

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ, АНИОН-РАДИКАЛЫ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-{[БИС(4-АМИНОФЕНИЛ)]АМИНОМЕТИЛ}-9Н- ТИОКСАНТЕН-9-ОНА, 2-{[БИС(4-НИТРОФЕНИЛ)] АМИНОМЕТИЛ}-9Н-ТИОКСАНТЕН-9-ОНА И ИХ СУЛЬФОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Д.С. Одинцов

Научный руководитель – д.х.н. Л.А. Шундрин

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, odintsov@nioch.nsc.ru

В последние 15 лет очень большое внимание уделяется развитию технологий энергонезависимых электронных запоминающих устройств «сэндвичего» типа на основе органических полимеров. Основная проблема создания таких устройств заключается в поиске оптимальных электроактивных полимерных структур с пendantsкими группами разного строения, электрохимические свойства которых определяют низкий вольтаж ON/OFF переключений устройств энергонезависимой памяти. Пendantsкие группы должны обладать обратимостью по отношению к переносу электрона и термостабильностью.

Были синтезированы 2-{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9Н-тиоксантен-9-он, 2-{[бис(4-нитрофенил)]аминометил}-9Н-тиоксантен-9-он, соответствующие сульфоновые производные (рис. 1), и изучено их электрохимическое восстановление (ЭХВ) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ДМФА и MeCN. Структуры соединений содержат два фрагмента: тиоксантеноновый и динитродифениламинный (**1a,b**) или тиоксантеноновый и диаминодифениламинный (**2a,b**), причем в случае **1a,b** каждый из фрагментов способен к обратимому одноэлектронному ЭХВ.

Методом ЦВА показано, что ЭХВ обоих фрагментов соединений **1a,b** происходит независимо из-за наличия метиленовой линкерной группы, соединяющей фрагменты, которая препятствует обмену  $\pi$ -электронами между

фрагментами. Для соединений **2a, 2b** 9Н-тиоксантен-9-оновая и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидная группы определяют потенциалы их ЭХВ, которые равны соответственно  $-1,63$ ,  $-1,05$  (В) отн. н.к.э. в ДМФА, а первая волна восстановления одноэлектронна и обратима. Потенциалы ЭХВ **2a, 2b** близки к соответствующим потенциалам исходных 9Н-тиоксантен-9-онов [1] и не зависят от наличия диаминодифениламинового фрагмента.

Стационарным электролизом при потенциалах восстановительных пиков в сочетании с ЭПР-спектроскопией получены и интерпретированы спектры ЭПР анион-радикалов (АР) соединений **1a, 1b, 2a, 2b**. Показано, при ЭХВ **2a,b** на потенциале первого пика наблюдаются спектры ЭПР парамагнитных частиц, соответствующие АР **2a,b** с полной локализацией неспаренного электрона на 9Н-тиоксантен-9-оновом и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидном фрагментах соответственно.

Методом ЭПР и квантовохимическими расчетами на уровне (U)B3LYP/6p31+G\* показано, что в АР соединений **1a,b** системы  $\pi$ -электронов способных к обратимому одноэлектронному восстановлению фрагментов работают «независимо» в отношении одноэлектронного переноса.

Методом термогравиметрического (ТГ) анализа соединений **1a, 1b** показана высокая термическая устойчивость 9Н-тиоксантен-9-оновой и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидной групп, в том

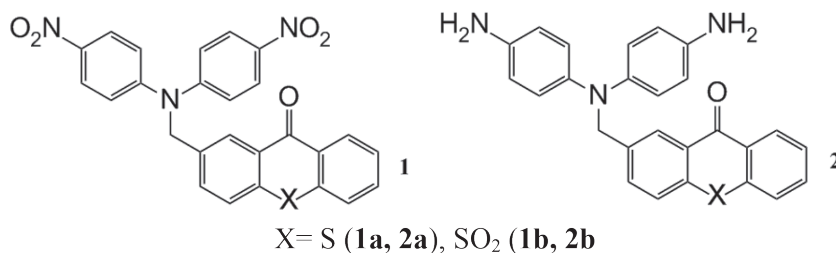


Рис. 1. Структуры синтезированных соединений

числе и в окислительных условиях. Заметная потеря массы наблюдалась лишь при нагревании выше 270 °С.

Соединения **2a**, **2b** представляют собой электрохимически активные мономеры для последующего синтеза электроактивных полии-

мидов, применяемых в запоминающих энерго-независимых устройствах памяти резистивного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 18-03-00596-а).

### Список литературы

1. *Vasilieva N.V., Irtegovva I.G., Loskutov V.A., Shundrin L.A. // Mendeleev Communications, 2013. – V.23. – P.334.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛОВ <sup>1</sup>H И <sup>13</sup>C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЕЙ

С.Ю. Паньшина<sup>1</sup>, В.Р. Куцербаяева<sup>2</sup>

Научный руководитель – к.х.н., профессор А.Н. Пестряков<sup>1</sup>; д.х.н. профессор А.А. Бакибаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, janim\_svetatusik@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, bakibaev@mail.ru

В настоящее время среди N-метилпроизводных гликолурилов в клинической практике используются препараты нейротропного действия (мебикар, альбикар) [1, 2]. Их структурные N-метильные гомологи не имеют собственную специфическую биологическую активность, но они могут выступать в качестве примесей и быть продуктами метаболизма вышеуказанных препаратов, что делает их привлекательными для структурного изучения и возможности идентификации.

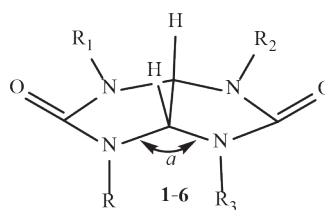
Спектроскопия ЯМР успешно применяется для установления структуры и определения состава метаболитов [3] и в качестве инструмента для идентификации и установления механизма действия биологически активных соединений [4].

В данной работе нами изучены спектральные характеристики методом ЯМР метилгликолурилов **2–6** (далее в тексте МеГУ) в сравнении с их родоначальником гликолурилом **1** (далее в тексте ГУ) (схема 1). ГУ **1** и вещества МеГУ **2–6** синтезированы методами, описанными в работе [5].

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР для **1–6** записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соответственно в растворе DMSO-d<sub>6</sub>.

**Обсуждение результатов.** Методы ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C высоко информативны для идентификации МеГУ **2–6**. Так, мы установили, что, наличие СН<sub>3</sub>-групп в МеГУ **2–6** в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H приводит к экранированию СН-протонов и дезэкранированию NH-протонов относительно ГУ **1**. Аналогичный антибатный эффект обнаружен в химических сдвигах в спектрах <sup>13</sup>C МеГУ **2–6**, где наблюдается общее дезэкранирование СН-углеродов и выраженный сильнополюсный сдвиг С=О групп сравнительно с соединением **1** (табл. 1).

В спектрах ЯМР наиболее чувствительны в МеГУ **2–6** к изменениям в структуре гликолурильного каркаса фрагменты СН–СН (табл. 1), где диапазон экранирования для сигналов <sup>1</sup>H составляет 0,18 м.д., а для сигналов <sup>13</sup>C наблюдается диапазон экранирования 3,97 м.д. и дезэкранирования 12,07 м.д. Симметричные МеГУ **3**, **4** и **6** закономерно дают синглетные пики СН-про-



1. R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H;
2. R=Me, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H;
3. R=R<sub>2</sub>=Me, R<sub>1</sub> R<sub>3</sub>=H;
4. R=R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>=H;
5. R=R<sub>3</sub>=Me, R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>=H;
6. R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=Me.

Схема 1. Гликолурил **1** и его метилпроизводные **2–6**