based Therapeutics for Neurodegenerative Diseases. Their use alone or in Combination with Lanthionines. *Free Radic. Biol. Med.*, 62: 145–156.
10. Ning X., Temming R., Dommerholt J., Guo J., Ania D., Debets M., Wolfert M., Boons G.-J. & van Delft F.L. (2010). Protein Modification by Strain-Promoted Alkyne–Nitrene Cycloaddition. *Angew. Chem.*, 122: 3065–3068.
11. Merch'an F., Merino P., Rojo I., Trjero T. & Dondoni A. (1996). Enantioselective addition of Grignard reagents to a 2-thiazolyl nitrene. *Tetrahedron: Asymmetry*, 17: 667–670.
12. Murga J., Portolés R., Falomir E., Carda M. & Marco J. (2005). Stereoselective addition of organometallic reagents to a chiral acyclic nitrene derived from L-erythrose. *Tetrahedron: Asymmetry*, 16: 1807–1816.
13. Merino P., Tejero T., Laguna M., Cerrada E., Moreno A. & Lopez J. (2003). An investigation of the Lewis acid mediated 1,3-dipolar cycloaddition between *N*-benzyl-*C*-(2-pyridyl)nitrene and allylic alcohol. Direct entry to isoxazolidinyl *C*-nucleosides. *Org. Biomol. Chem.* 1: 2336–2342.
14. Pfeiffer P. (1916). Lichtchemische Synthese von Indolderivaten. *Annalen*, 411: 72–158.
15. Hutchison J.R., La Mar G.N. & Horrocks W.D. (1969). Dichlorobis [N-methyl- α -(2-pyridyl)nitrene]nickel(II). Synthesis and proton magnetic resonance spectra. *Inorg. Chem.*, 8(1): 126–131.
16. Kluiber R.W. & Horrocks W.D. (1970). Spin Delocalization in Nitrenes and Imines Coordinated to Metal Acetylacetonates. *Inorg. Chim. Acta*, 4(2): 183–186.
17. Sivasubramanian S., Manisankar P., Palaniandavar M. & Arumugam N. (1982). Donor properties of the nitrene function in copper (II) complexes of some 2-hydroxy-1-naphthylnitrenes. *Trans. Met. Chem.*, 7(6): 346–349.
18. Thrumalaikumar M., Sivakolunthu S., Ponnusvamy A., Sivasubramanian S. (1999). Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) bis-chelates and mixed-ligand complexes of α -(2-hydroxyphenyl)-*N*-(2-nitrocyclohexyl)nitrene. *Ind. J. Chem.* 38A: 720–722.

19. Jónsson H.F. & Fiksdahl A. (2019). Studies on gold–nitron systems Dalton Trans. 48: 142–149.
20. Jónsson H.F., Evjen S. & Fiksdahl A. (2017). Gold(I)-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cyclotrimerization of 1,3-Diarylpropargyl Acetals. Org. Lett. 19(9): 2202–2205.
21. Bokach N.A., Krokhin A.A., Nazarov A.A., Kukushkin V.Yu., Haukka M., Fraústo da Silva J.J.R. & Pombeiro A.J.L. (2005). Interplay between Nitrones and (Nitrile)PdII Complexes: Cycloaddition vs. Complexation Followed by Cyclopaladation and Deoxygenation Reactions. Eur. J. Inorg. Chem. 2005(15): 3042–3048.
22. Dickman M.H., Ward J.P., Villamena F.A. & Crist D.R. (1998). Bis(μ -[*N*-(methylthio)phenylmethylene]methanamine *N*-oxide-*O*:*O*)bis[bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato-*O*, 4-dionato-*O*,*O*')]nickel(II)]. ActaCryst. C54: 929–930.
23. Song X., Qian Y., Ben R., Lu X., Zhu H.-L., Chao H. & Zhao J. (2013). Activation of C–H Bonds in Nitrones Leads to Iridium Hydrides with Antitumor Activity J. Med. Chem. 56(16): 6531–6536.
24. Chavarot-Kerlidou M., Rivard M., Chamiot B., Hahn F., Rose-Munch F., Rose E., Py S. & Herson P. (2010). Synthesis and Structural Characterization of Planar Chiral Cr(CO)3-Complexed Aromatic Nitrones – Valuable Substrates for Asymmetric Sml2-Induced Coupling Reactions Eur. J. Org. Chem. 944–958.
25. Melekhova A.A., Smirnov A.S., Novikov A.S., Panikorovskii T.L., Bokach N.A. & Kukushkin V.Yu. (2017). Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloaddition of Ketonitrones to Dialkylcyanamides: A Step toward Sustainable Generation of 2,3Dihydro-1,2,4-oxadiazoles. ACS Omega. 2: 1380–1391
26. Wang X., Zhang J., Zhao X., Wei W. & Zhao J. (2019) Imaging and proteomic study of a clickable iridium complex. Metallomics. 11: 1344–1352.
27. Petkova E.G., Domasevitch K.V., Gorichko M.V., Zub V.Y., Lampeka R.D. (2001). New Coordination Compounds Derived from Nitron Ligands: Copper(II) Complexes with 8-Hydroxyquinoline-2-carbaldehyde and Pyridine-2-carbaldehyde-*N*-methylnitrones. Z. Naturforsch. 56b: 1264–1270.
28. Raspertova I.V., Doroschuk R.O., Khomeiko D.M. & Lampeka R.D. (2017). Synthesis, spectroscopic, structural characterization of Cd(II) and Zn(II) complexes based on the *N*-methyl-*C*-(2-pyridyl)nitron. J. Coord. Chem. 70(16): 2888–2899.
29. Fard M.A., Behnia A. & Puddephatt R.J. (2017). Coordination Chemistry of Mercury(II) with 2-Pyridyl Nitrones: Monomers to Polymers. Dalton Trans. 46: 3579–3587.
30. Ade A., Cerrada E., Contel M., Laguna M., Merino P. & Tejero T. (2004). Organometallic gold(III) and gold(I) complexes as catalysts for the 1,3-dipolar cycloaddition to nitrones: synthesis of novel gold–nitron derivatives. J. Organomet. Chem. 689: 1788–1795.
31. Merino P., Tejero T., Laguna M., Cerrada E., Moreno A. & Lopez J.A. (2003). An investigation of the Lewis acid mediated 1,3-dipolar cycloaddition between *N*-benzyl-*C*-(2-pyridyl)nitron and allylic alcohol. Direct entry to isoxazolidinyl *C*-nucleosides. J. Biomol. Chem. 1: 2336–2342.
32. Merino P., Anoro S., Cerrada E., Laguna M., Moreno A. & Tejero T. (2001). Crystal and Molecular Structures of *N*-benzyl-*C*-(2-pyridyl) nitron and its ZnBr2 Complex. A Study of Their Reactivity. Molecules. 6: 208–220.

33. Villamena F.A., M.H. Dickman & Crist DeL.R. (1998). Nitrones as Ligands in Complexes of Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), and Fe(III) with *N-tert*-Butyl-*r*-(2-pyridyl)nitron and 2,5,5-Trimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide. *Inorg. Chem.* 37: 1446–1453.
34. Villamena F.A. & Crist D.R. (1998). Metal-nitron complexes: spin-trapping and solution characterization. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4055–4062.
35. Zhang Y., Song G., Ma G., Zhao J., Pang Ch.-L. & Li X. (2009). 1,3-Dinitron Pincer Complexes of Palladium and Nickel: Synthesis, Structural Characterizations, and Catalysis. *Organometallics* 28: 3233–3238.
36. Zhang Y., Li X. & Hong S.H. (2010). Ruthenium ONO-Type Pincer Complex: Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* 352: 1779–1783.
37. Petkova E.G., Lampeka R.D., Gorichko M.V., Palamarchuk G., Dyakonenko V.V., Zubatyuk R.I. & Shishkin O.V. (2008). Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Chromium(III) Complexes Based on 6,6'-Bis{[methyl(oxido)imino]methyl}-2,2'-bipyridine. *Z. Naturforsch.* 63b: 841–847.
38. Petkova E.G., Lampeka R.D., Gorichko M.V. & Domasevitch K.V. (2001). Nickel(II) and tridentate 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde-*N*-methylnitron (HL): enantioselective association of octahedral [M(HL)(L)]⁺ moieties driven by strong hydrogen bonding. *Polyhedron* 20: 747–753.
39. Дорошук Р.О., Хоменко Д.М., Овчинніков В.А., Ламека Р.Д. (2007). Синтез та будова координаційних сполук d-металів та ураніл-йону з С-2-пірол-*N*-метилнітроном. *УКЖ* 73(1): 14–21.
40. Дорошук Р.О., Хоменко Д.М., Ламека Р.Д. (2006). Комплексоутворення С-2-фуран-*N*-метилнітрому деякими d-металами та ураніл-йonom. *ДАН України.* 3: 9–16.
41. Mochizuki T., Nogami T. & Ishida T. (2009). Ferromagnetic Superexchange Coupling through a Diamagnetic Iron(II) Ion in a Mixed-Valent Iron(III, II, III) *meso*-Helicate. *Inorg. Chem.* 48(5): 2254–2259.
42. Kahn M.L., Sutter J.-P., Golhen S., P. Guionneau, Ouahab L., Kahn O. & Chasseau D. (2000). Systematic Investigation of the Nature of The Coupling between a Ln(III) Ion (Ln = Ce(III) to Dy(III)) and Its Aminoxyl Radical Ligands. Structural and Magnetic Characteristics of a Series of Ln(organic radical)₂ Compounds and the Related Ln(Nitron)₂ Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 3413–3421.
43. Raspertova I.V., Zhigalko M.V., Shishkin O.V. & Lampeka R.D. Structure of d-metal complexes with methylimino-acetic acid *N*-oxide (2003). *J. Struct. Chem.* 44(6): 1076–1079.
44. Raspertova I., Osetska O., Gubina K. & Lampeka R. (2011). Synthesis and study Co, Mn, Cu, Ni and UO₂-ion coordination complexes with aliphatic dinitrones. *Polyhedron.* 30(13): 2320–2325.

References:

1. Huisgen R. (1963). 1,3-Dipolar Cycloadditions: Past and Future. *Angewandte Chemie*, 2: 565–598.

2. Feuer H. (Ed.) (2008). Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis, pp. 129-434, John Wiley & Sons, New York.
3. Kowalski M., Mlostoń G., Obijalska E., Linden A., Heimgartner H. (2016). First application of fluorinated nitrones for the synthesis of fluoroalkylated β -lactams *via the* Kinugasa reaction. *Tetrahedron*, 72: 5305–5313.
4. Racine E., Burchak O. & Py S. (2016). Synthesis of α -Acyloxynitrones and Reactivity towards Samarium Diiodide. *Eur. J. Org. Chem.*, 23: 4003–4012.
5. J.J. Tufariello, A. Padwa (Ed.) (1984) 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 2, pp. 83–168, John Wiley & Sons, New York.
6. Villamena F. & Zweier J. (2004). Detection of reactive oxygen and nitrogen species by EPR spin trapping. *Antioxid. Redox Signal.*, 6: 619–629.
7. Rosselin M., Choteau F., Zéamari K., Nash K., Das A., Lauricella R., Lojou E., Tuccio B., Villamena F. & Durand G. (2014). Reactivities of Substituted α -Phenyl-*N-tert*-butyl Nitrones. *J. Org. Chem.*, 79: 6615–6626.
8. Floyd R., Kopke R., Choi C.-H., Foster S., Doblas S. & Towner R. (2008). Nitrones as therapeutics. *Free Radic. Biol. Med.*, 45:1361–1374.
9. Floyd R., Neto H., Zimmerman G., Hensley K. & Towner R. (2013). Nitrone-based Therapeutics for Neurodegenerative Diseases. Their use alone or in Combination with Lanthionines. *Free Radic. Biol. Med.*, 62: 145–156.
10. Ning X., Temming R., Dommerholt J., Guo J., Ania D., Debets M., Wolfert M., Boons G.-J. & van Delft F.L. (2010). Protein Modification by Strain-Promoted Alkyne–Nitrone Cycloaddition. *Angew. Chem.*, 122: 3065–3068.
11. Merch'an F., Merino P., Rojo I., Trjero T. & Dondoni A. (1996). Enantioselective addition of Grignard reagents to a 2-thiazolyl nitrone. *Tetrahedron: Asymmetry*, 17: 667–670.
12. Murga J., Portolés R., Falomir E., Carda M. & Marco J. (2005). Stereoselective addition of organometallic reagents to a chiral acyclic nitrone derived from L-erythrose. *Tetrahedron: Asymmetry*, 16: 1807–1816.
13. Merino P., Tejero T., Laguna M., Cerrada E., Moreno A. & Lopez J. (2003). An investigation of the Lewis acid mediated 1,3-dipolar cycloaddition between *N*-benzyl-*C*-(2-pyridyl)nitrone and allylic alcohol. Direct entry to isoxazolidinyl *C*-nucleosides. *Org. Biomol Chem.* 1: 2336–2342.
14. Pfeiffer P. (1916). Lichtchemische Synthese von Indolderivaten. *Annalen*, 411: 72–158.
15. Hutchison J.R., La Mar G.N. & Horrocks W.D. (1969). Dichlorobis[N-methyl- α -(2-pyridyl)nitrone]nikel(II). Synthesis and proton magnetic resonance spectra. *Inorg. Chem.*, 8(1): 126–131.
16. Kluiber R.W. & Horrocks W.D. (1970). Spin Delocalization in Nitrones and Imines Coordinated to Metal Acetylacetonates. *Inorg. Chim. Acta*, 4(2): 183–186.
17. Sivasubramanian S., Manisankar P., Palaniandavar M. & Arumugam N. (1982). Donor properties of the nitrone function in copper (II) complexes of some 2-hydroxy-1-naphthylnitrones. *Trans. Met. Chem.*, 7(6): 346–349.
18. Thrumalaikumar M., Sivakolunthu S., Ponnusamy A., Sivasubramanian S. (1999). Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II) and copper (II)

bis-chelates and mixed-ligand complexes of α -(2-hydroxyphenyl)-N-(2-nitrocyclohexyl)nitronone. *Ind. J. Chem.* 38A: 720–722.

19. Jónsson H.F. & Fiksdahl A. (2019). Studies on gold–nitronone systems *Dalton Trans.* 48: 142–149.

20. Jónsson H.F., Evjen S. & Fiksdahl A. (2017). Gold(I)-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cyclootrimerization of 1,3-Diarylpropargyl Acetals. *Org. Lett.* 19(9): 2202–2205.

21. Bokach N.A., Krokhin A.A., Nazarov A.A., Kukushkin V.Yu., Haukka M., Fraústo da Silva J.J.R. & Pombeiro A.J.L. (2005). Interplay between Nitrones and (Nitrile)PdII Complexes: Cycloaddition vs. Complexation Followed by Cyclopaladation and Deoxygenation Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005(15): 3042–3048.

22. Dickman M.H., Ward J.P., Villamena F.A. & Crist D.R. (1998). Bis(μ -{*N*-[(methylthio)phenylmethylene]methanamine *N*-oxide}-*O*:*O*)bis[bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato-*O*, 4-dionato-*O*,*O'*)nickel(II)]. *Acta Cryst. C* 54: 929–930.

23. Song X., Qian Y., Ben R., Lu X., Zhu H.-L., Chao H. & Zhao J. (2013). Activation of C–H Bonds in Nitrones Leads to Iridium Hydrides with Antitumor Activity *J. Med. Chem.* 56(16): 6531–6536.

24. Chavarot-Kerlidou M., Rivard M., Chamiot B., Hahn F., Rose-Munch F., Rose E., Py S. & Herson P. (2010). Synthesis and Structural Characterization of Planar Chiral Cr(CO)₃-Complexed Aromatic Nitrones – Valuable Substrates for Asymmetric SmI₂-Induced Coupling Reactions *Eur. J. Org. Chem.* 944–958.

25. Melekhova A.A., Smirnov A.S., Novikov A.S., Panikorovskii T.L., Bokach N.A. & Kukushkin V.Yu. (2017). Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloaddition of Ketonitrones to Dialkylcyanamides: A Step toward Sustainable Generation of 2,3Dihydro-1,2,4-oxadiazoles. *ACS Omega.* 2: 1380–1391.

26. Wang X., Zhang J., Zhao X., Wei W. & Zhao J. (2019) Imaging and proteomic study of a clickable iridium complex. *Metallomics.* 11: 1344–1352.

27. Petkova E.G., Domasevitch K.V., Gorichko M.V., Zub V.Y., Lampeka R.D. (2001). New Coordination Compounds Derived from Nitronone Ligands: Copper(II) Complexes with 8-Hydroxyquinoline-2-carbaldehyde and Pyridine-2-carbaldehyde-*N*-methylnitrones. *Z. Naturforsch.* 56b: 1264–1270.

28. Raspertova I.V., Doroschuk R.O., Khomenko D.M. & Lampeka R.D. (2017). Synthesis, spectroscopic, structural characterization of Cd(II) and Zn(II) complexes based on the *N*-methyl-*C*-(2-pyridyl)nitronone. *J. Coord. Chem.* 70(16): 2888–2899.

29. Fard M.A., Behnia A. & Puddephatt R.J. (2017). Coordination Chemistry of Mercury(II) with 2-Pyridylnitrones: Monomers to Polymers. *Dalton Trans.* 46: 3579–3587.

30. Ade A., Cerrada E., Contel M., Laguna M., Merino P. & Tejero T. (2004). Organometallic gold(III) and gold(I) complexes as catalysts for the 1,3-dipolar cycloaddition to nitrones: synthesis of novel gold–nitronone derivatives. *J. Organomet. Chem.* 689: 1788–1795.

31. Merino P., Tejero T., Laguna M., Cerrada E., Moreno A. & Lopez J.A. (2003). An investigation of the Lewis acid mediated 1,3-dipolar cycloaddition between *N*-benzyl-*C*-(2-pyridyl)nitronone and allylic alcohol. Direct entry to isoxazolidinyl *C*-nucleosides. *J. Biomol. Chem.* 1: 2336–2342.

32. Merino P., Anoro S., Cerrada E., Laguna M., Moreno A. & Tejero T. (2001). Crystal and Molecular Structures of *N*-benzyl-*C*-(2-pyridyl) nitron and its ZnBr₂ Complex. A Study of Their Reactivity. *Molecules*. 6: 208–220.
33. Villamena F.A., M.H. Dickman & Crist DeL.R. (1998). Nitrones as Ligands in Complexes of Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), and Fe(III) with *N*-*tert*-Butyl-*r*-(2-pyridyl)nitron and 2,5,5-Trimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide. *Inorg. Chem.* 37: 1446–1453.
34. Villamena F.A. & Crist D.R. (1998). Metal-nitron complexes: spin-trapping and solution characterization. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4055–4062.
35. Zhang Y., Song G., Ma G., Zhao J., Pang Ch.-L. & Li X. (2009). 1,3-Dinitron Pincer Complexes of Palladium and Nickel: Synthesis, Structural Characterizations, and Catalysis. *Organometallics* 28: 3233–3238.
36. Zhang Y., Li X. & Hong S.H. (2010). Ruthenium ONO-Type Pincer Complex: Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* 352: 1779–1783.
37. Petkova E.G., Lampeka R.D., Gorichko M.V., Palamarchuk G., Dyakonenko V.V., Zubatyuk R.I. & Shishkin O.V. (2008). Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Chromium(III) Complexes Based on 6,6'-Bis{[methyl(oxido)imino]methyl}-2,2'-bipyridine. *Z. Naturforsch.* 63b: 841–847.
38. Petkova E.G., Lampeka R.D., Gorichko M.V. & Domasevitch K.V. (2001). Nickel(II) and tridentate 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde-*N*-methylnitron (HL): enantioselective association of octahedral [M(HL)(L)]⁺ moieties driven by strong hydrogen bonding. *Polyhedron* 20: 747–753.
39. Doroshchuk R.O., Khomenko D.M., Ovchynnikov V.A., Lampeka R.D. (2007). Synteza ta budova koordynatsiinykh spoluk d-metaliv ta uranil-yonu z S-2-pirol-*N*-metylnitronom. *UKZh* 73(1): 14–21.
40. Doroshchuk R.O., Khomenko D.M., Lampeka R.D. (2006). Kompleksoutvorennia S-2-furan-*N*-metylnitronu deiakymy d-metalamy ta uranil-yonom. *DAN Ukrainy*. 3: 9-16. Mochizuki T., Nogami T. & Ishida T. (2009). Ferromagnetic Superexchange Coupling through a Diamagnetic Iron(II) Ion in a Mixed-Valent Iron(III, II, III) *meso*-Helicate. *Inorg. Chem.* 48(5): 2254–2259.
41. Kahn M.L., Sutter J.-P., Golhen S., P. Guionneau, Ouahab L., Kahn O. & Chasseau D. (2000). Systematic Investigation of the Nature of The Coupling between a Ln(III) Ion (Ln = Ce(III) to Dy(III)) and Its Aminoxyl Radical Ligands. Structural and Magnetic Characteristics of a Series of Ln(organic radical)₂ Compounds and the Related Ln(Nitron)₂ Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 3413–3421.
42. Raspertova I.V., Zhigalko M.V., Shishkin O.V. & Lampeka R.D. Structure of d-metal complexes with methylimino-acetic acid *N*-oxide (2003). *J. Struct. Chem.* 44(6): 1076–1079.
43. Raspertova I., Osetska O., Gubina K. & Lampeka R. (2011). Synthesis and study Co, Mn, Cu, Ni and UO₂-ion coordination complexes with aliphatic dinitrones. *Polyhedron*. 30(13): 2320–2325.